DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA FABRICAÇÃO DE PONTAS DE OURO E PRATA PARA STM

Palavras-Chave: microscopia de varredura de tunelamento, Microscopia de ponta de prova

Autores(as):

FERNANDA FRAGA FRANÇA NASCIMENTO, IFGW – UNICAMP

WESLEY KARDEX CORDEIRO DE OLIVEIRA, IFGW – UNICAMP

RAUL RAMOS, IFGW – UNICAMP

Prof. Dr. LUIZ FERNANDO ZAGONEL (orientador), IFGW - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A Microscopia de Tunelamento por Varredura (STM) é uma técnica com resolução subnanométrica amplamente utilizada na caracterização de superfícies de materiais condutores e semicondutores. Diferentemente dos microscópios ópticos, que utilizam fótons, o STM baseia-se no tunelamento quântico de elétrons entre uma ponta metálica e a amostra, possibilitando a obtenção de imagens com alta resolução espacial. A qualidade dessas imagens depende de diversos fatores, incluindo as condições ambientais e, principalmente, as propriedades da ponta utilizada, como composição química, geometria e raio do ápice [1].

Diversas técnicas são empregadas na fabricação de pontas para STM. Métodos como a esfoliação mecânica são simples, mas pouco reprodutíveis. Já a microscopia de campo-íon (FIM) permite a obtenção de pontas atômicas, porém exige equipamentos sofisticados e apresenta alto custo. A corrosão eletroquímica, por sua vez, alia simplicidade a boa reprodutibilidade, sendo amplamente utilizada em laboratórios para a produção de pontas de tungstênio (W) [2,3]. No entanto, por ser um procedimento realizado fora da câmara de vácuo (*ex situ*), está sujeito à formação de impurezas e óxidos na superfície da ponta, o que pode comprometer a estabilidade da corrente de tunelamento e, consequentemente, a resolução das imagens obtidas [4,5].

Técnicas de limpeza e afilamento, como o *self-sputtering* com gás nobre, têm sido empregadas para restaurar a qualidade das pontas. Nesse método, uma alta tensão aplicada em ambiente de vácuo promove a ionização do gás, cujos íons bombardeiam a superfície da ponta, removendo contaminantes de forma controlada. O processo é monitorado por meio da variação da tensão e corrente aplicadas, sendo interrompido quando a queda abrupta da tensão indica que o raio do ápice atingiu a escala de poucos nanômetros [4,5].

Apesar do amplo uso do tungstênio, suas propriedades ópticas — particularmente o alto valor da parte imaginária da função dielétrica (ε_i) — limitam sua aplicação em técnicas optoeletrônicas, como emissão de luz induzida por tunelamento (STM-LE) e espectroscopia Raman aprimorada por ponta (TERS). Nessas aplicações, é desejável que a ponta possua baixa perda óptica, o que torna o ouro (Au) uma escolha mais adequada devido à sua menor ε_i e melhor acoplamento com campos ópticos [2,6–8].

Neste trabalho, buscamos desenvolver e otimizar um método reprodutível de fabricação de pontas de ouro para STM, com foco em sua aplicação em experimentos de STM-LE. São explorados

diferentes parâmetros da corrosão eletroquímica, incluindo frequência, composição da solução e profundidade de imersão, visando a produção de pontas com boa estabilidade elétrica, geometria adequada e desempenho óptico superior.

METODOLOGIA:

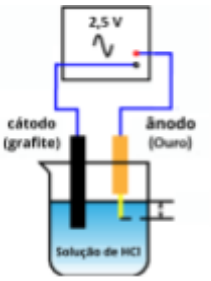

Figura 1: Aparato para prepação de pontas de Au. Adaptado de [1]

Foi realizada uma revisão bibliográfica, a fim de se encontrar a melhor forma de se realizar a preparação das pontas para esse projeto. Essa revisão foi guiada pelo orientador e com o suporte de colaboradores experientes em STM. Foi buscada uma técnica de preparação que resulte em um perfil de erosão adequado para operação do STM em UHV e que também possa ser facilmente implementada no dispositivo de produção de pontas disponível no laboratório. Foi selecionado um método que utiliza um bastão de grafite como cátodo, 0,5 mm do fio de ouro é imerso na solução de HCl 20%. Aplica-se uma onda quadrada de 0 – 2,5 V e 60 Hz. A fim de melhorar a ponta produzida, alguns parâmetros como frequência e profundidade de imersão da ponta foram alterados. É importante determinar o critério para parar a reação o mais rápido possível quando a ponta está pronta, pois ela continua sendo eletro erodida, o que aumenta o tamanho do ápice da ponta.

Além da solução de HCl 20%, a produção da ponta foi testada com HCl 37% e etanol na proporção de 1:1 e HCl 37% na proporção de 1:1. Utilizando a solução de HCl 20% e imersão, foram testadas frequências 50 Hz, 60 Hz, 100 Hz e 200 Hz. Para a frequência de 60 Hz e solução de HCl 20%, as pontas foram imersas 0,5 mm e 1mm. Para cada variação dos parâmetros de corrosão, o tempo e o valor medido de voltagem quando a ponta fica pronta são significativamente diferentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A definição do critério de parada ideal depende da identificação prévia do método de corrosão mais eficiente. As pontas produzidas serão caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testadas no STM, a fim de se determinar a abordagem mais adequada para sua fabricação.

Durante as etapas iniciais do projeto, observou-se que o ácido utilizado no processo é altamente corrosivo, causando oxidação no suporte responsável pela fixação dos eletrodos, além de comprometer parte do primeiro circuito empregado. Isso resultou em falhas de contato entre os componentes eletrônicos, exigindo substituições frequentes e impactando a continuidade dos experimentos. Como solução, o circuito inicial foi substituído por outro mais resistente, e o sistema de corrosão das pontas passou a ser acondicionado em uma caixa de proteção. Com essa modificação, apenas os cabos conectados aos cátodos permanecem expostos à corrosão. No entanto, como esses cabos são facilmente substituíveis, essa degradação localizada deixou de representar um entrave significativo para o andamento do experimento.

Com os desafios estruturais e operacionais solucionados, foi possível iniciar a investigação dos parâmetros de fabricação que influenciam diretamente na morfologia das pontas. Um dos fatores analisados foi a frequência aplicada durante o processo de corrosão. Ao variar a frequência de fabricação, observou-se que as pontas produzidas com menor frequência são mais curtas, o que limita a captação da luz emitida pela amostra durante o processo de STM-LE, dificultando seu direcionamento ao espelho parabólico responsável por conduzi-la à fibra óptica e, posteriormente, ao espectrômetro. Por outro lado, frequências mais altas resultam em pontas mais longas, o que favorece a coleta da luz emitida, otimizando o acoplamento óptico com o espelho parabólico. Na figura 2b, observa-se um “ombro”, decorrente de vibrações mecânicas externas durante a corrosão, porém ainda apresenta um bom perfil. Assim , esse fator não influencia a obtenção de imagens de STM.

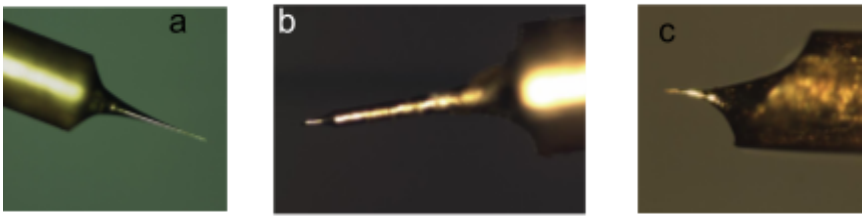

Figura 2: Pontas de ouro produzidas em solução de HCl 20%, submergidas 1 mm e (a) 200 Hz (b) 100 Hz (c) 60 Hz.

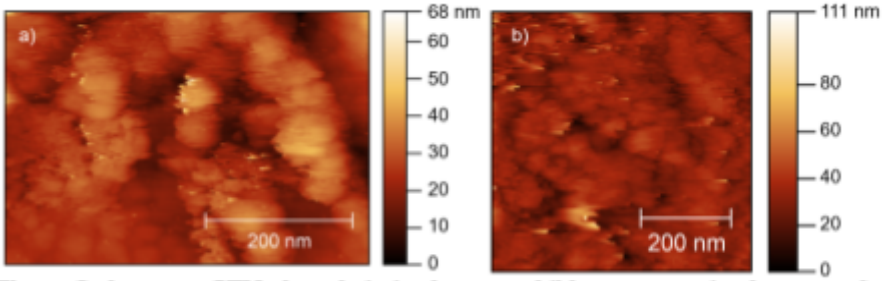

Figura 3: Imagens STM do substrato de ouro obtidas com ponta de ouro. a) Superfície com maior rugosidade e variações topográficas acentuadas. b) Superfície relativamente mais homogênea. As imagens foram adquiridas com alta tensão (2 V) e baixa corrente de tunelamento (350 pA).

Imagens STM de um substrato de ouro foram adquiridas utilizando pontas de ouro, empregando uma tensão de 2 V e uma corrente de tunelamento de 350 pA. Esses parâmetros foram utilizados com o objetivo de minimizar a interação mecânica entre a ponta e a amostra, preservando a integridade de ambos. Essa configuração permitiu a obtenção de imagens topográficas com maior fidelidade, conforme ilustrado na Figura 3, que exibe a morfologia granular característica do ouro. A Figura 3a destaca regiões de maior rugosidade, enquanto a Figura 3b mostra uma superfície mais uniforme, possivelmente refletindo variações no crescimento ou no tratamento térmico do material. Para fins comparativos, também foi adquirida uma imagem do mesmo substrato utilizando uma ponta de tungstênio (Figura 4), sob tensão de 2 V e corrente de 1 nA. Essa imagem apresentou resolução superior, evidenciando maior definição e menor distorção, o que reforça a necessidade de otimizar os métodos de fabricação das pontas de ouro para alcançar resultados semelhantes.

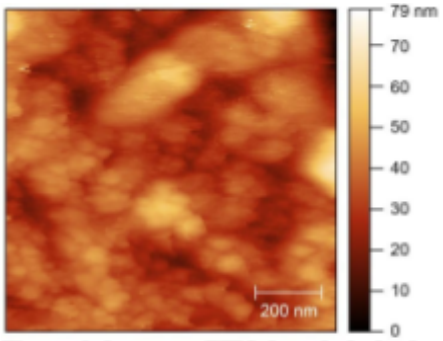

Figura 4: Imagens STM do substrato de ouro obtidas com ponta de tungstênio

Para a ponta feita com a solução HCl 20 %, a Figura 5a mostra uma imagem STM adquirida com tensão de 2 V e corrente de tunelamento de 300 pA para uma amostra de *quantum dots* (QDs) de CdSe/ZnCdS, em uma área de 100 nm^2. Observa-se uma morfologia granular com domínios de diferentes tamanhos e rugosidade superficial de até 7 nm. Na Figura 5b, a mesma amostra foi analisada com parâmetros ligeiramente diferentes - 2 V e 230 pA, em uma área reduzida de 50 nm^2 - permitindo maior resolução e evidenciando uma superfície mais homogênea, com variações topográficas ligeiramente menores, da ordem de 6 nm. A altura dos nanocristais em relação ao substrato (~5 nm) é compatível com o tamanho nominal dos QDs de CdSe/ZnCdS, validando o processo de deposição. Como esperado, a largura lateral observada é superestimada devido ao raio finito da ponta, mas a altura permanece uma medida confiável da espessura da camada depositada.

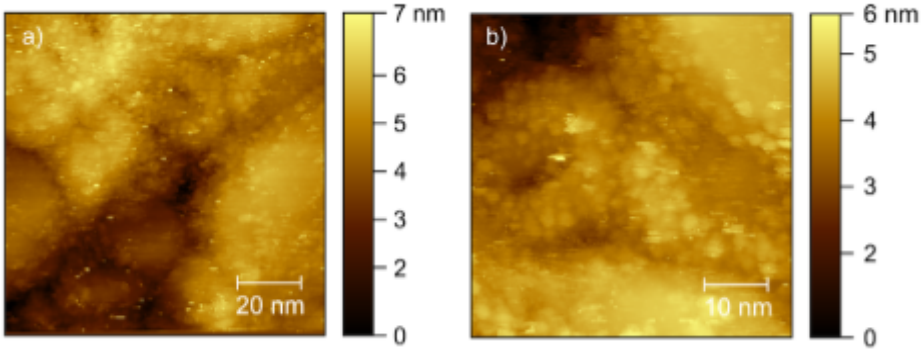

Figura 5: Imagens de STM de uma amostra de nanopartículas de CdSe/ZnCdSW obtida com ponta de ouro e aduiridas com (a) com tensão de 2 V e corrente e tunelamento de 300 pA (b) 2 V e 230 pA, em uma área reduzida de 50 x 50 nm^2.

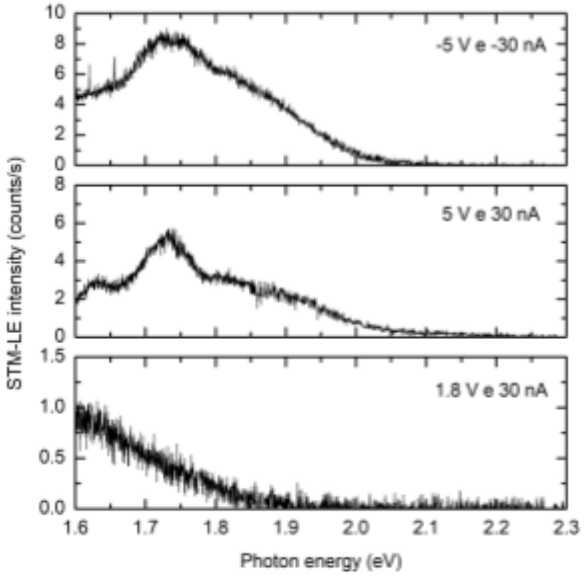

Figura 6: Espectros de STM-LE obtidos com uma ponta de ouro sobre um substrato de ouro, sob diferentes condições de polarização e corrente de tunelamento.

Além disso, com o espelho parabólico acoplado, foi possível detectar o sinal STM-LE, inicialmente por meio de um fotomultiplicador (PMT) e, posteriormente, com um espectrômetro óptico acoplado a um detector CCD. A Figura 6 apresenta espectros de luminescência obtidos sob diferentes condições experimentais. Observa-se um pico de emissão em torno de 1,75 eV, associado à excitação de plasmons superficiais no substrato de ouro. A intensidade dessa emissão mostrou-se dependente da polaridade e da magnitude da tensão aplicada, sendo mais intensa com maior tensão absoluta, compatível com estudos anteriores sobre emissão plasmônica em STM.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho, investigamos a influência dos parâmetros de fabricação nas características morfológicas de pontas metálicas utilizadas em medidas de STM e STM-LE. Observamos que a frequência aplicada durante a eletroquímica afeta diretamente o comprimento e a simetria das pontas. Pontas mais longas, obtidas com frequências maiores, demonstraram maior eficiência na coleta de luz emitida pela amostra, favorecendo o acoplamento óptico ao espelho parabólico e, consequentemente, ao sistema de detecção.

As imagens STM adquiridas com pontas de ouro apresentaram resolução satisfatória para amostras de substrato de ouro metálico e nanocristais de CdSe/ZnCdS, com identificação clara de domínios morfológicos e nanopartículas com altura em torno de 5 nm. Destacamos a importância da análise da altura (em detrimento da largura) para a caracterização dos quantum dots, devido ao efeito de convolução da ponta.

Por fim, a detecção de luminescência via STM-LE, com pico de emissão em ~1,75 eV, confirma a viabilidade do sistema para estudos ópticos de materiais em escala nanométrica. Os resultados obtidos reforçam a relevância da otimização das pontas metálicas não apenas para a obtenção de imagens de alta qualidade, mas também para maximizar a eficiência na coleta e análise da emissão óptica em sistemas acoplados a STM.

BIBLIOGRAFIA

[1] Zhang, Jiawei et al. *Systematic electrochemical etching of various metal tips for tunneling spectroscopy and scanning probe microscopy*. Rev. Sci. Instrum., 2021.

[2] Ren, Bin et al. *Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching*. Rev. Sci. Instrum., 2004.

[3] Liu, Anwei et al. *An improved control technique for the electrochemical fabrication of scanning tunneling microscopy microtips*. Rev. Sci. Instrum., 1997.

[4] Ernst, S. et al. *Tip preparation for usage in an ultra-low temperature UHV scanning tunneling microscope*. Sci. Technol. Adv. Mater., 2007.

[5] Yu, ZQ et al. *Reproducible tip fabrication and cleaning for UHV STM*. Ultramicroscopy, 2008.

[6] Boyle, MG et al. *Safe fabrication of sharp gold tips for light emission in scanning tunnelling microscopy*. Ultramicroscopy, 2008.

[7] Huh, Tae Won et al. *Efficient fabrication of gold tips by electrochemical etching for tip-enhanced Raman spectroscopy*. Int. J. Precis. Eng. Manuf., 2017.

[8] Zhang, C. et al. *Fabrication of silver tips for scanning tunneling microscope induced luminescence*. Rev. Sci. Instrum., 2011.