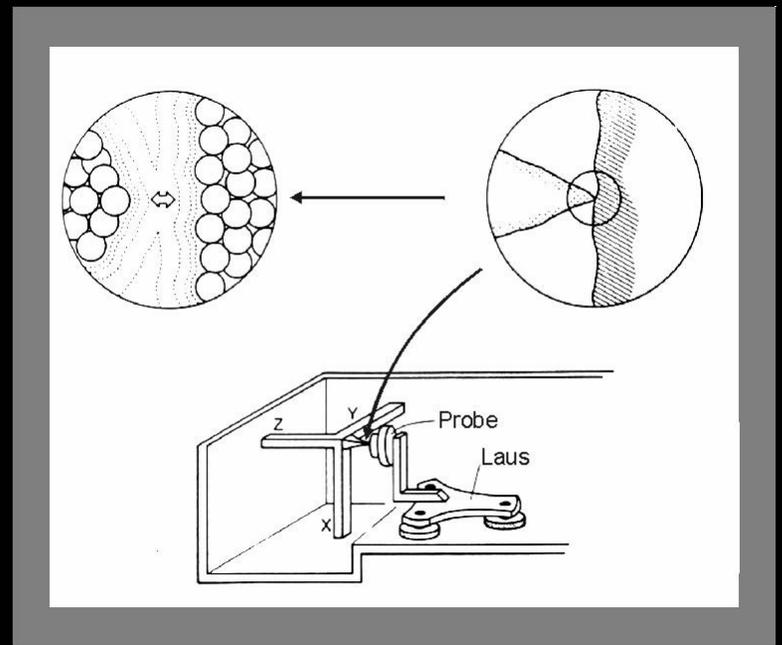
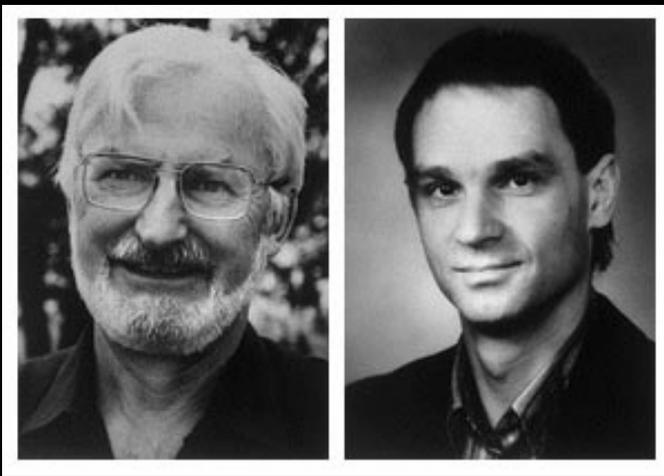


**Microscopia de Tunelamento,
Força Atômica e Técnicas
Relacionadas**



Histórico

1981 - Primeira imagem de STM por Binnig e Rohrer

1986 - Prêmio Nobel para Binnig, Rohrer e Ruska

1986 - Desenvolvimento do AFM e NSOM

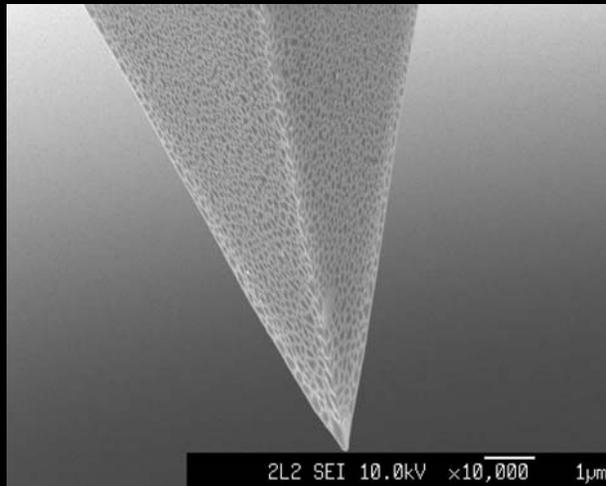
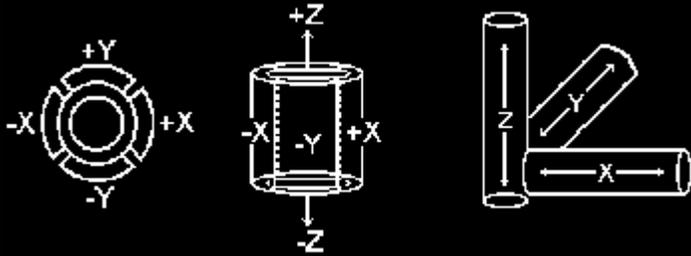
1988 - Primeiro instrumento comercial

1990/ 2004 - Desenvolvimento de técnicas combinadas/relacionadas e aplicações

Características

- Magnitudes acima de 10^{10} X
- Alta resolução 3D
- Operação em vácuo, ar ou líquido
- Possibilidade de combinação com microscópios ópticos e eletrônicos
- Controle de processos *in-situ*

Nanoposicionamento por cerâmicas piezoelétricas

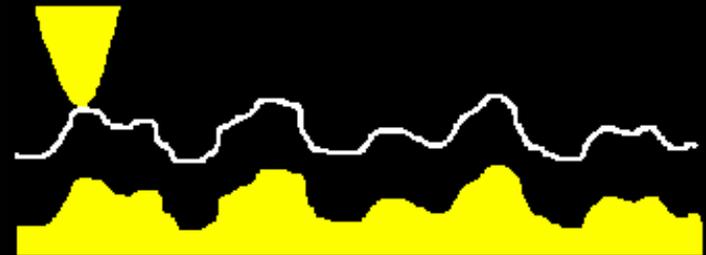


Modos de varredura

Altura constante



Força constante



Interações sonda-superfície

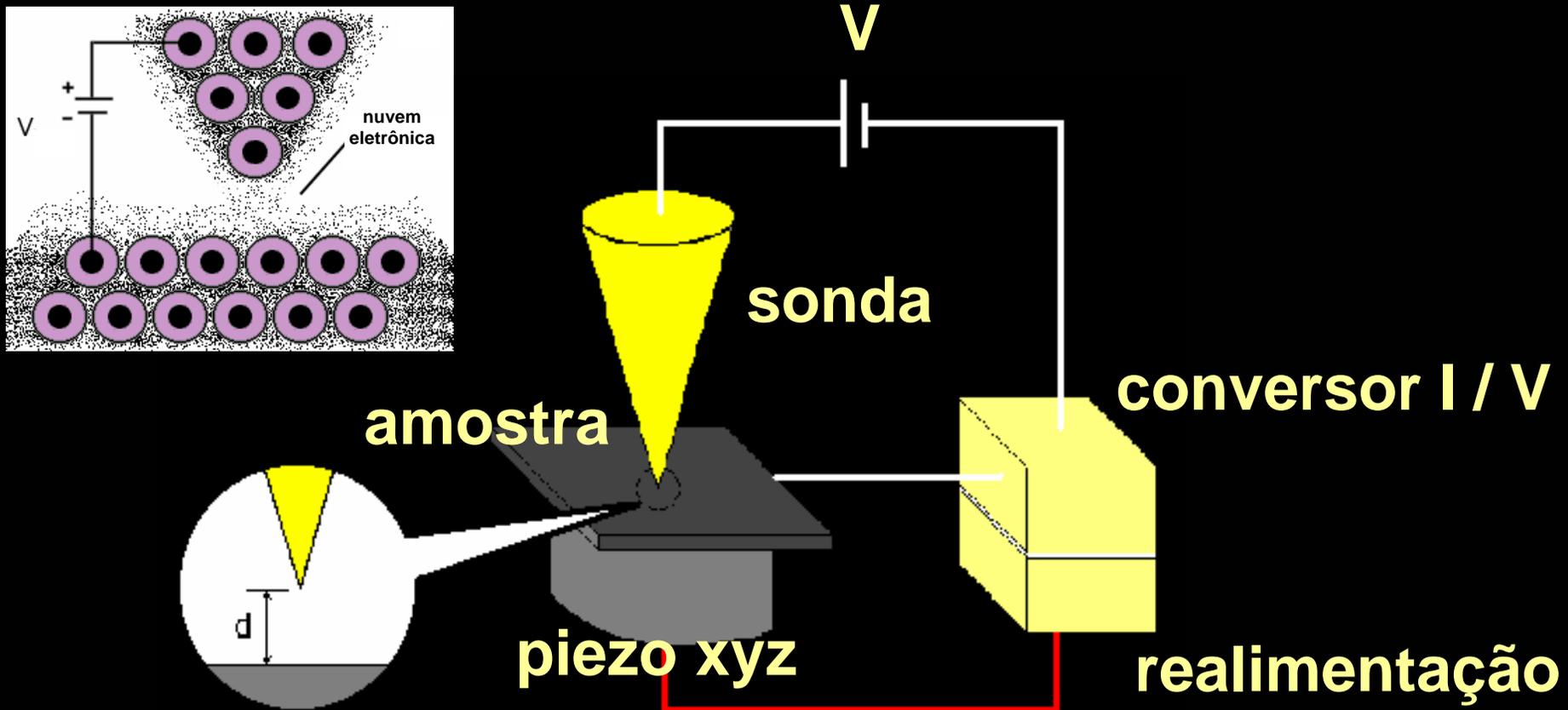
- **Corrente de tunelamento**
- **Forças**
 - **Coulombianas**
 - **van der Waals**
 - **Fricção**
- **Campos elétricos e magnéticos**
- **Temperatura**
- **Luz**

SPM - Microscopia de Varredura por Sonda

- **STM** - Microscopia de Tunelamento
- **SFM** - Microscopia de Varredura de Força
 - **AFM** - Microscopia de Força Atômica
 - ◆ **Modo Contato**
 - Topografia
 - Força Lateral
 - ◆ **Modo Não Contato**
 - ◆ **Modo Contato Intermitente**
 - ◆ **Modo Contato Próximo**
 - **EFM** - Microscopia de Força Elétrica
 - **SEPM**-Microscopia de Varredura de Potencial Eletrostático
 - **MFM** - Microscopia de Força Magnética
 - **SThM** - Microscopia de Varredura Térmica
- **NSOM** - Microscopia Óptica de Campo Próximo

Microscopia de Tunelamento

➤ Corrente de tunelamento entre uma sonda metálica e uma superfície:



Microscopia de Tunelamento

- **Sondas metálicas: fios de 0,01” de diâmetro de tungstênio, platina ou ligas. Podem se afiadas por:**

- **Clivagem: formação de múltiplas farpas pontiagudas, ideal para resolução atômica**

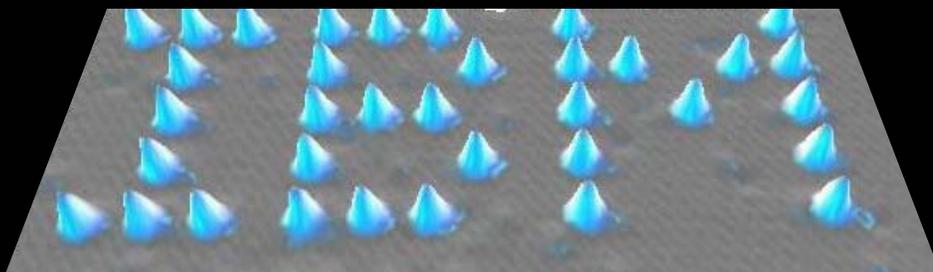


- **Desgaste eletroquímico: geometria da ordem de 5:1**
raio da sonda: aproximadamente 25 Angstroms

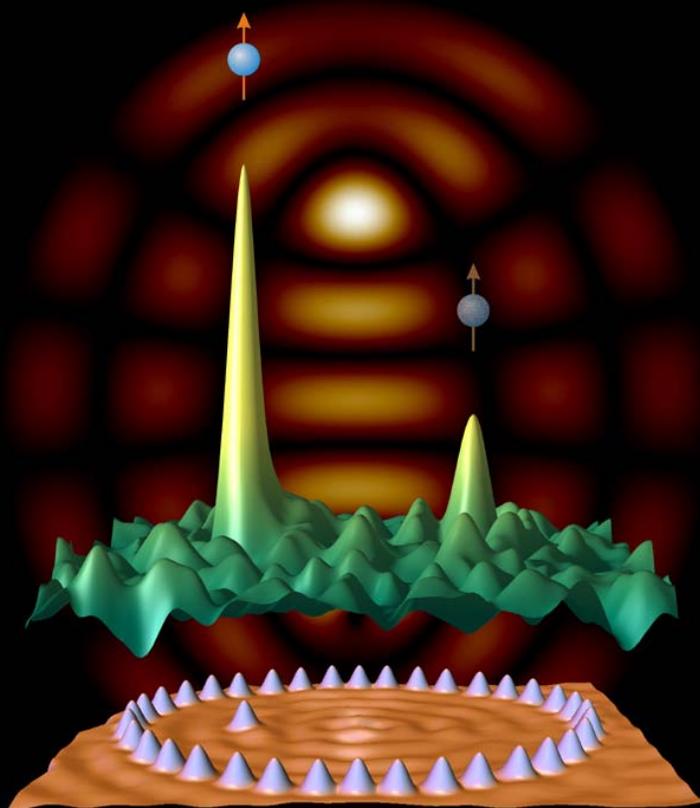


Microscopia de Tunelamento

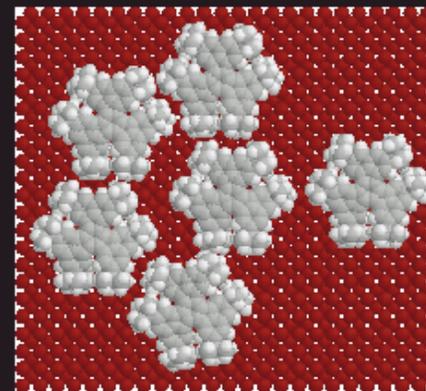
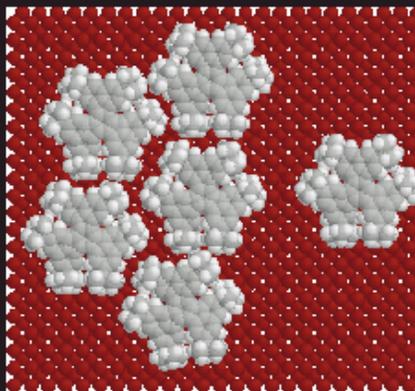
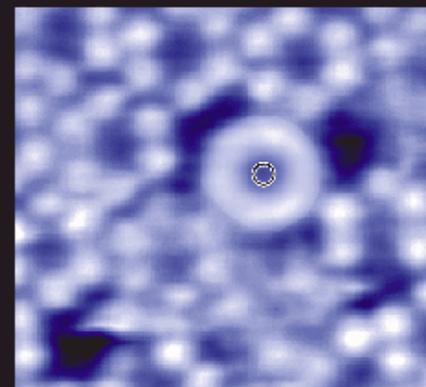
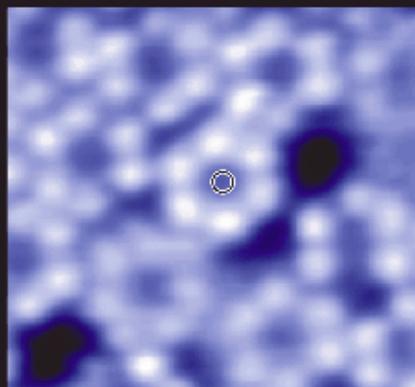
- **Amostras: condutoras ou semicondutoras, rígidas**
- **Artefatos: interações secundárias, diferentes resistividades na superfície são interpretadas como variações topográficas**



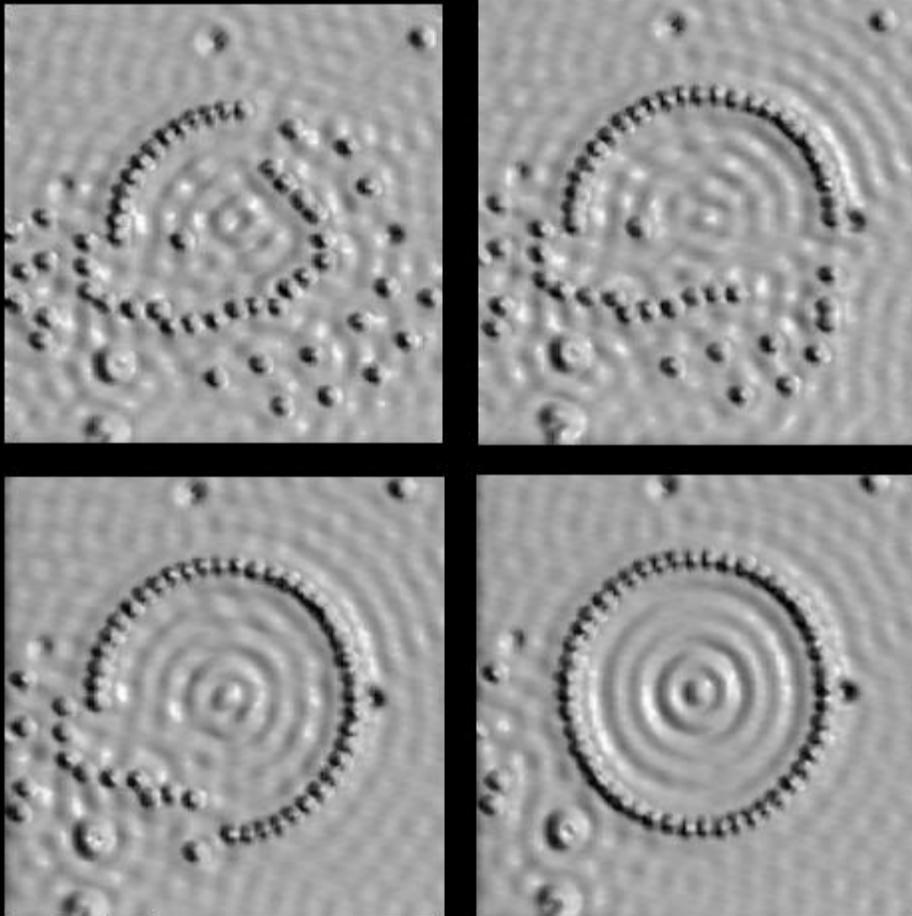
Nanolitografia com átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel (1988)



Miragem quântica em uma elipse com 36 átomos de cobalto

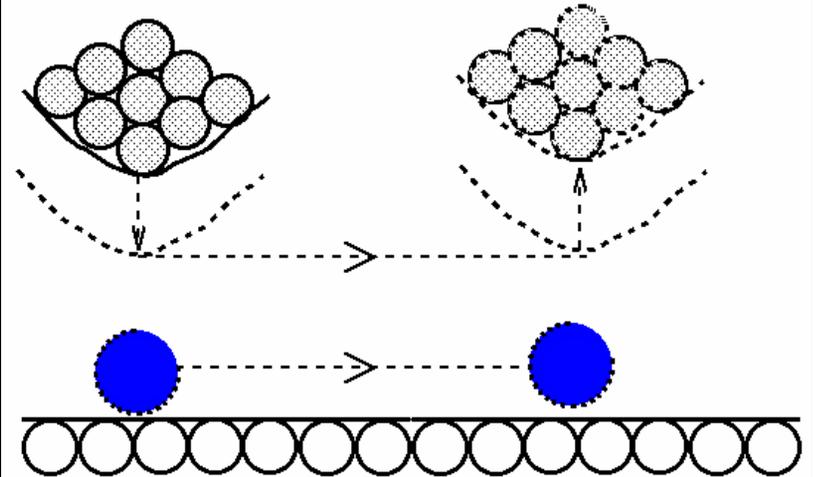


Engrenagens moleculares



Positioning Atoms with an STM

D.M. Eigler & E.K. Schweizer Nature 344 524 (1990)

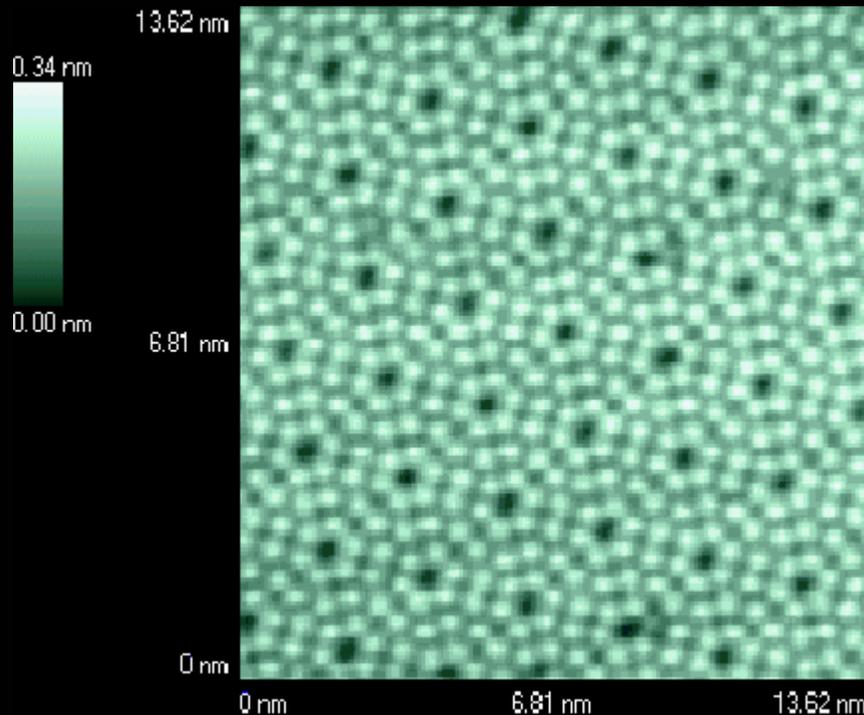


The STM tip is brought down near the atom, until the attraction is enough to hold it as the atom is dragged across the surface to a new position.

Átomos de ferro sobre cobre

Microscopia de Tunelamento Modo Corrente Constante

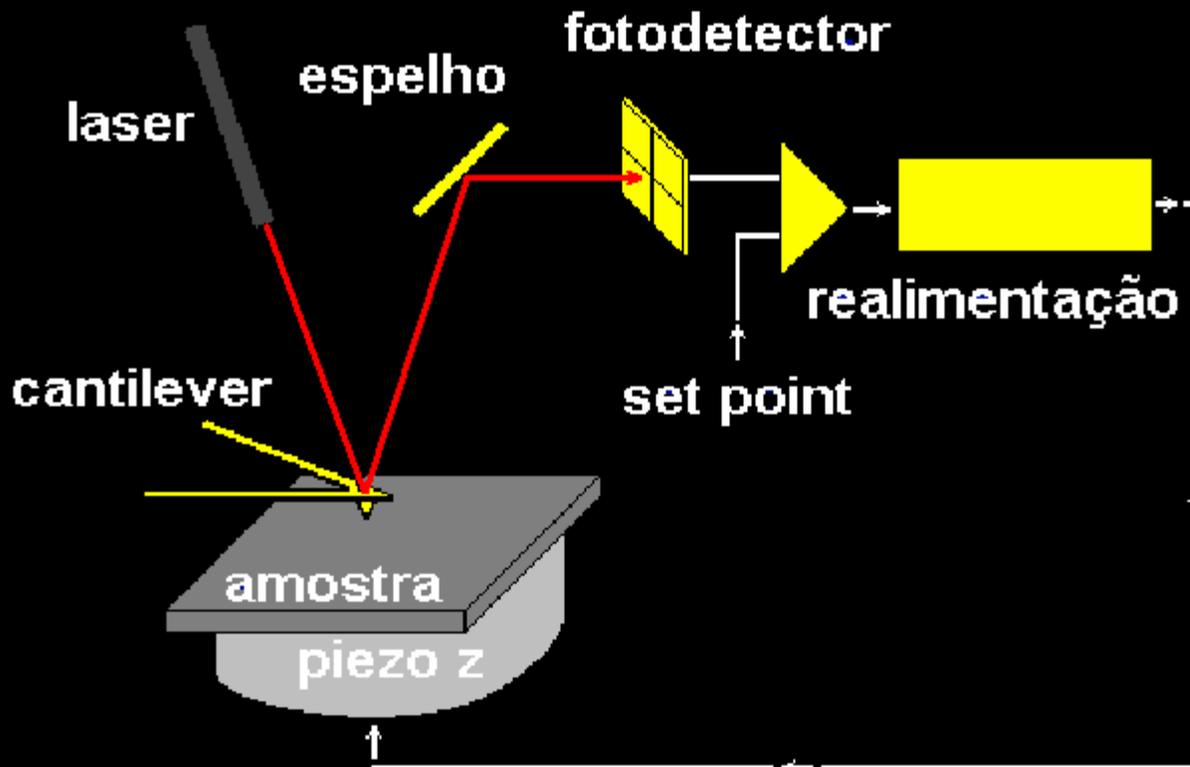
Si - UHV



Version	v4.00
Date/Time	01/05/93 11:09:04
Description	
Data Offset	2112
Stage Type	Discoverer STM Probe Holder
Probe Type	STM
Experiment Type	Plane Image
Data Type	Height
Calibration Type	Calibration Off
Z Gain	High
Image Size	14 nm x 14 nm
Image Resolution	200 x 200 pixels
Data Range	0, 18
Scan Rate	2000 Å/s
Scan Direction	Forward
Rotation	0 degrees
PID Settings	0.300 0.050 0.000
Tunneling Current	1.3 nA
Sample Bias	-2.21 mV

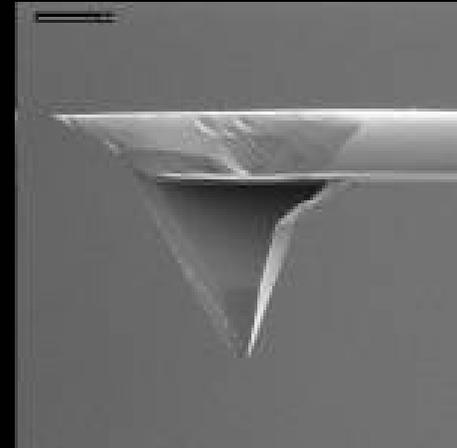
Microscopia de Força Atômica de Contato

- Uma sonda, em contato físico, percorre a superfície de uma amostra.



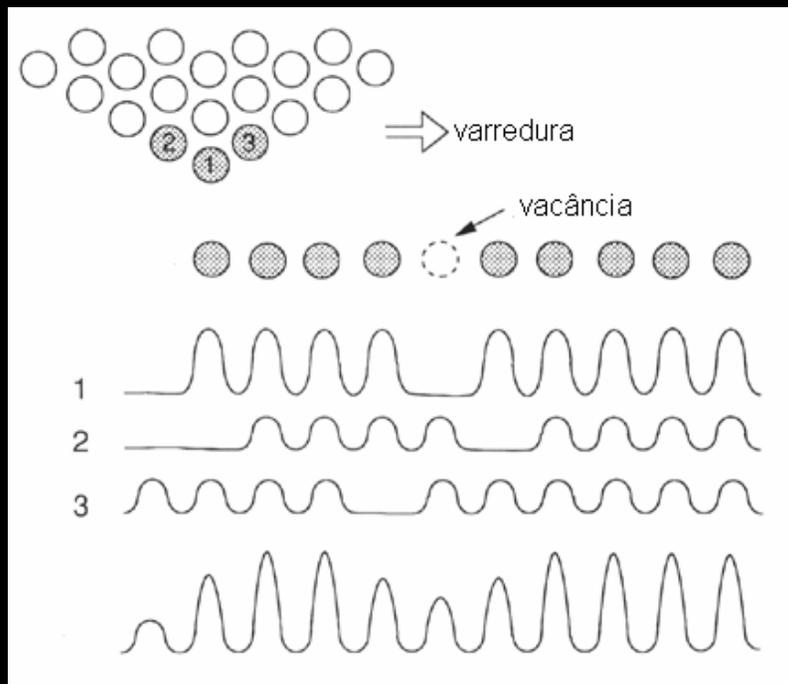
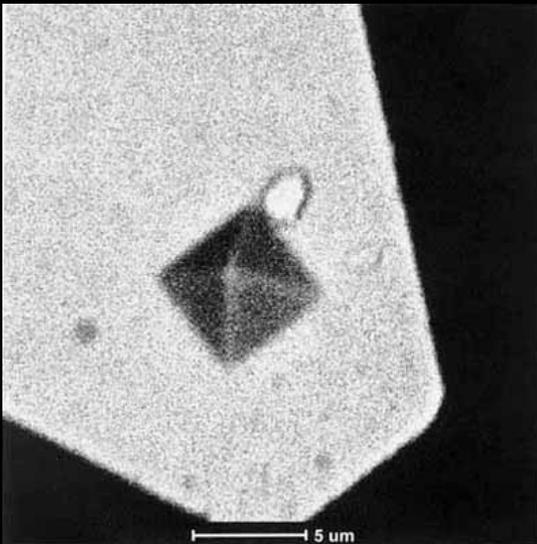
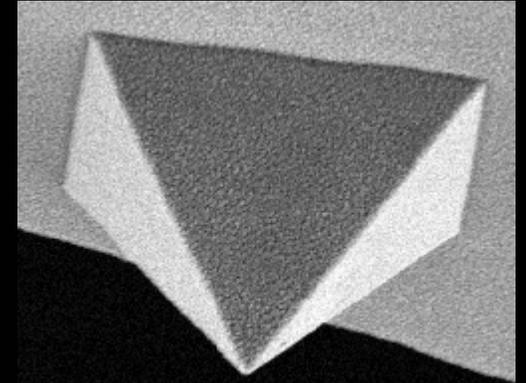
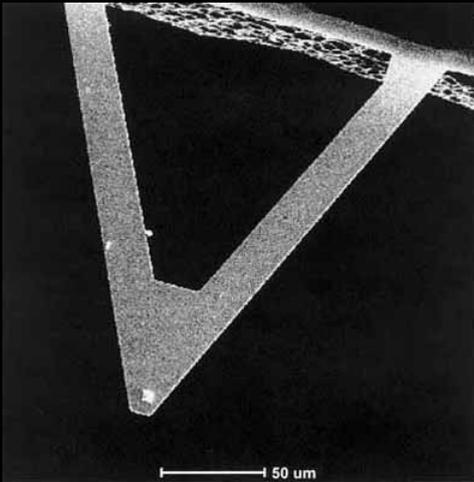
Microscopia de Força Atômica de Contato

Sondas: nitreto de silício, formato piramidal, extremamente pontiagudas, diâmetro menor que 50nm, montadas em armações de 100 a 200 μm , constante de mola da ordem de 0,03 a 0,6 N/m

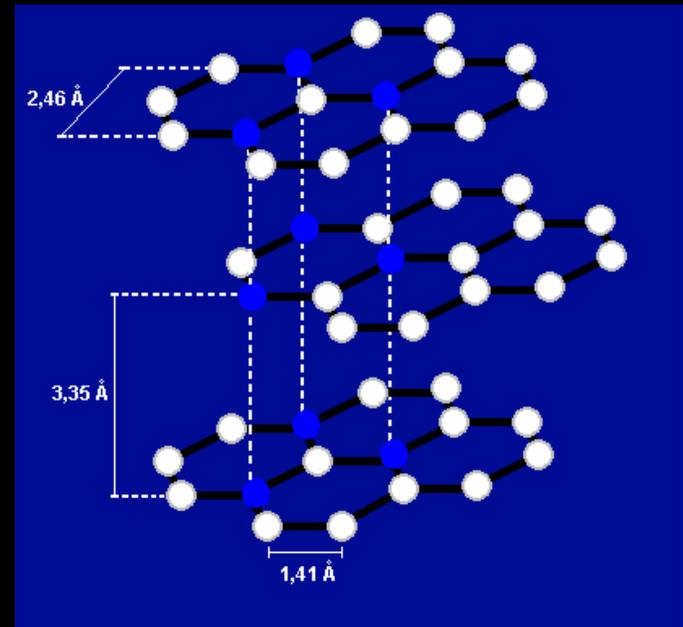
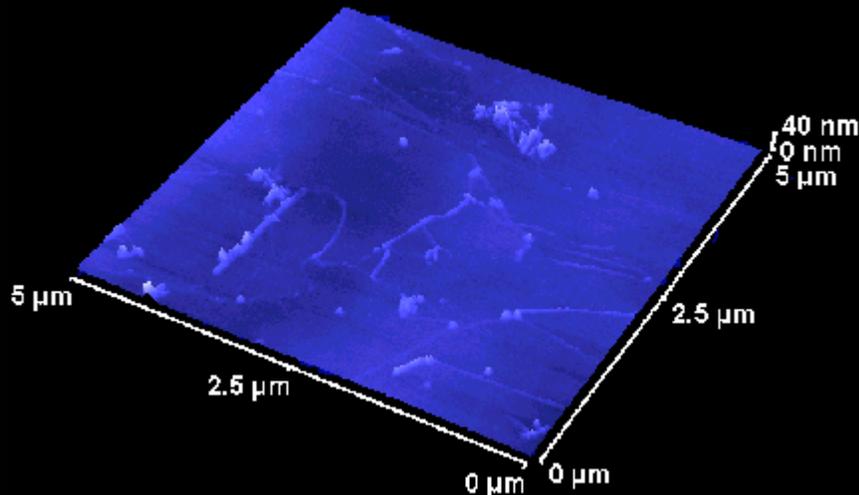
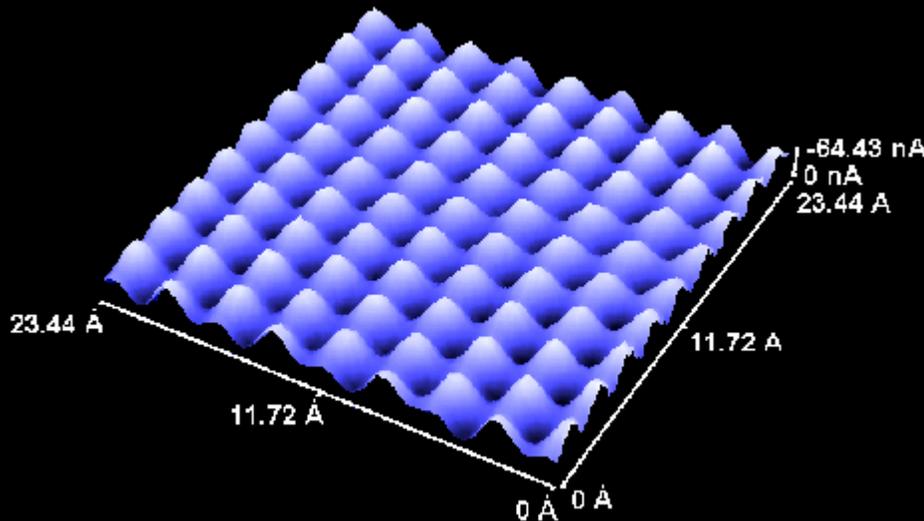


- **Forças:** repulsão (compressão), da ordem de 5 a 50 nN
- **Amostras:** rígidas
- **Artefatos:** convolução entre a sonda e a ponteira, arraste de material e adesividade

Sondas

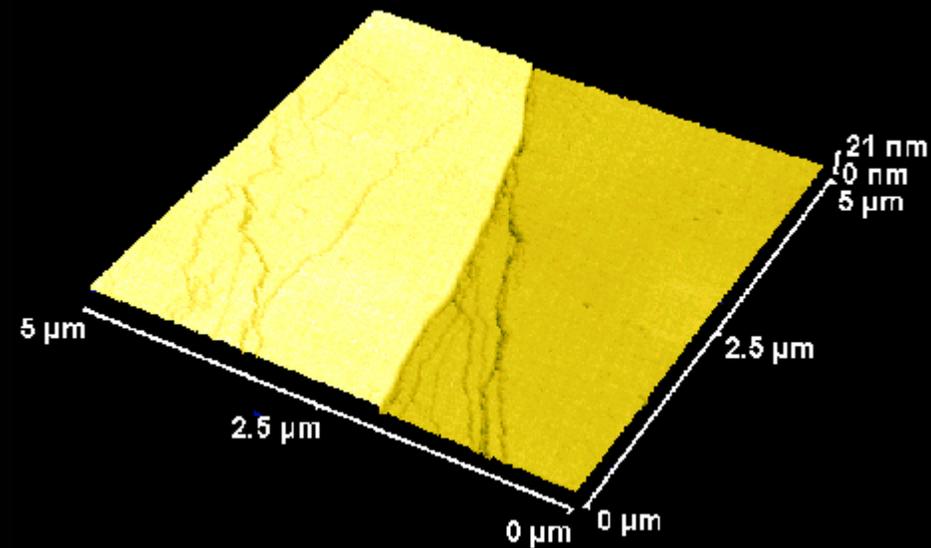


Microscopia de Força Atômica de Contato - Modo Altura Constante

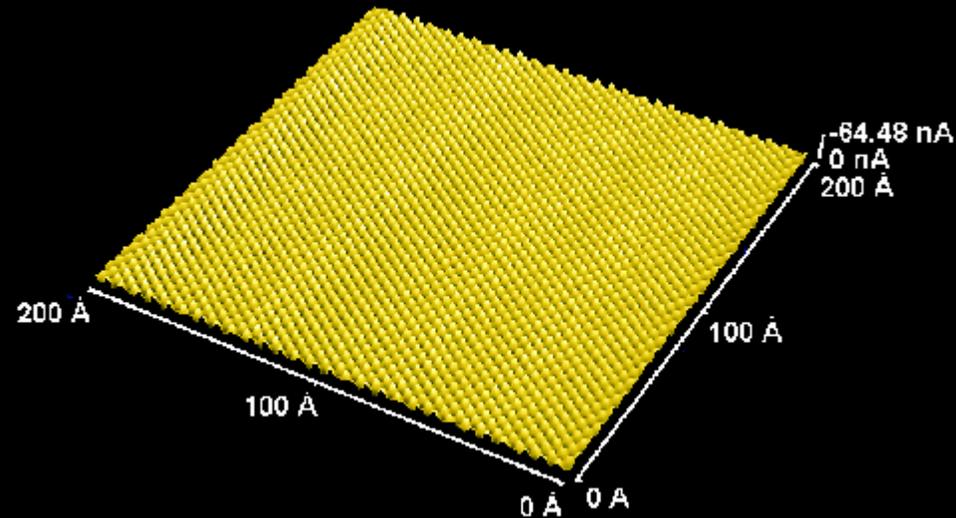


- A nanorrugosidade atômica apresenta periodicidade triangular ao invés de hexagonal, revelando o contraste de átomos superpostos

Microscopia de Força Atômica de Contato - Modo Altura Constante

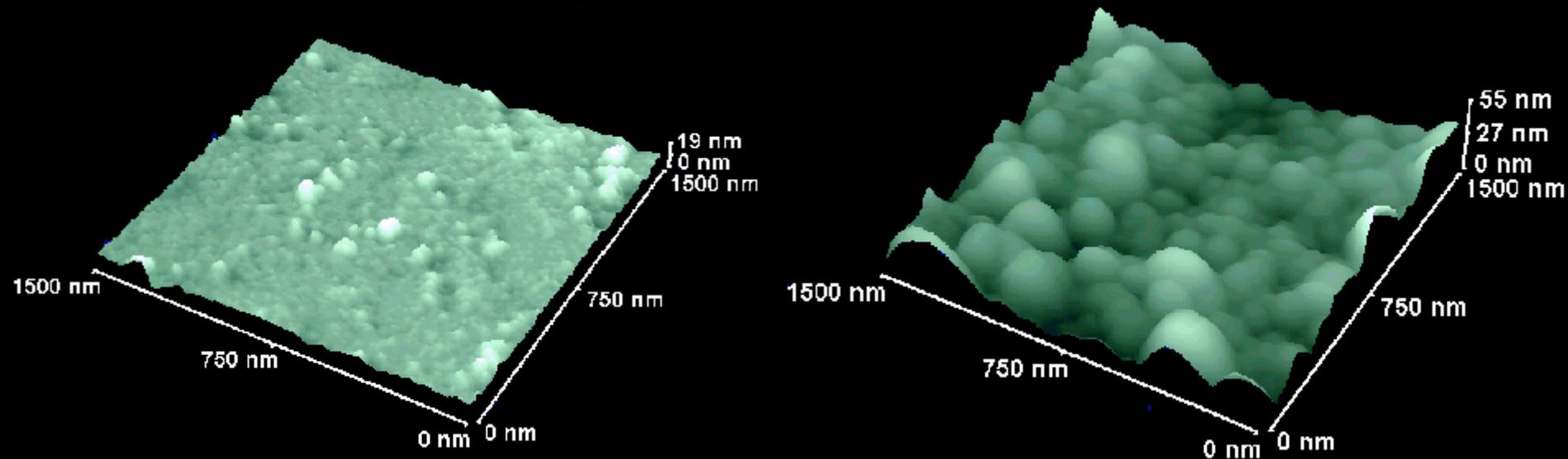


- A clivagem da mica forma superfícies planas da ordem de microns



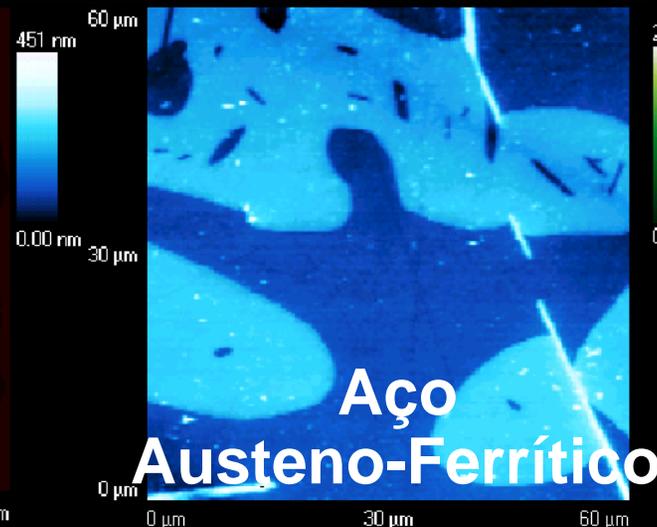
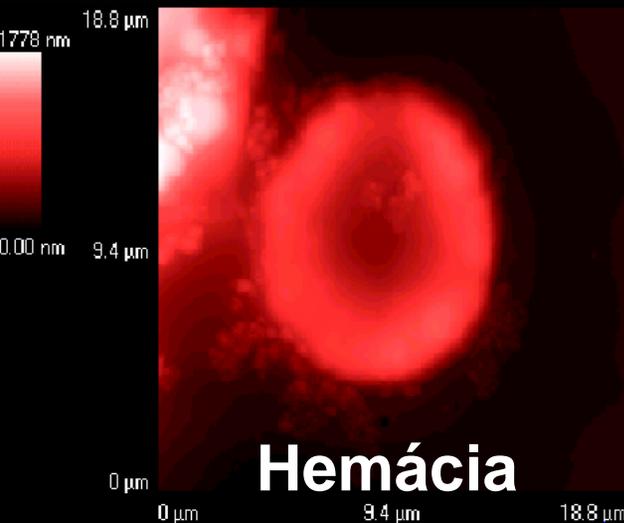
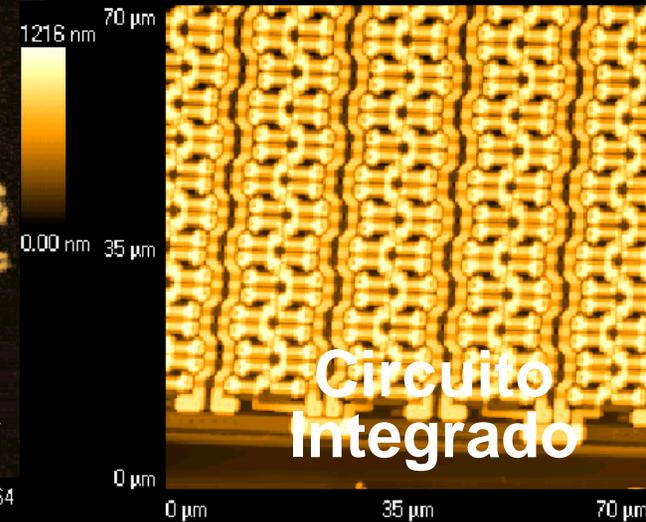
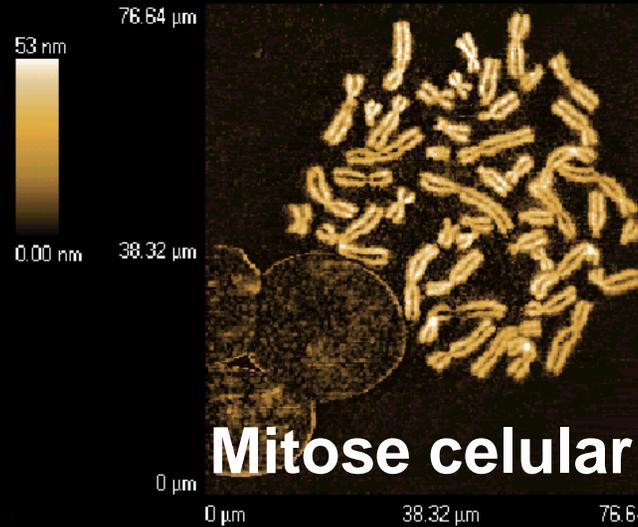
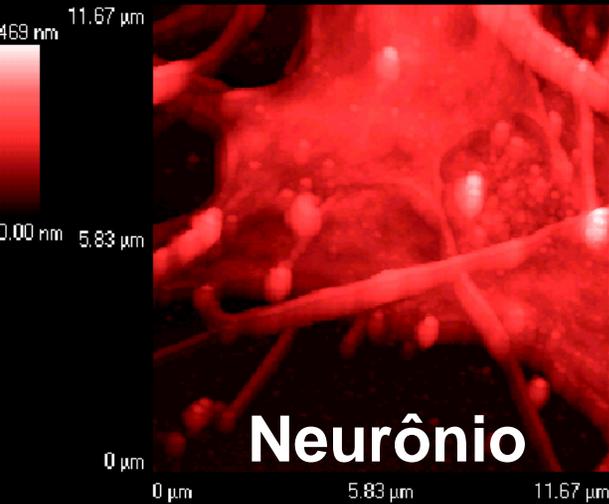
- Nanorrugosidade atômica obtida sobre um platô

Microscopia de Força Atômica de Contato - Modo Força Constante



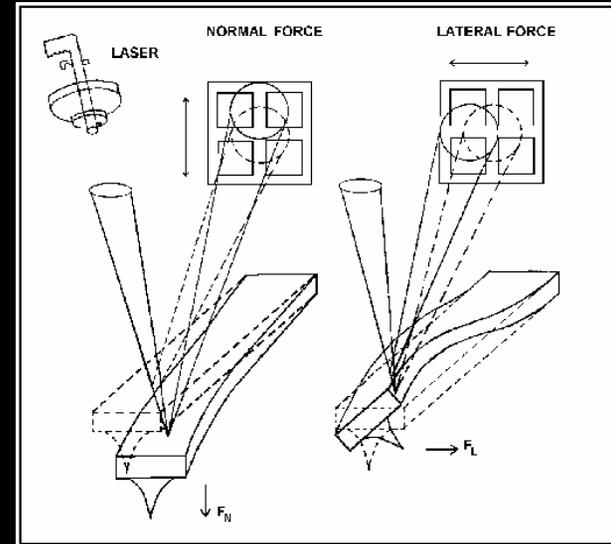
Prata eletrodepositada sobre ouro

Microscopia de Força Atômica de Contato - Modo Força Constante



Microscopia de Força Lateral

➤ Baseada na microscopia de força atômica de contato, durante uma varredura é medido a torção da sonda/armação provocada pela fricção entre a sonda e a amostra



- Forças: friccionais
- Domínios de materiais com diferentes coeficientes de atrito podem ser mapeados, e suas fronteiras definidas com alta acuracidade.

Fricção entre dois corpos macroscópicos:

$$F_f = \mu F_n$$

onde F_f é a força friccional

μ é o coeficiente de atrito

F_n é a força normal ao movimento

Fricção em escala microscópica:

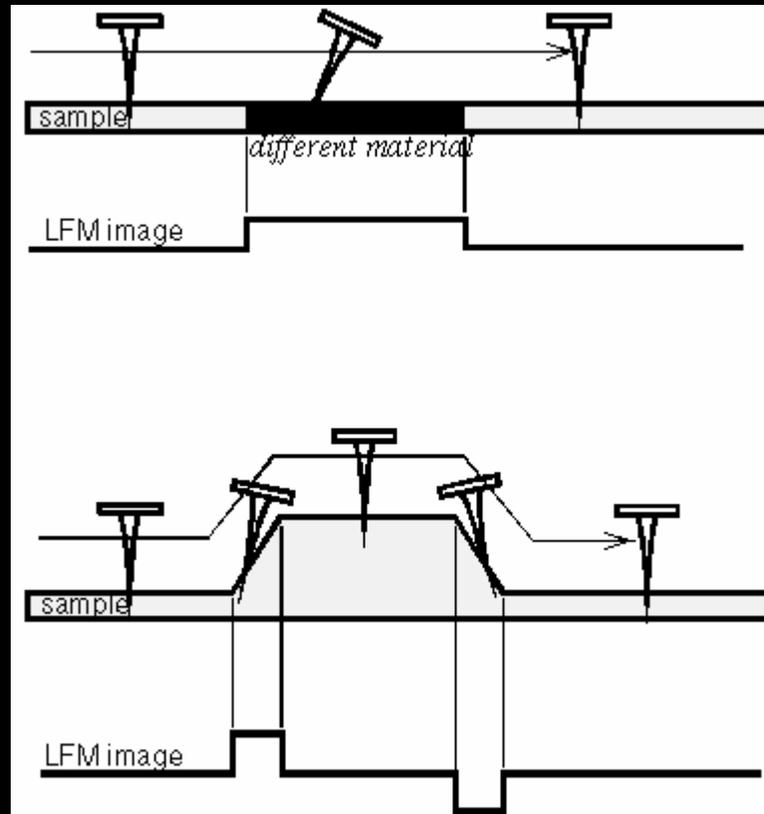
$$F_f = f A$$

onde A é a área de contato

f é uma constante de proporcionalidade
relativa à rugosidade

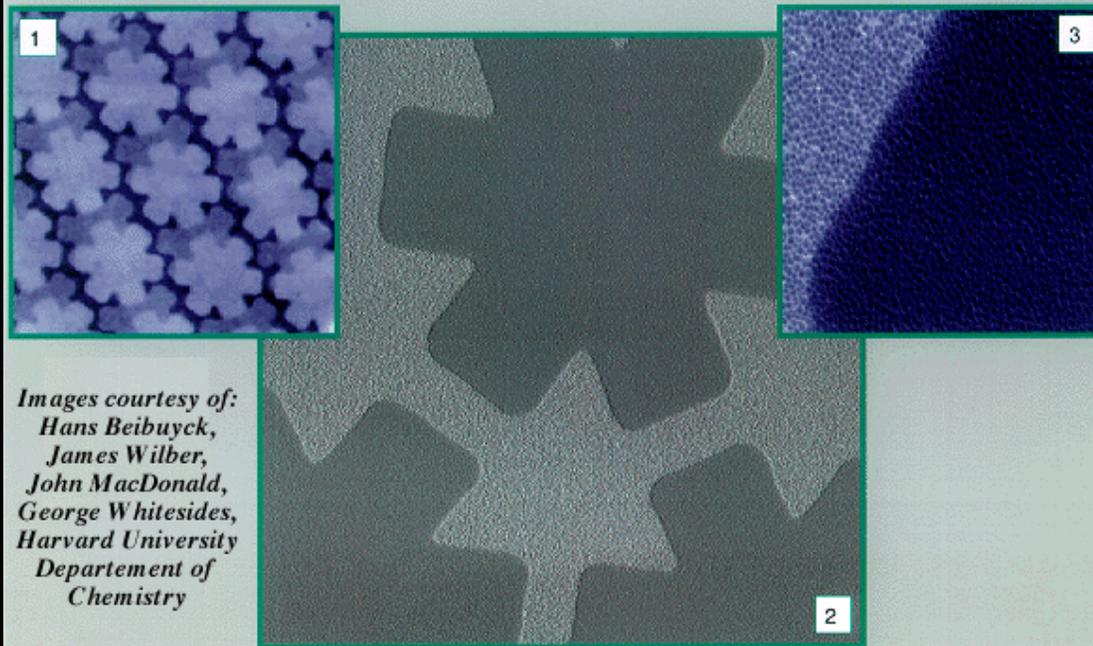
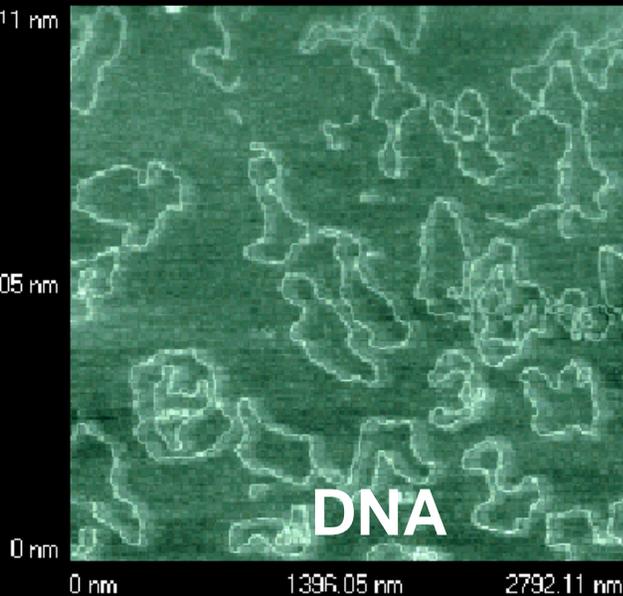
$A \propto F_n$ (lei de deformação das formas
das protuberâncias)

Microscopia de Força Lateral



Microscopia de Força Lateral

2.210 V
2792.11 nm
2.124 V
1396.05 nm

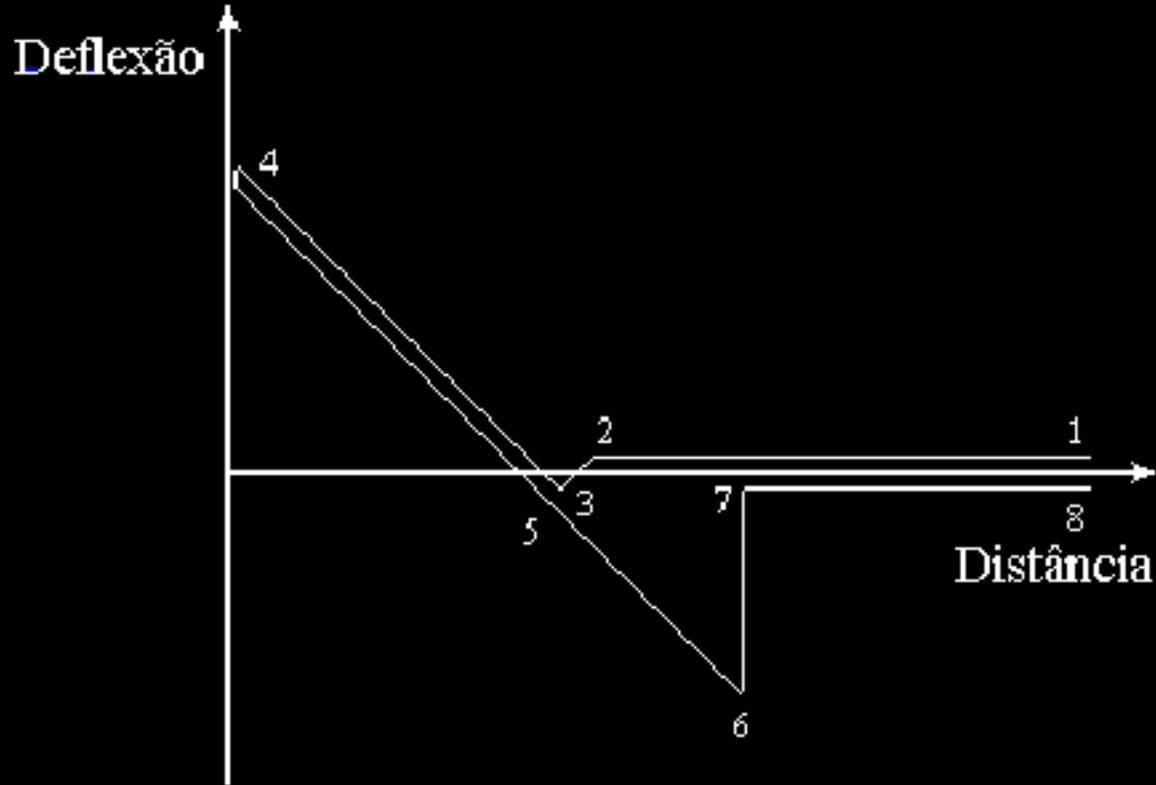


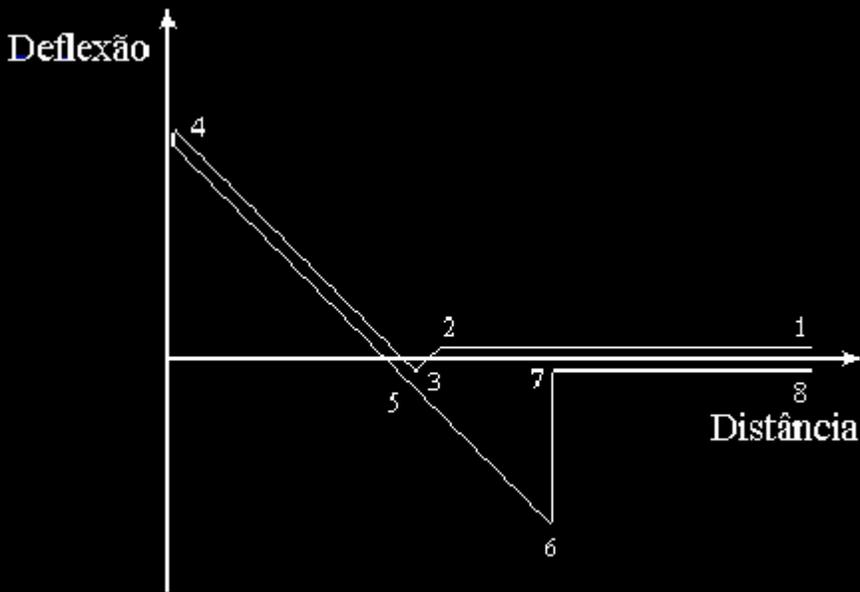
*Images courtesy of:
Hans Beibuyck,
James Wilber,
John MacDonald,
George Whitesides,
Harvard University
Department of
Chemistry*

**Lateral Force Microscopy Images of
Self-Assembled Patterned Monolayers**

Curvas Força X Distância

- Interação sonda/superfície em função da distância.
- Adesividade e dureza da superfície.





1 – 2: a sonda e a superfície estão se aproximando.

2 – 3: é conhecido como salto para o contato, isto acontece quando o gradiente das forças de atração é maior que a constante de mola k da sonda/armação. Ocorre principalmente devido às forças de capilaridade entre a sonda e a camada de contaminação da superfície. Também contribuem as forças eletrostáticas e as forças de Van der Waals.

3 – 4: movimento de compressão entre a sonda e a amostra. A declividade do segmento indica como a amostra está deformando com a força aplicada, fornecendo dados de dureza da superfície.

4 – 5: se o segmento for paralelo a 3 – 4 não temos informações adicionais, porém se não for paralelo, a histerese fornece informações sobre a deformação plástica da amostra.

5 – 6: é causado pelas forças de atração ou adesão, causadas principalmente pela camada de contaminação da amostra.

6 – 7: salto da sonda/armação quando a força excede as forças de adesão. O ponto 6 representa o máximo da força de adesão entre a sonda e a superfície, fornecendo informações para o estudo de adesividade.

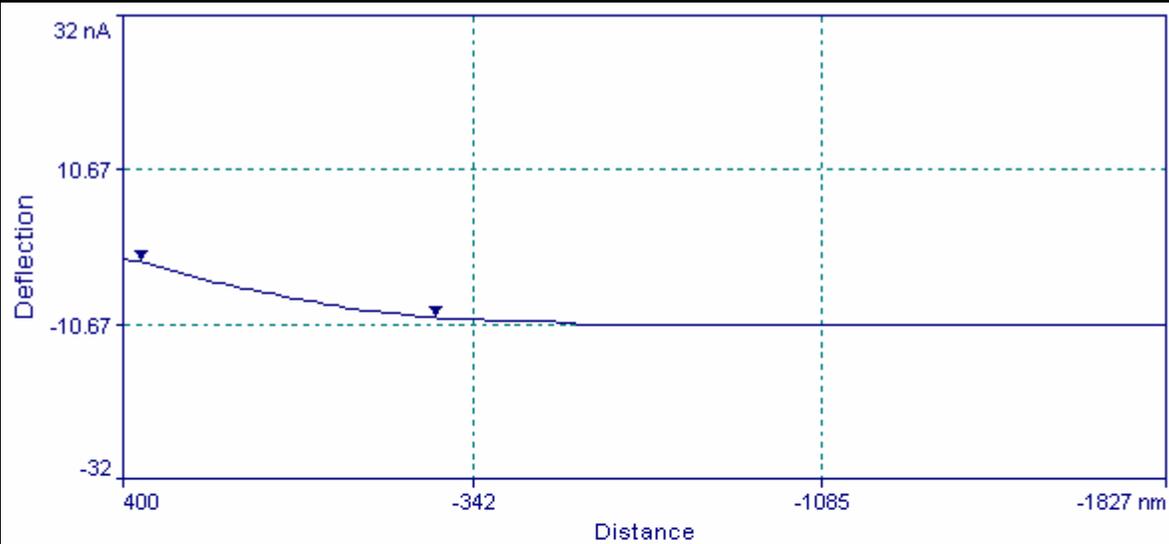
7 – 8: a sonda e a superfície se afastam.

Microscopia de Força Modulada

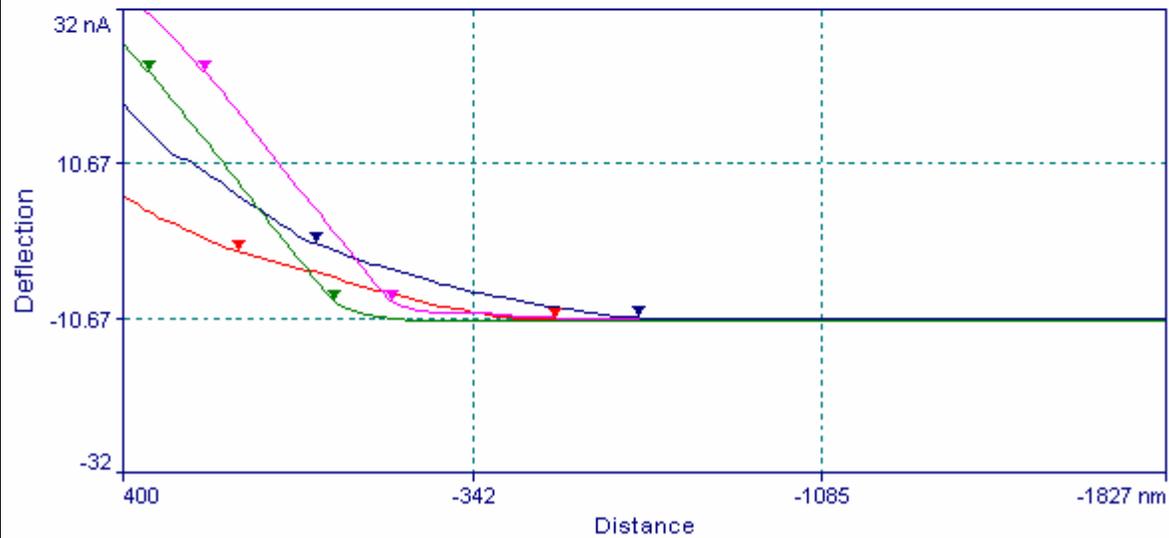
➤ Baseada na microscopia de força atômica de contato, durante uma varredura é aplicado um sinal AC no piezo z, com frequência de 5 kHz, e amplitude entre 15 a 40 Angstroms.

- Forças: repulsivas.
- Domínios de materiais com diferentes rigidez podem ser mapeados.
- Amostras: Blendas de polímeros, etc.

Látex natural

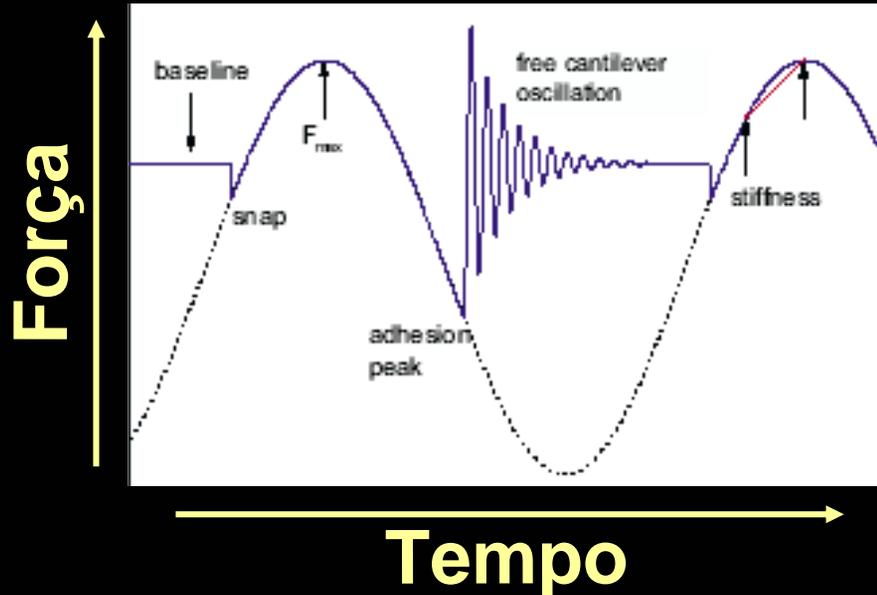


Látex natural
com polifosfato

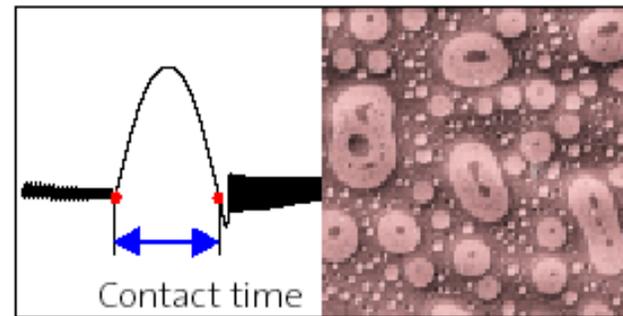
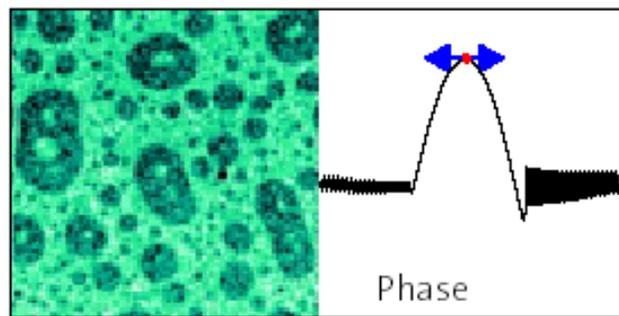
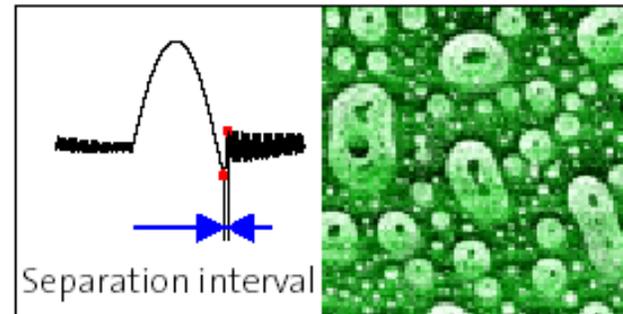
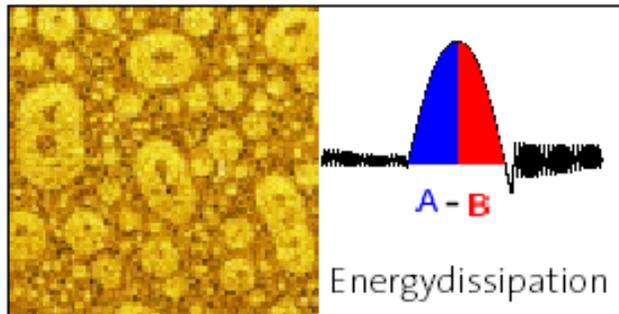
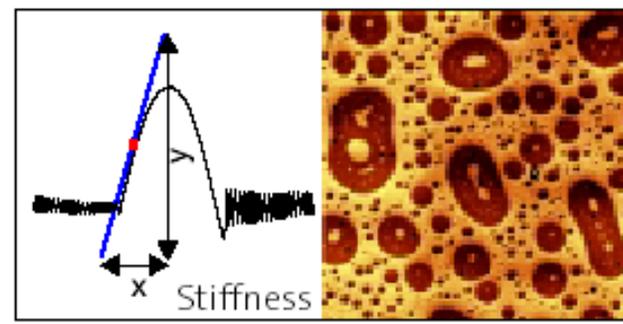
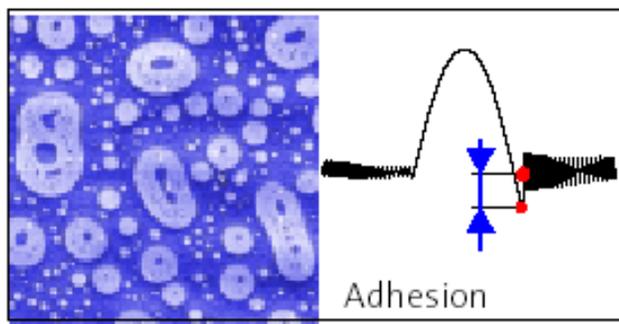


Microscopia de Força Pulsada

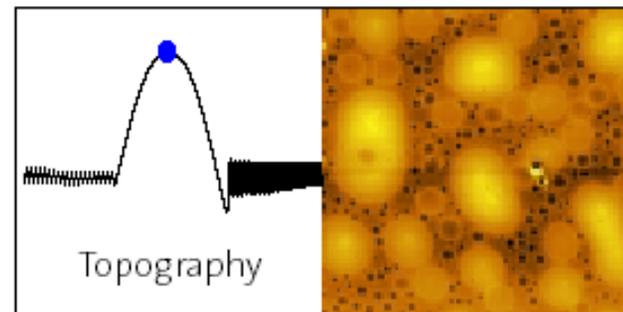
➤ Baseada na microscopia de força atômica de contato, durante uma varredura é aplicado um sinal AC no piezo z, com frequência em torno de 1000 kHz e amplitude entre 50 a 300 nanômetros.



- Forças: atrativas e repulsivas.
- Domínios de materiais com diferentes rigidez e adesividade podem ser mapeados.
- Amostras: Blendas de polímeros, etc.



A selection of simultaneously obtained images of a Polymethylmetacrylat/Polystyrene blend (PMMA-PS) spin-coated on a glass substrate. The corresponding curves show the analysed Pulsed Force Mode properties. Dark areas correspond to low values. Scan range : $10 \times 10 \mu\text{m}$.



Race Car Tires

In no other sport is time as valuable as in motor sport. The development of racing tires is a process of continuous investigation and development. Tests are necessary permanently to make sure that state of the art products are available at the racetrack.

Already for decades Dunlop has been very active and successful in motor sports.

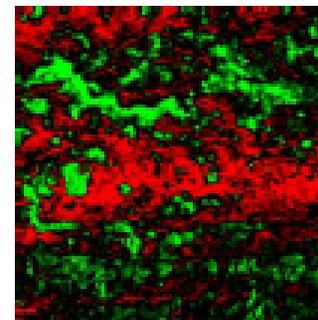
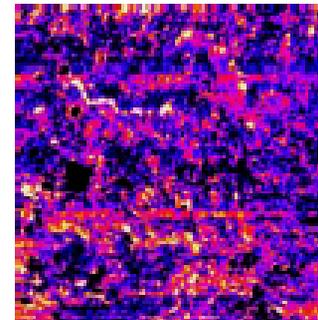
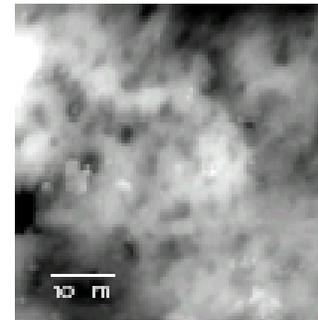
Wherever motor sport is run the racing service of Dunlop isn't far away. The exclusive partnership with the German race series DTM (Deutsche Tourenwagen Masters) continues in 2002.



The Dunlop research and development laboratory combines Scanning Force Microscopy (SFM) with the unique Pulsed Force Mode (PFM) of WITec. With the Pulsed Force Mode, Dunlop examines the material properties of different composition of rubber on a micrometer and nanometer scale.

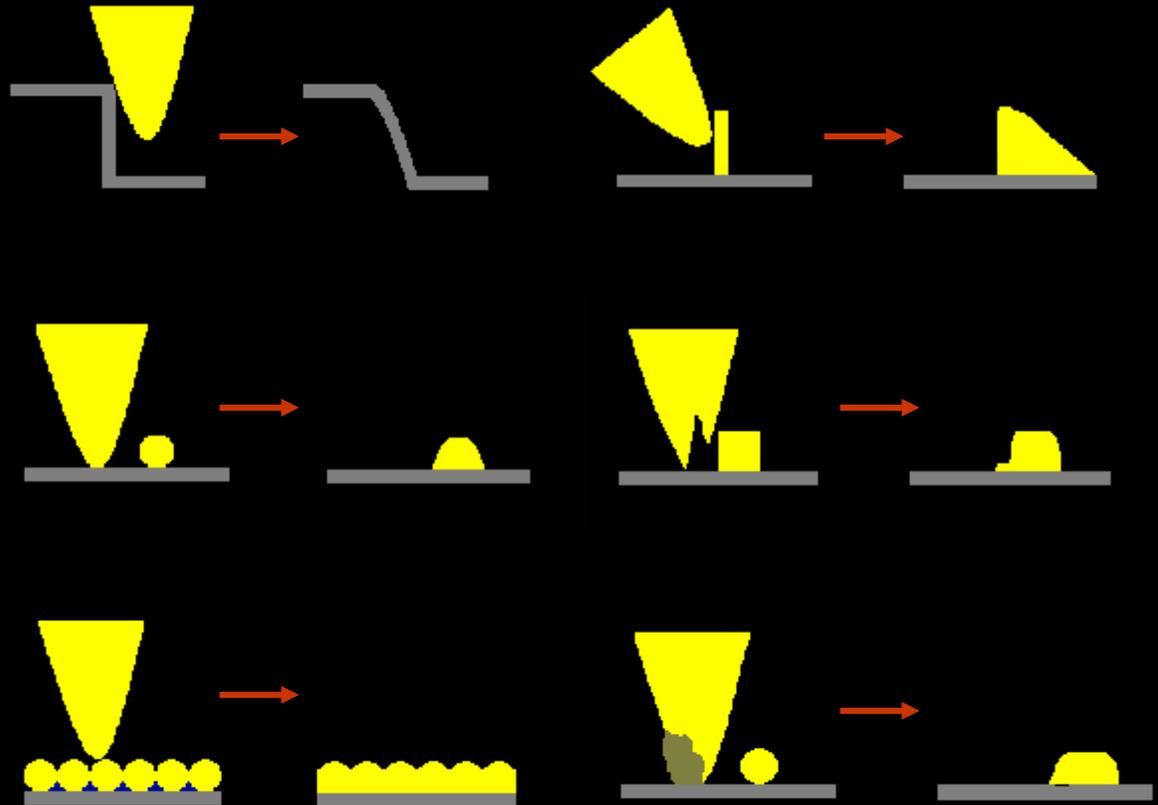
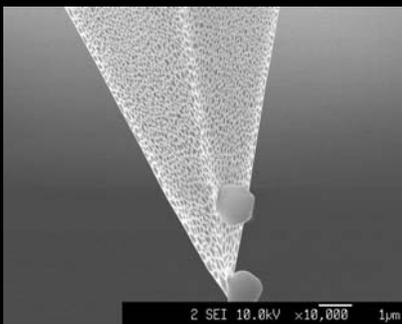
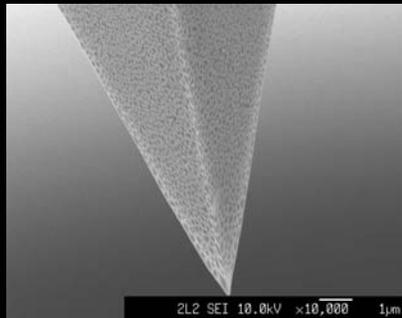
Scanning Force Microscopy images of the tread of a DTM racing tire obtained with Pulsed Force Mode.

The three pictures show the simultaneously recorded images of topography (top) adhesion (middle) and local stiffness (bottom) for measurement purposes. The Scanning Force Microscope was set directly on the tire surface. Scan range: 50 x 50 micrometer. Dark areas correspond to low values of adhesion, in the middle image, dirt particles are clearly recognizable as black areas with a noticeably lower adhesion. In the stiffness image softer areas are red, harder areas are green. The PFM images show that the adhesion and stiffness clearly vary on the scale of one micron and below.



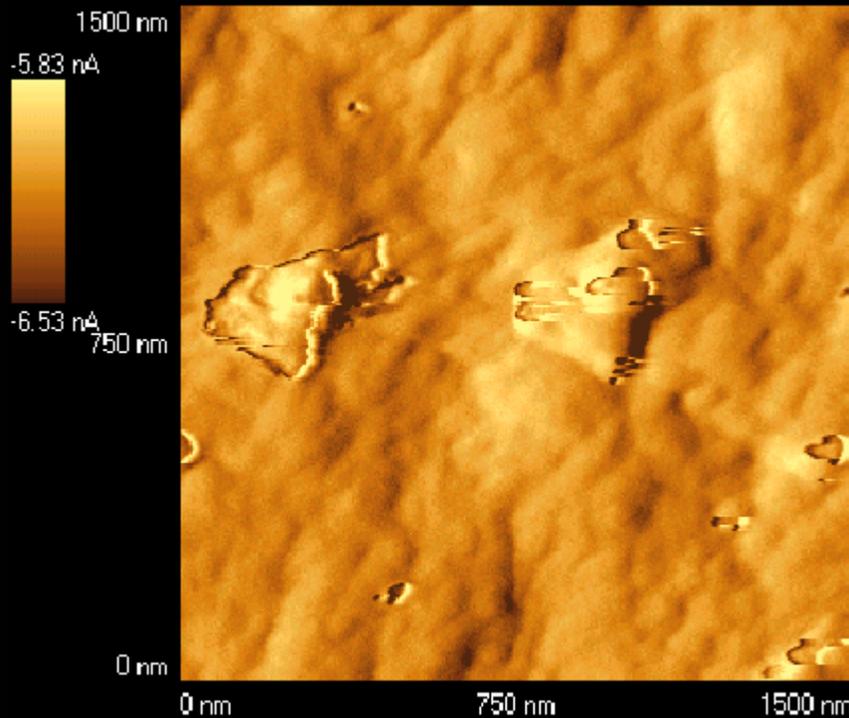
© WITec GmbH
All rights reserved.

Artefatos de Varredura

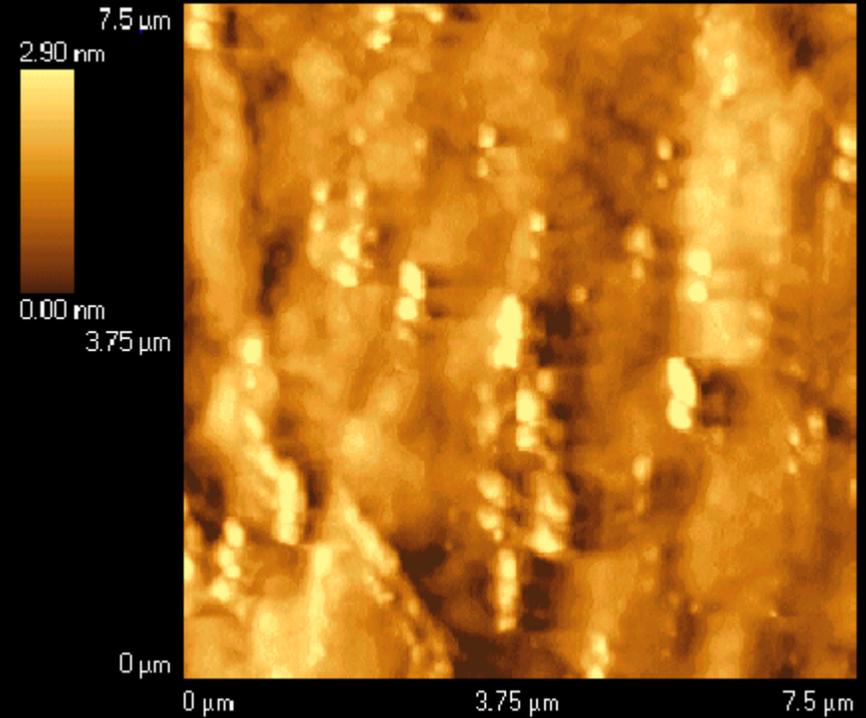


Artefatos de Varredura

Danos na amostra



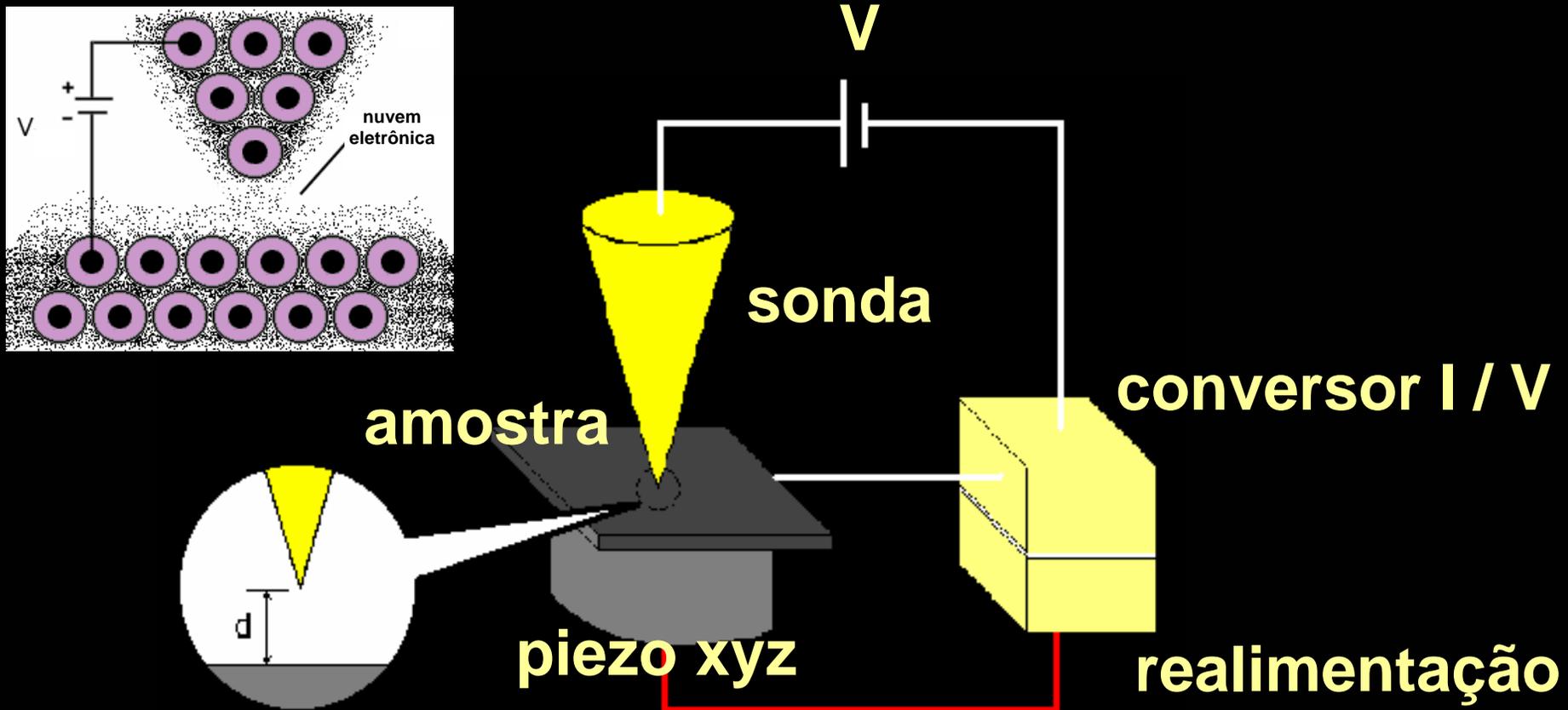
Interações secundárias



Polietileno

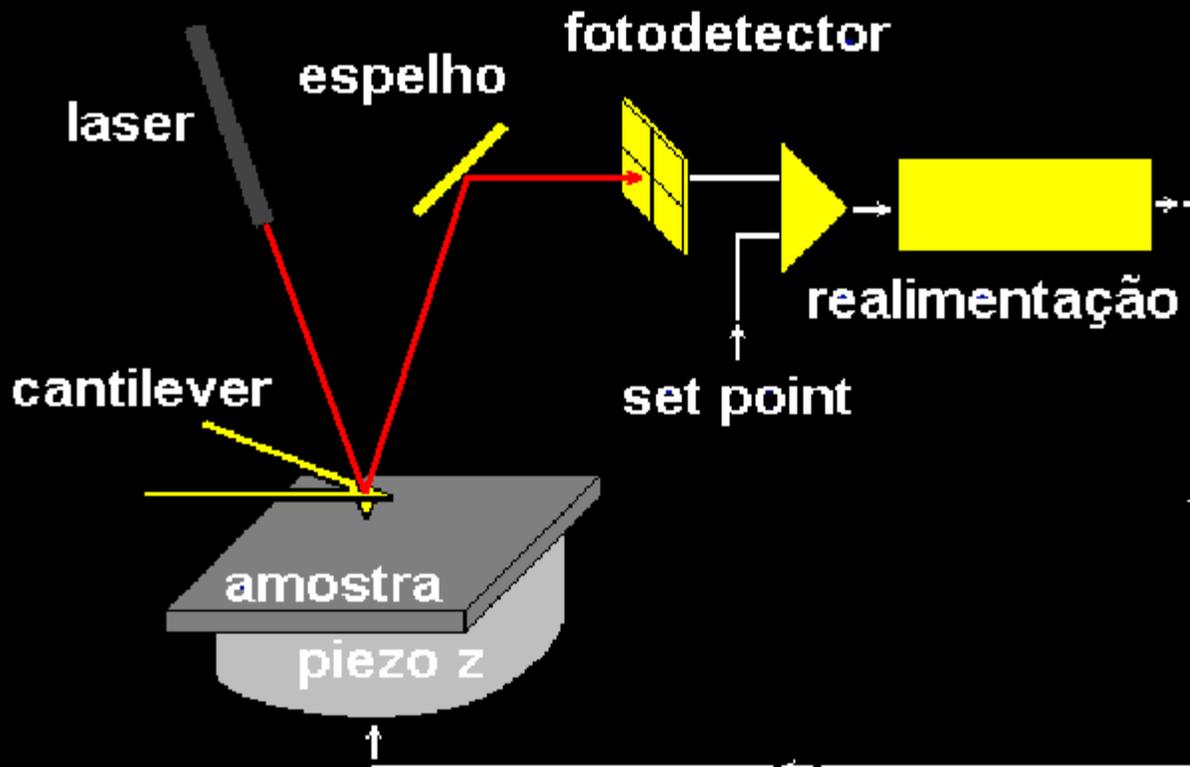
Microscopia de Tunelamento

➤ Corrente de tunelamento entre uma sonda metálica e uma superfície:



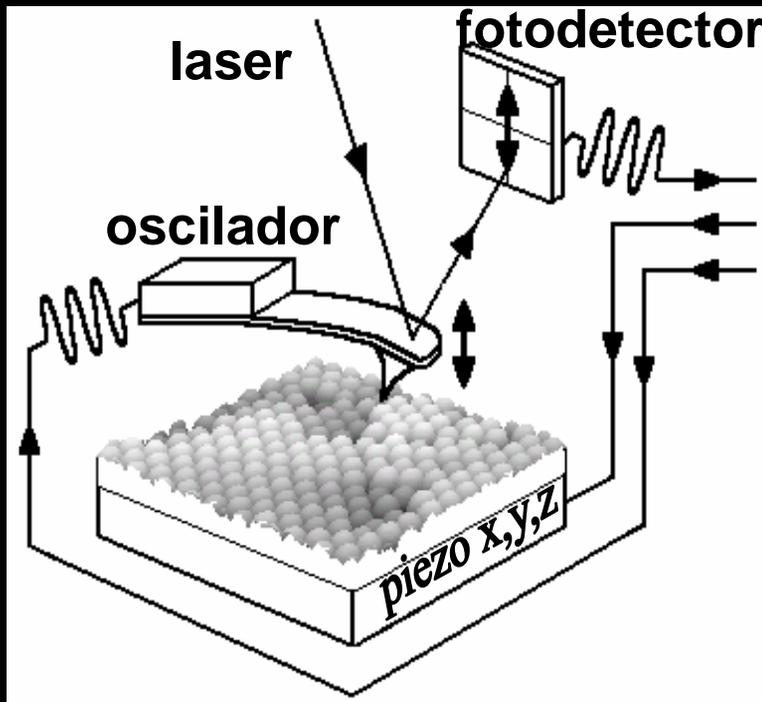
Microscopia de Força Atômica de Contato

- Uma sonda, em contato físico, percorre a superfície de uma amostra.

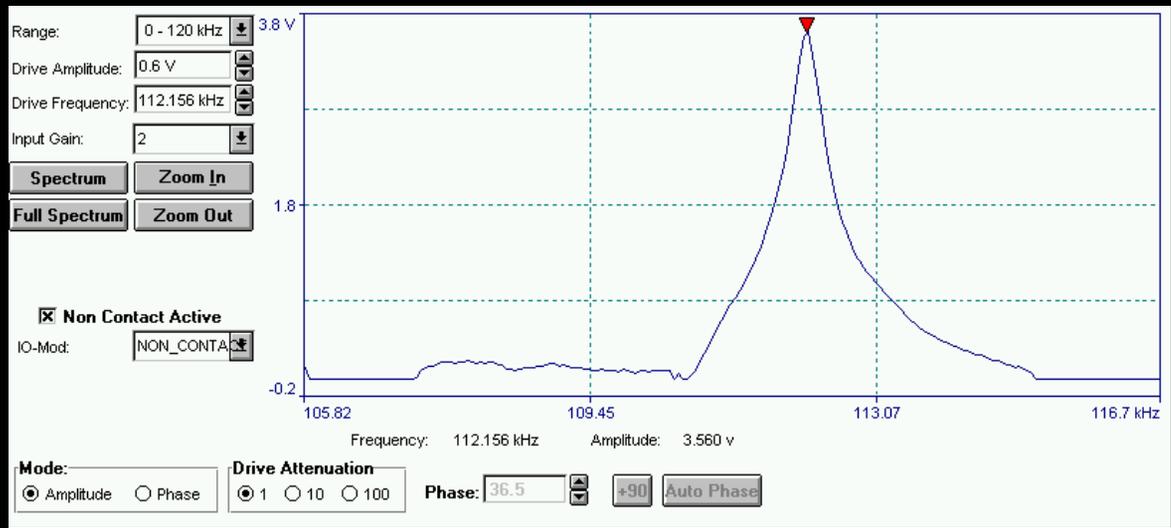
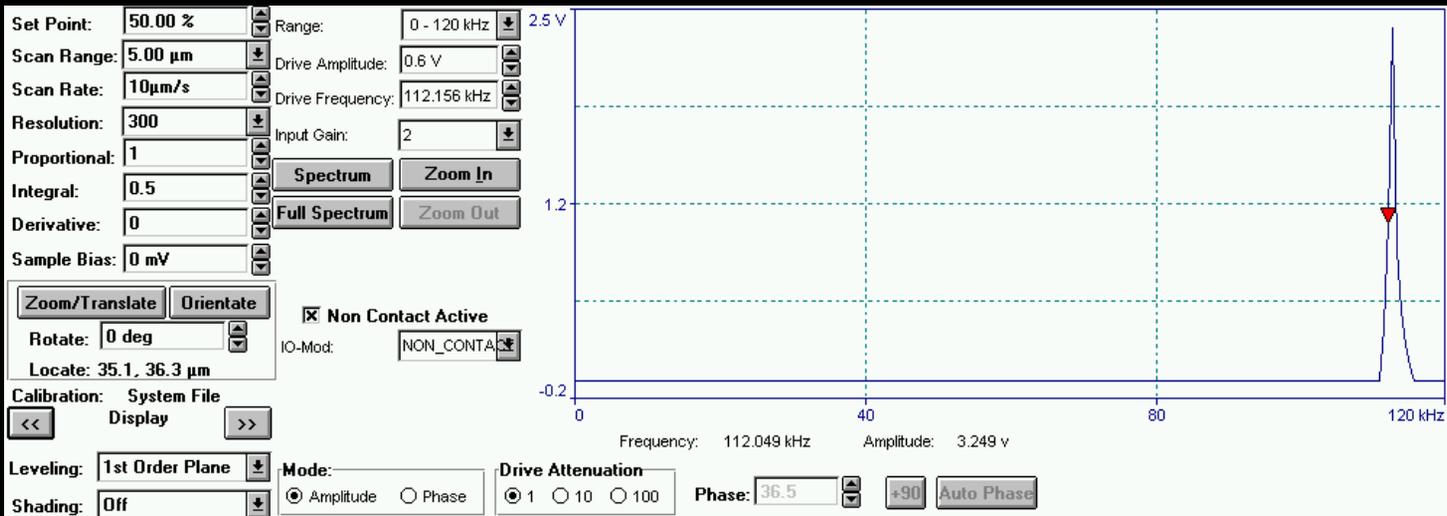


Microscopia de Força Atômica de Não Contato, Contato Intermitente e Contato Próximo

- Uma sonda oscila em sua frequência natural de ressonância sobre uma amostra

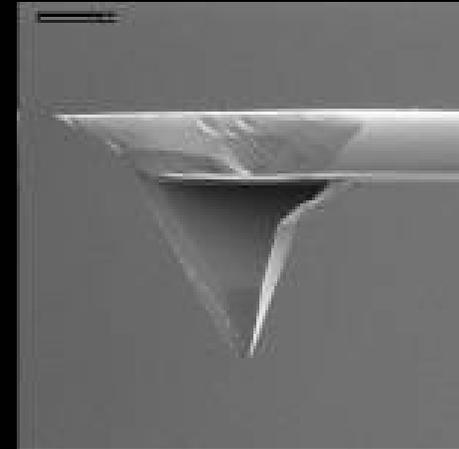


leitura do fotodetector
realimentação do piezo x,y,z
gerador de frequência

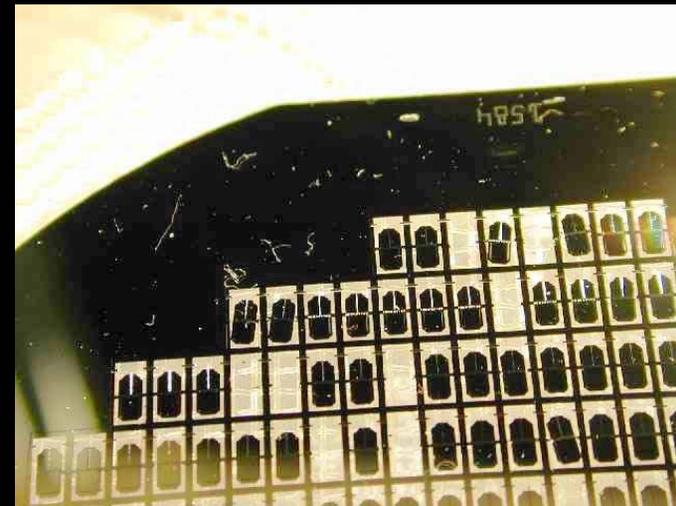


Microscopia de Força Atômica de Não Contato, Contato Intermitente e Contato Próximo

- Sondas: silício, extremamente pontiagudas, diâmetro menor que 20 nm, montadas em armações de 100 a 250 μm , frequências de ressonância na faixa de 100 a 350 kHz, constante de mola da ordem de 20 a 100 N/m



- Resolução: dezenas de nm

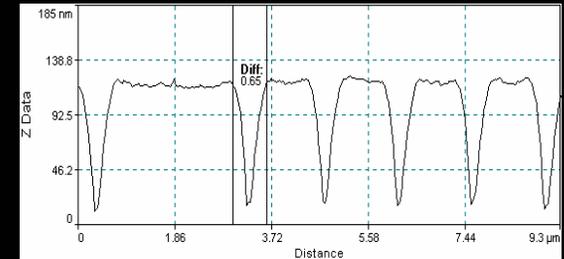
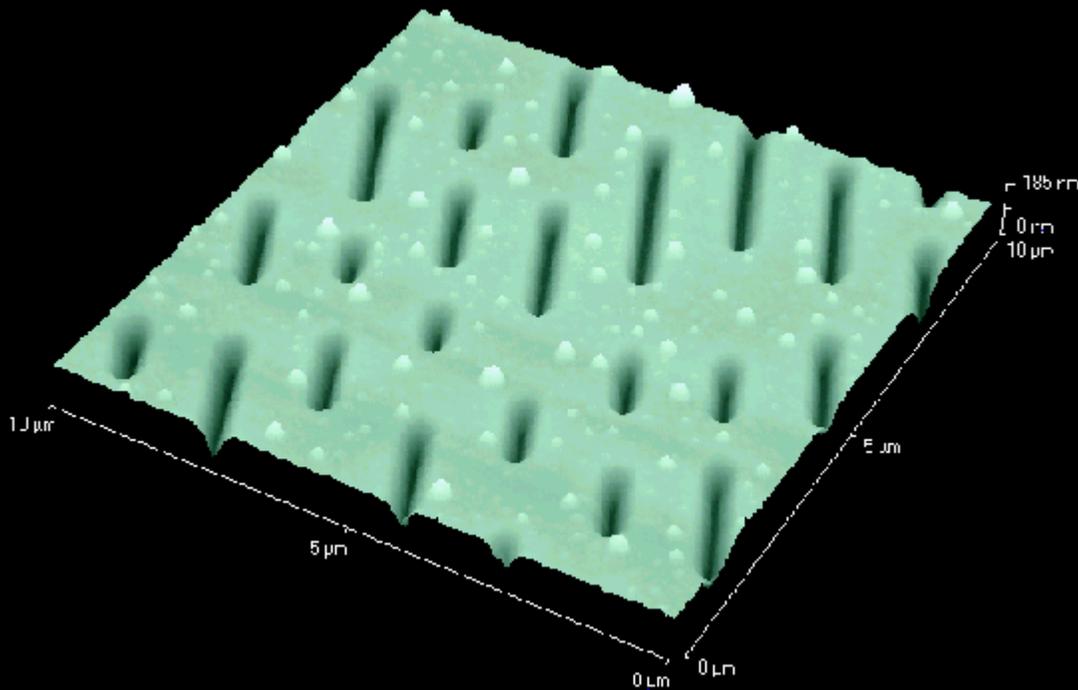


Microscopia de Força Atômica de Não Contato

➤ A sonda percorre o plano x,y paralelo a superfície da amostra, a uma distância d , sobre a camada de contaminação.

- Forças: atração (van der Waals)
- Amostras: macias e/ou adesivas
duras e/ou abrasivas
condutoras ou isolantes

Microscopia de Força Atômica de Não Contato



CD

Microscopia de Força Atômica de Contato Intermitente

- É uma técnica mista entre a força atômica de contato e não contato, onde a sonda toca periodicamente a superfície do material
- A resolução aumenta com o contato físico entre a sonda e a superfície, porém a probabilidade de danos na amostra ou na sonda também aumenta.
- Forças: atração e repulsão

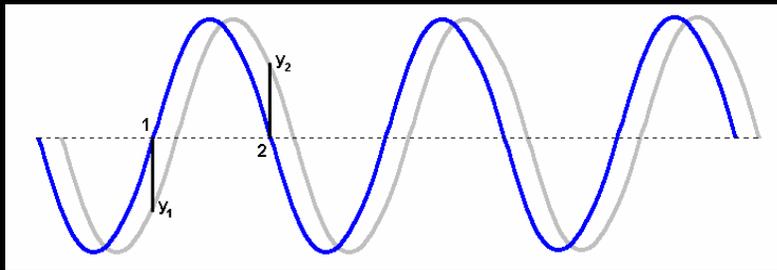
Microscopia de Força Atômica de Contato Próximo

- A sonda percorre o plano x,y paralelo a superfície da amostra, a uma distância d , dentro da camada de contaminação.
- A resolução neste caso é maior, pois no não contato verdadeiro a camada de contaminação pode encobrir pequenas reentrâncias.
- Forças: atração.

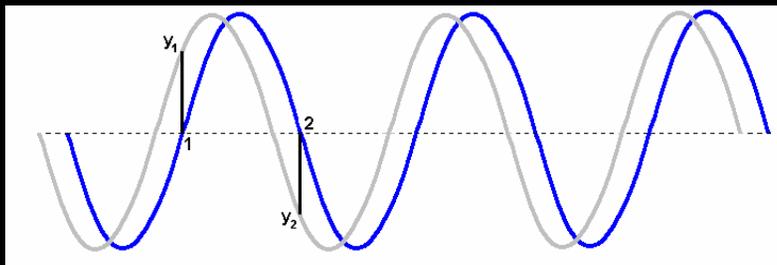
Contraste de Fase

INTERAÇÃO SONDA-AMOSTRA

Aproximando a sonda de uma superfície, ocorre uma mudança na fase do sinal obtido no fotodetector.



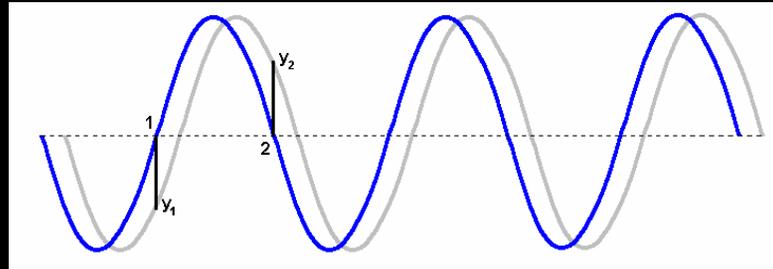
Superfície mole ou adesiva
Atraso da fase



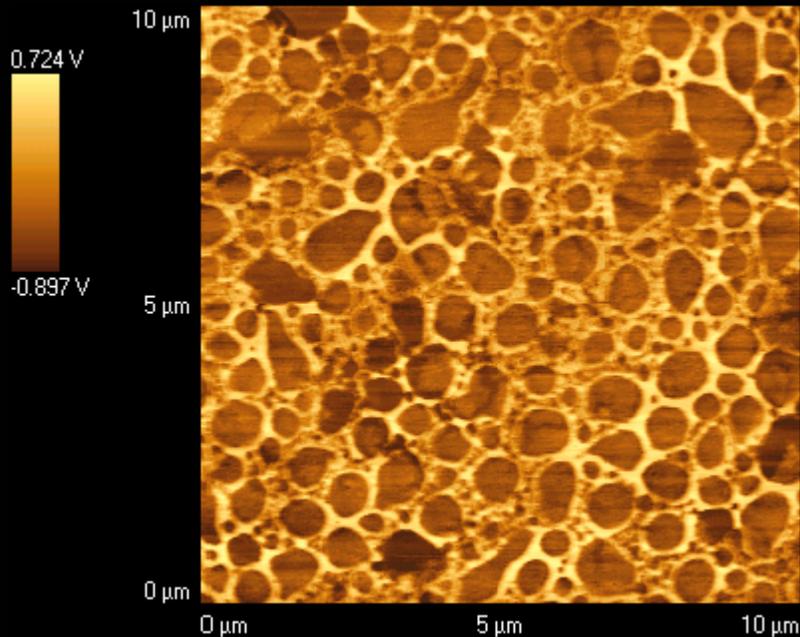
Superfície dura
Adiantamento da fase

- oscilação livre (curva azul)
- oscilação sobre a superfície (curva cinza)

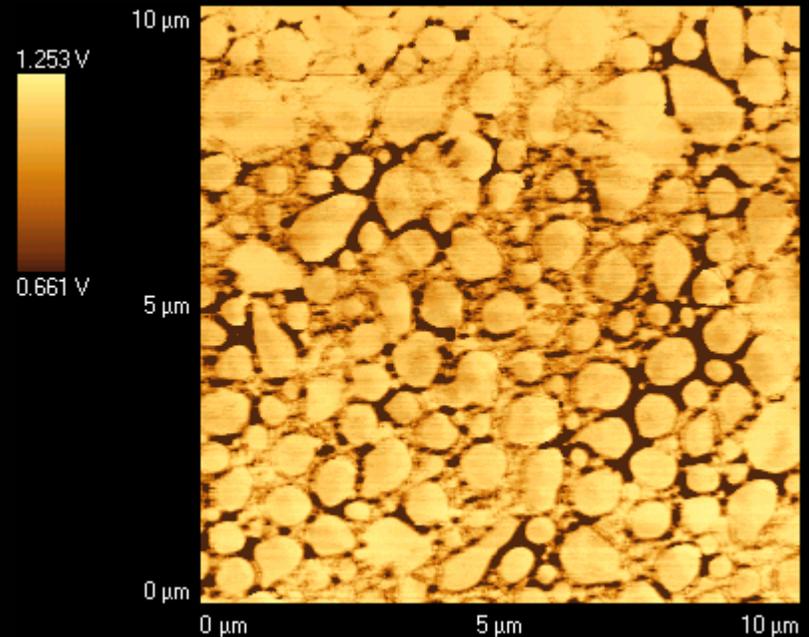
DEPENDÊNCIA DO ZERO ADOTADO



ZERO antes do máximo positivo



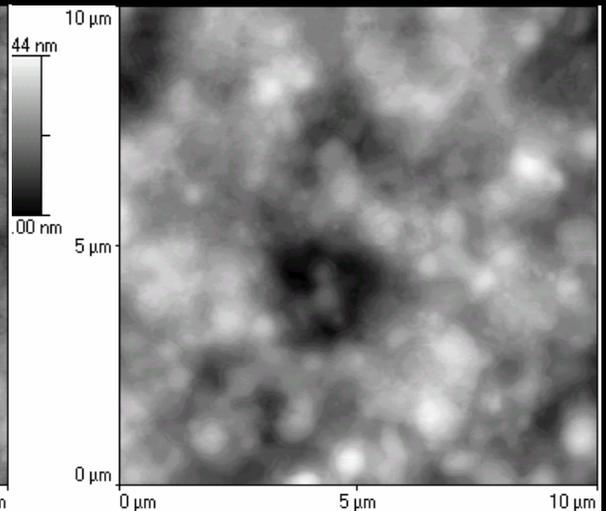
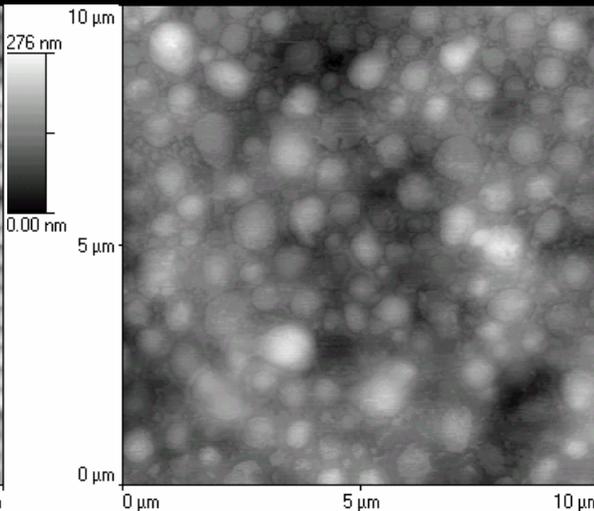
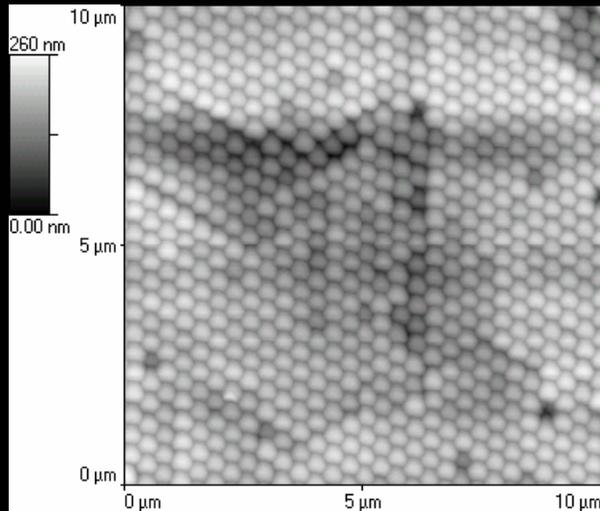
ZERO antes do máximo negativo



PS-AAM

Látex natural

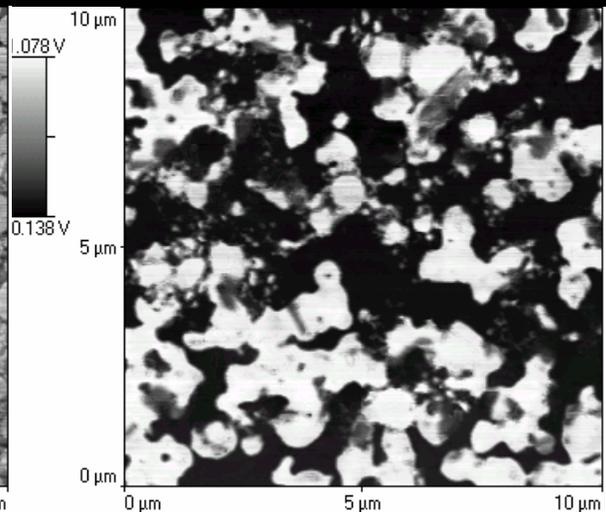
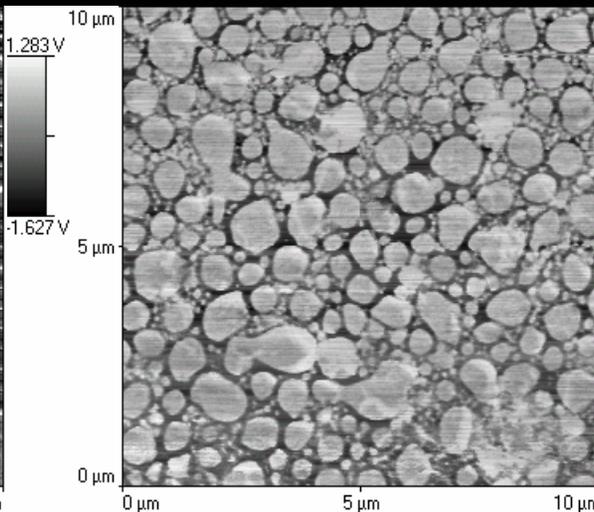
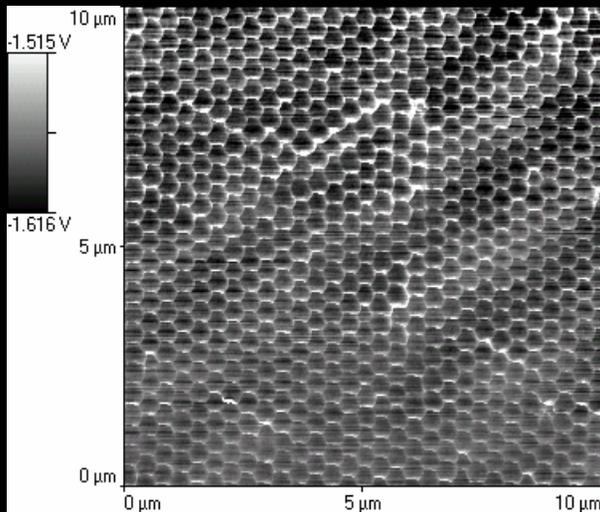
Látex natural com polifosfato



TOPOGRAFIA

TOPOGRAFIA

TOPOGRAFIA

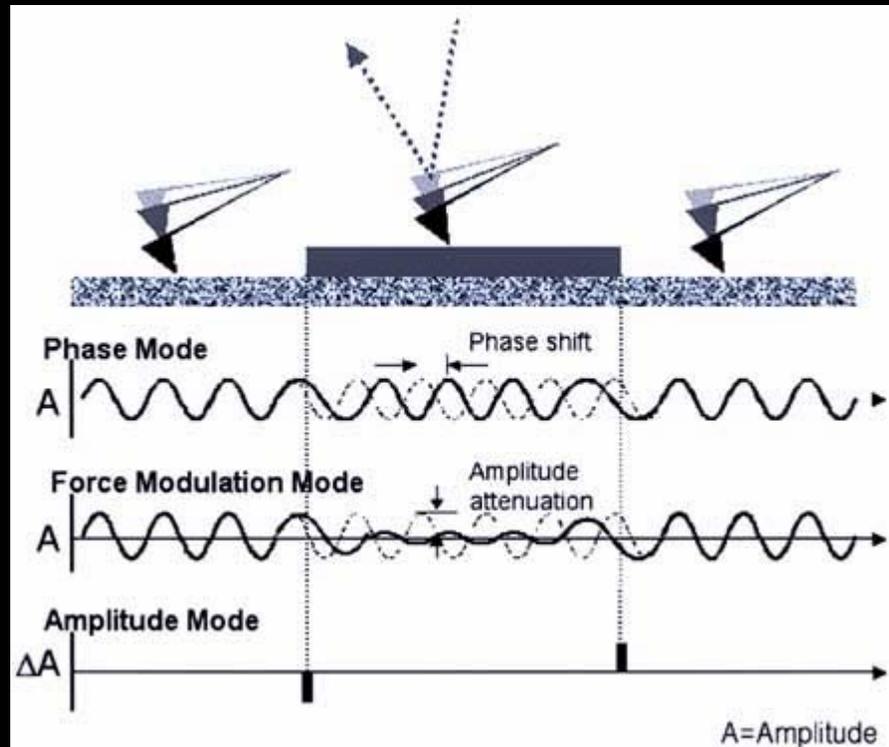


CONTRASTE DE FASE

CONTRASTE DE FASE

CONTRASTE DE FASE

Contraste de Fase x Força Modulada



Microscopia de Força Magnética

➤ O campo magnético é mapeado sobre a superfície de uma amostra.

As informações topográficas são obtidas próximas da superfície (≈ 10 nm), onde as forças de Van der Waals são predominantes, a seguir a sonda é afastada da superfície a uma altura entre 40 a 120 nm, onde a força magnética é predominante

Microscopia de Força Magnética

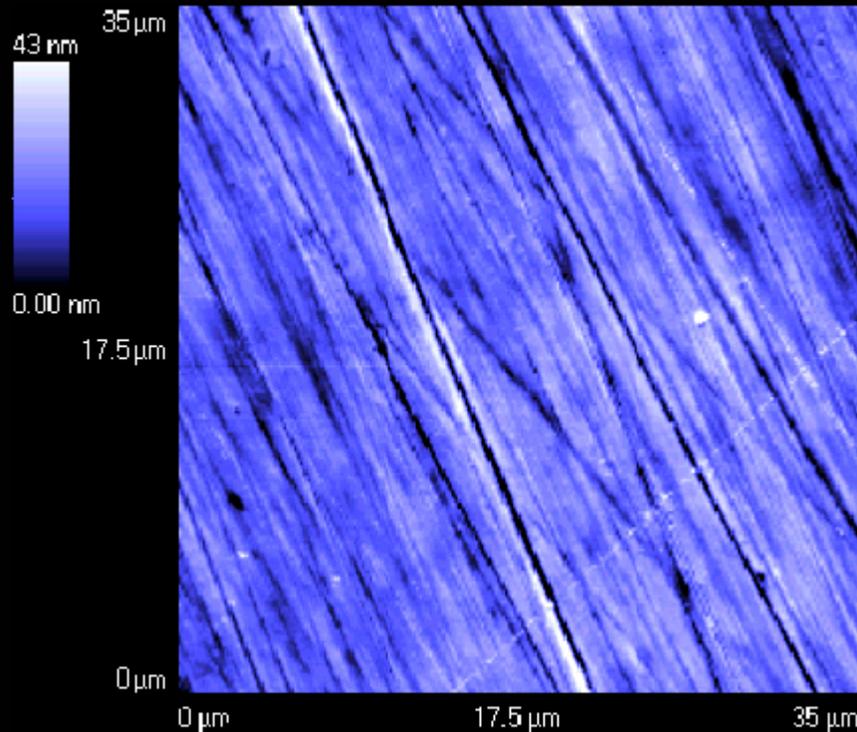
Sonda: Si recoberto com um filme de material magnético, usualmente cobalto ou suas ligas, magnetizado permanentemente. Freqüência de ressonância: ≈ 50 kHz

Resolução: ≈ 50 nm

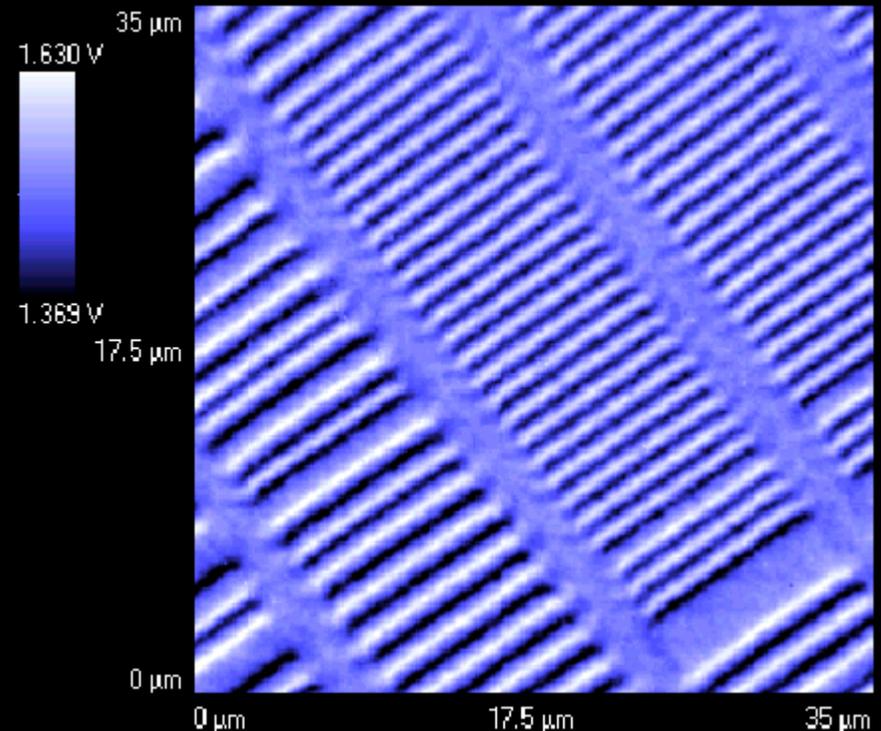
Amostras: Esta técnica pode ser usada para mapear domínios magnéticos em amostras como ferro-fluído, fitas de vídeo e áudio, discos rígidos, etc

Microscopia de Força Magnética

Disco Rígido



Topografia

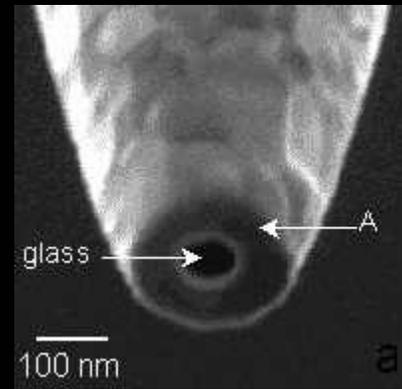


MFM

Microscopia de Varredura Térmica

- Um elemento termicamente resistivo, comumente um filamento de $5\mu\text{m}$ de diâmetro de platina ou ligas de ródio/platina, é acoplado na ponta de varredura do microscópio de força atômica de contato. Este elemento, inserido em uma ponte de Wheatstone, pode ser usado como sensor de fluxo de calor ou sensor de temperatura
- Resolução: $\approx 0,5\ \mu\text{m}$; $0,1^\circ\text{C}$
- Amostras: blendas de polímeros, condutividade térmica superficial a nível microscópico, transições dependentes da temperatura, etc

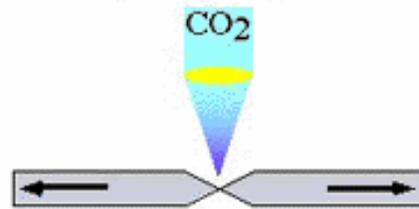
Microscopia Óptica de Campo Próximo



- Uma fibra óptica com extremidade cônica revestida com 100nm de alumínio, e com uma abertura de 50nm de diâmetro, é acoplada na ponta de varredura do microscópio de força atômica de contato
 - Modos de aquisição: transmissão ou reflexão
- Resolução óptica menor que o comprimento de onda. Acoplada a um espectrômetro Raman, possibilidade de resolução de uma macromolécula.
- Amostras com propriedades ópticas

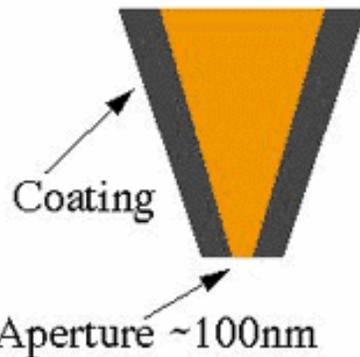
Microscopia Óptica de Campo Próximo

Use single mode optical fiber to make near-field probes.

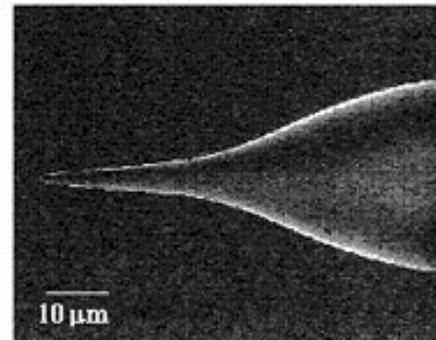


- Fiber is coated with metal (Al, Ag)

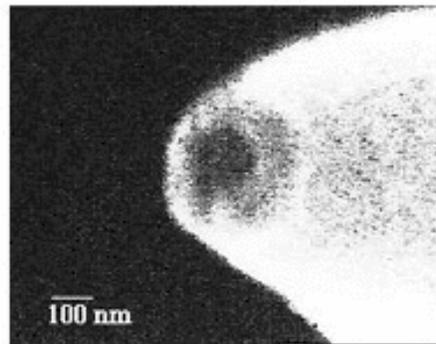
Tapered Fiber



Tapered Fiber



Coated Tip



Considerações Finais

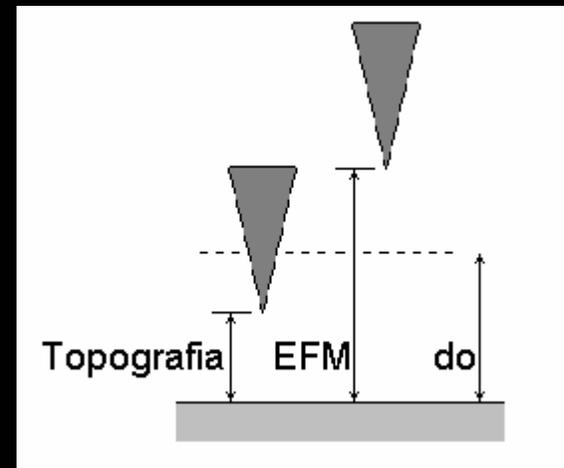
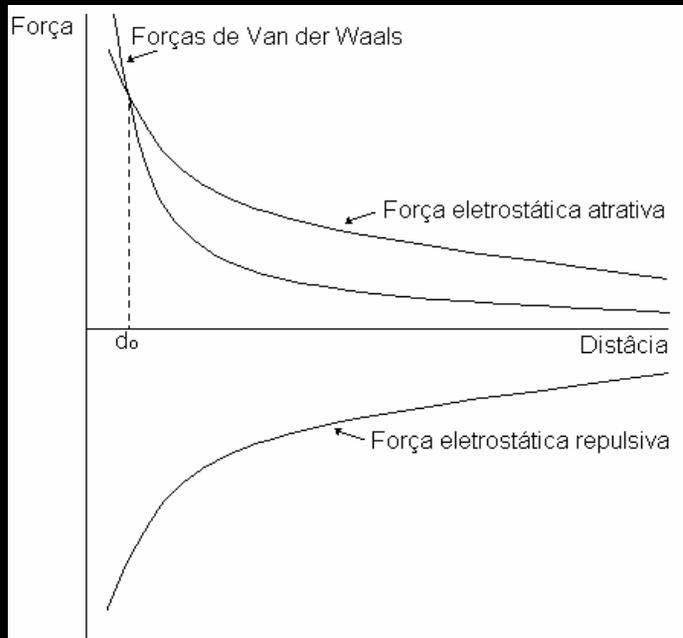
- Mapeamento topográfico e análises físico-químicas em escalas nanométricas.
- Nanomanipulação.
- Nanoengenharia: desenvolvimento de componentes mecânicos, sensores e dispositivos.

Microscopia de Força Elétrica

➤ O campo elétrico é mapeado sobre a superfície de uma amostra.

Topografia → ≈ 10 nm (Forças de van der Waals predominantes)

EFM → 40 a 120 nm (Força elétrica predominante)

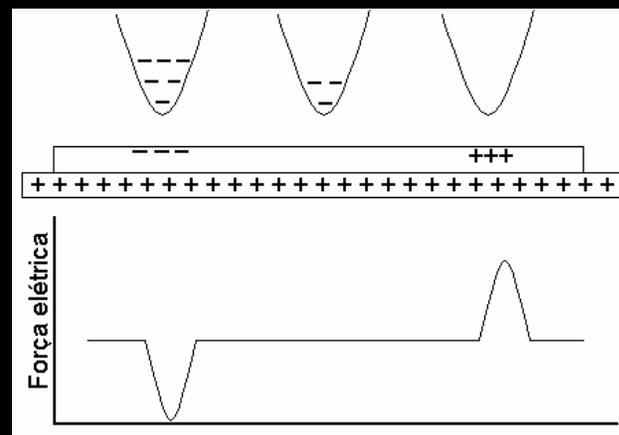
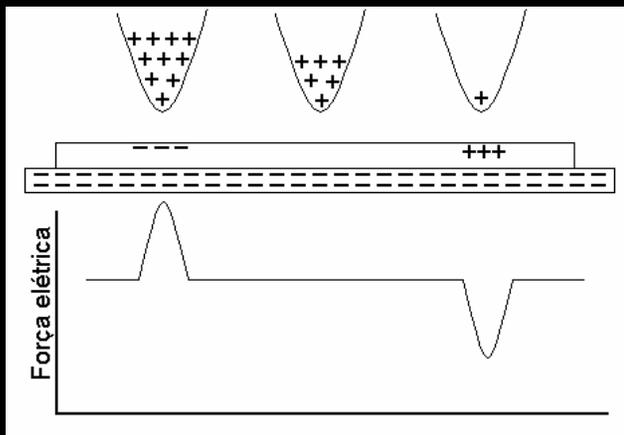
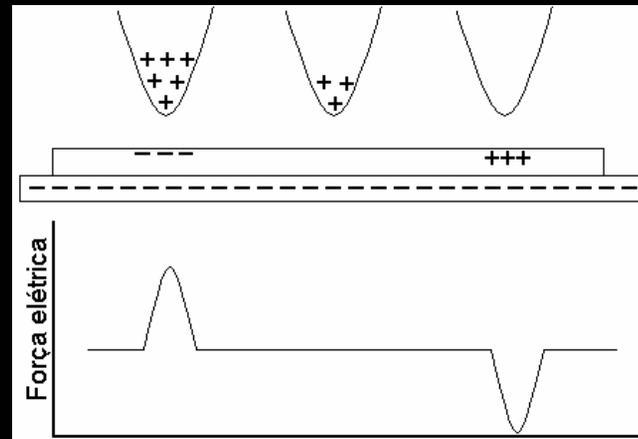
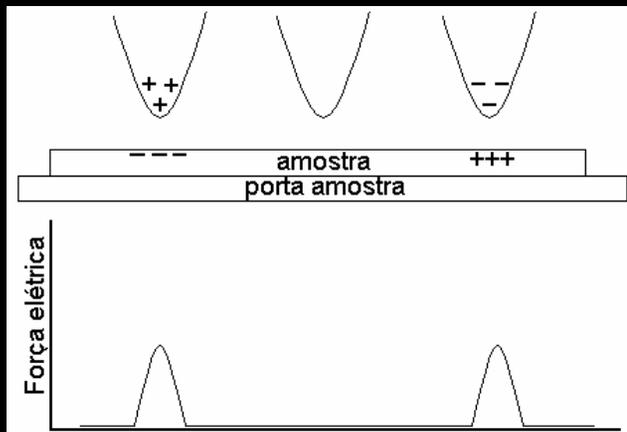


Microscopia de Força Elétrica

Sonda: Si recoberto com um filme de material condutor, usualmente platina. Freqüência de ressonância: ≈ 50 kHz

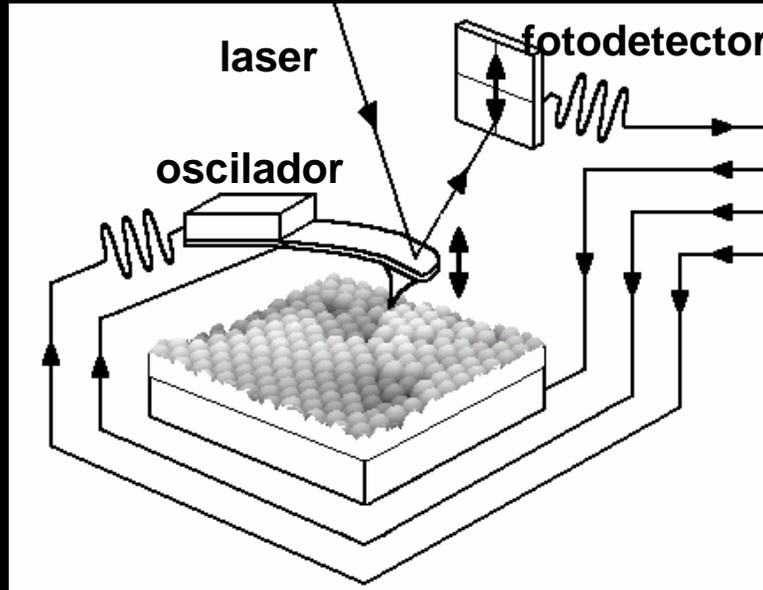
- Amostras: Amostras com diferentes domínios elétricos presentes na superfície. Ex: Circuitos integrados**
- É uma técnica qualitativa, não quantitativa, pois depende das características de cada sonda utilizada**

INDUÇÃO DE CARGA ELÉTRICA NA Sonda



Microscopia de Varredura de Potencial Eletrostático

- O campo eletrostático é mapeado sobre a superfície de uma amostra.



leitura do fotodetector
realimentação do piezo x,y,z
sinal elétrico AC + DC
gerador de frequência

A topografia é adquirida por não contato, e simultaneamente um segundo oscilador insere um sinal elétrico AC na sonda, em uma frequência cerca de 10 kHz abaixo da oscilação mecânica.

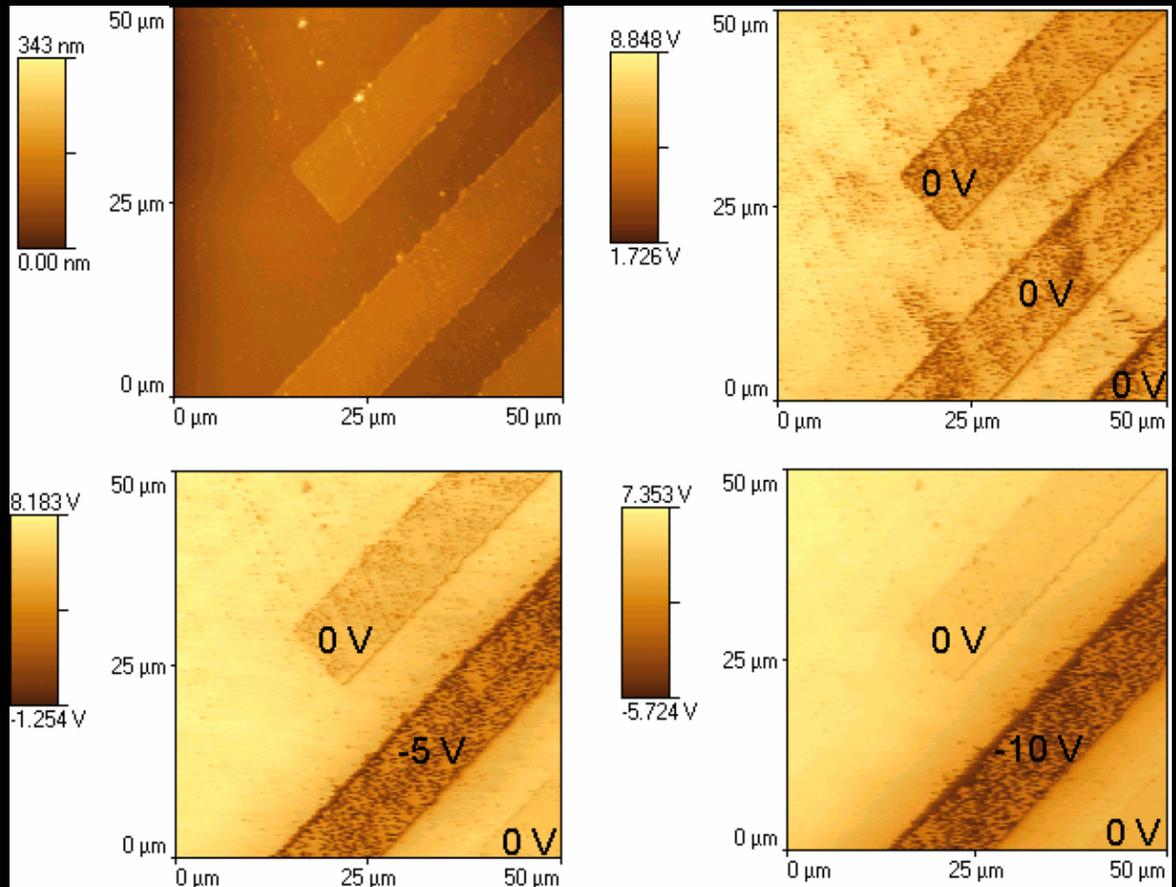
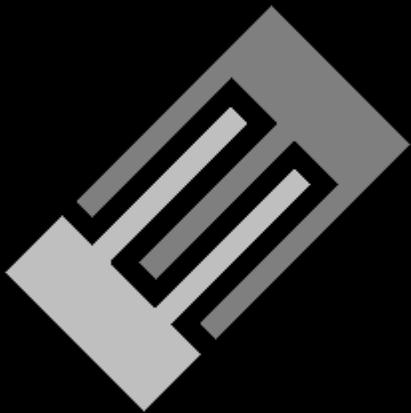
Microscopia de Varredura de Potencial Eletrostático

Sonda: Si recoberto com um filme de material condutor, usualmente platina. Frequência de ressonância: ≈ 50 kHz

- **Amostras:** materiais com diferentes potenciais de superfícies, localizando partículas carregadas na superfície, cargas em materiais dielétricos, circuitos integrados, domínios ferroelétricos, partículas carregadas em polímeros, potencial eletrostático em amostras biológicas, etc.

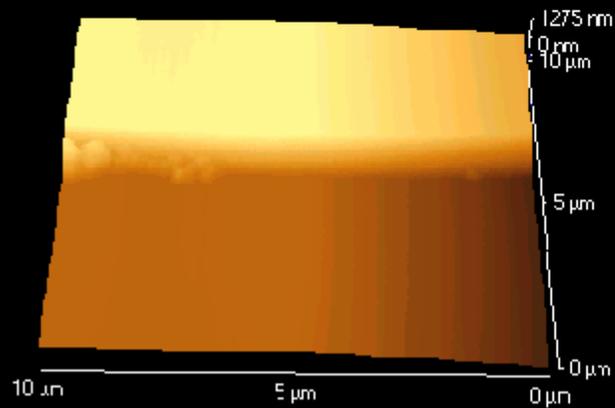
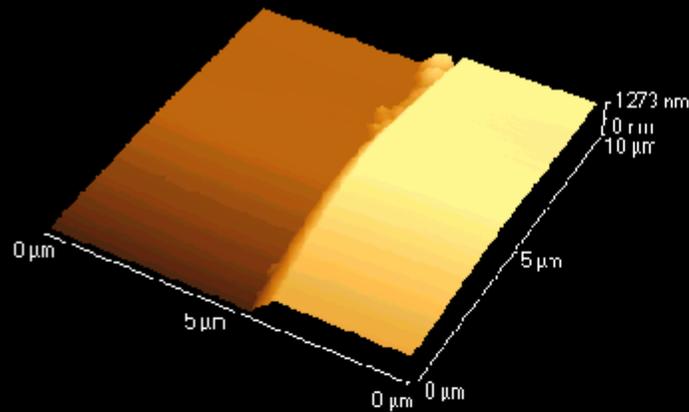
Microscopia de Varredura de Potencial Eletrostático

Amostra Padrão

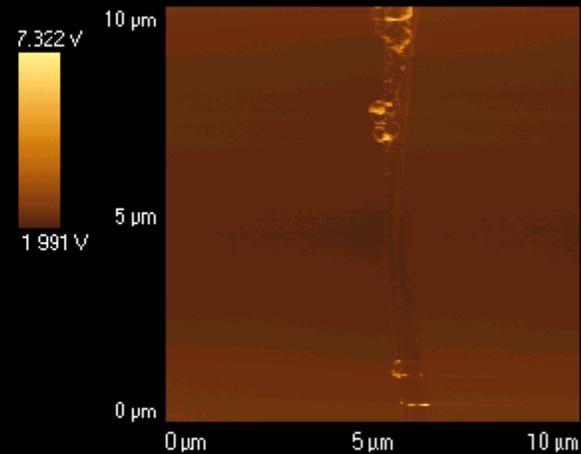


Dióxido de Titânio

Topografia



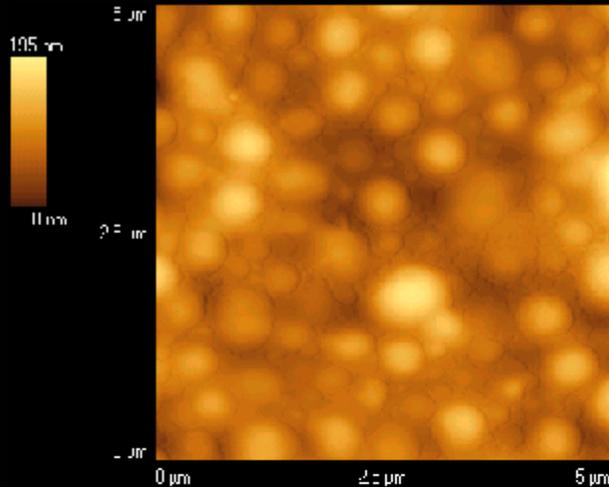
SEPM



Látex natural

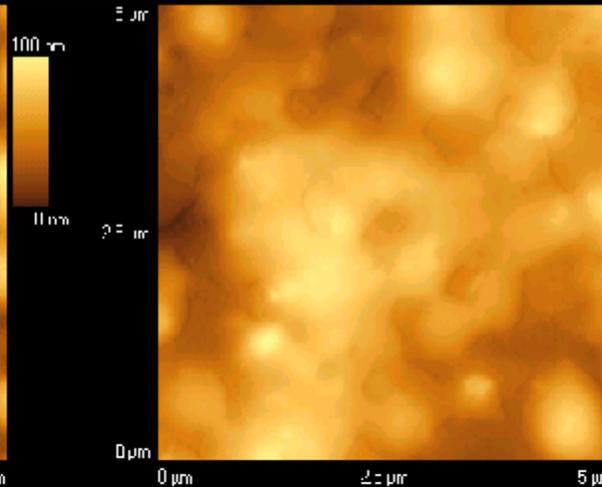
Látex natural sem polifosfato
(superfície em contato com ar)

TOPOGRAFIA



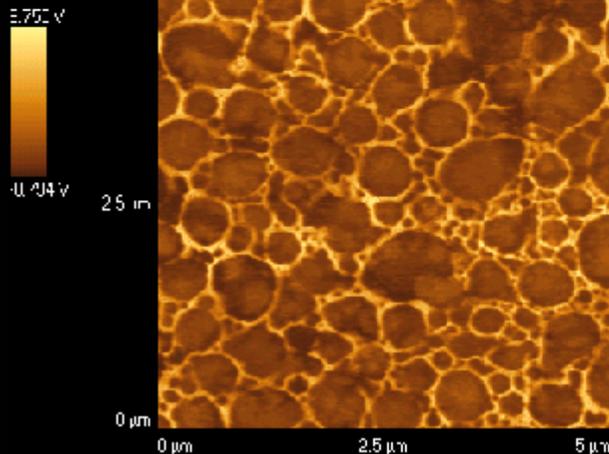
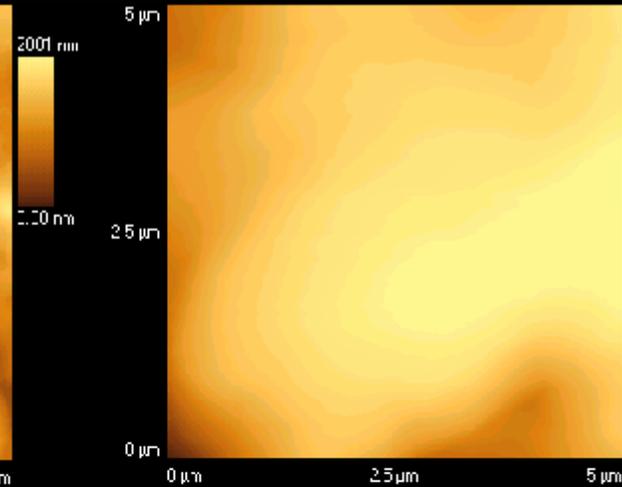
Látex natural com polifosfato
(superfície em contato com ar)

TOPOGRAFIA

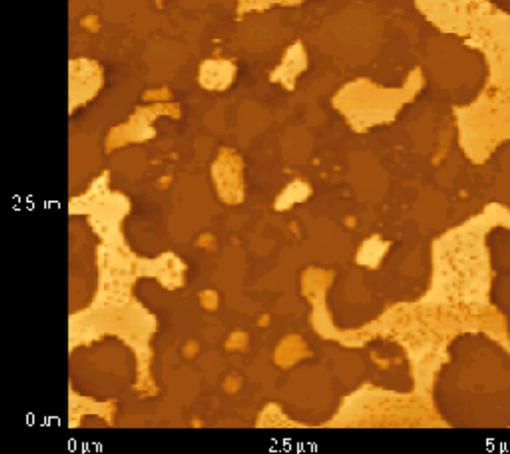


Látex natural com polifosfato
(superfície em contato com vidro)

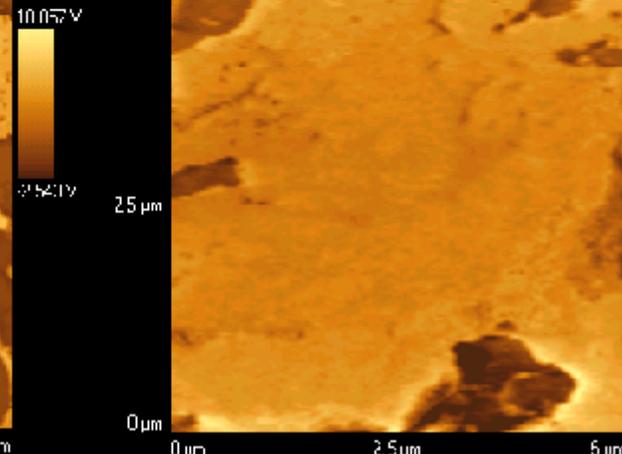
TOPOGRAFIA



SEPM

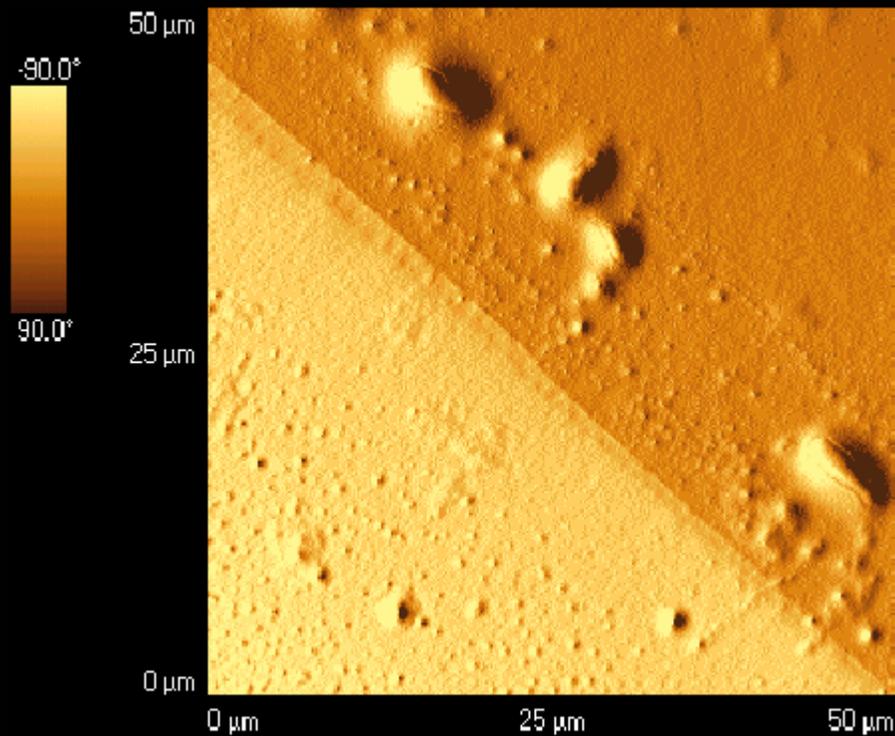


SEPM

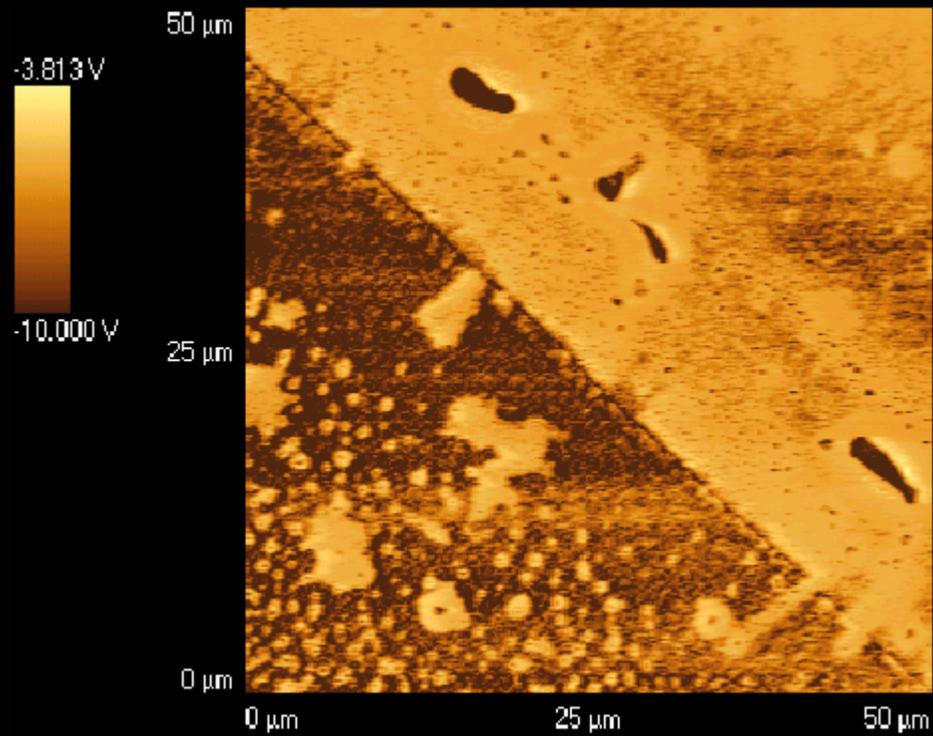


SEPM

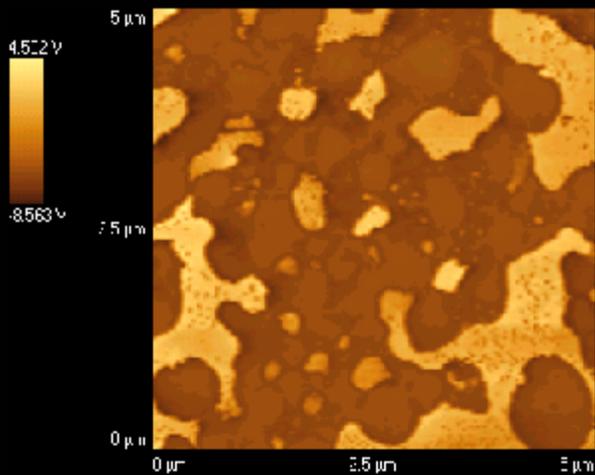
TOPOGRAFIA SOMBREADA - FRATURA



SEPM - FRATURA



SEPM - superfície em contato com ar



SEPM - superfície em contato com vidro

