

Relatório Final F530 - Instrumentação I

Utilização do microscópio de força atômica (AFM) para o estudo de superfícies de nanoestruturas



Discente: Andrea Hernández Rodríguez

[andreinahr x\(arroba\)x hotmai.com](mailto:andreinahr@hotmai.com)

Orientador: Prof. Francisco das Chagas Marques

<http://portal.ifi.unicamp.br/pessoas/corpo-docente/204-319>

Coordenador: Prof. José J. Lunazzi

<http://portal.ifi.unicamp.br/pessoas/corpo-docente/274-141>

1. Descrição do projeto:

Este projeto tem como objetivo a aprendizagem e utilização do microscópio de força atômica (AFM) [1], mostrado na Fig. 1, realizando medidas em diferentes superfícies de nanoestruturas: grafeno[2] (ver apêndice A), nanotubos e micropartículas. Com os dados procederemos a análise das amostras para futuras investigações em diversas áreas. Temos como principal objetivo:

- 1) Identificar películas de grafeno depositado em superfícies de silício e/ou vidro. Determinar dimensões e espessuras e distribuição no substrato, rugosidade.
- 2) Identificar nanopartículas metálicas de prata e/ouro. Determinar tamanho, distribuição, rugosidade.
- 3) Imagens de nanotubos distribuídos em uma superfície plana. Identificar os nanotubos, distribuição, rugosidade.



Fig. 1- AFM Bruker Veeco o qual será utilizado no projeto

2. Resumo:

O microscópio de Força Atômica (AFM) é utilizado na caracterização topográfica de uma grande variedade de materiais, proporcionando uma interessante técnica para o estudo de superfícies. Sendo estudadas neste projeto as seguintes superfícies nanoestruturadas: uma padrão, uma de nanopartículas de prata, uma de uma nanopartículas de oxido de grafeno e uma composta por um filme MMt/PEI sobre uma lâmina de quartzo.

3. Historia do AFM:

O primeiro microscópio de Força Atômica foi inventado por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber no início de 1980, mostrados na figura 2, com objetivo de medir forças menores a $1\mu\text{N}$ entre a superfície da ponta e a superfície da amostra. Este desenvolvimento fez que anos depois, 1986, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer ganhassem o Prêmio Nobel de Física por seu trabalho em microscopia de tunelamento[3][4]. Conseguindo também o reconhecimento para o desenvolvimento da técnica de microscopia poderosa, que consiste na formação de imagens de cada um dos átomos sobre uma superfície metálica ou semicondutora, digitalizando a ponta de uma agulha através da superfície a uma altitude de poucos diâmetros atômicos [5][6]. O AFM se encontra entre os dispositivos de maior êxito[1].

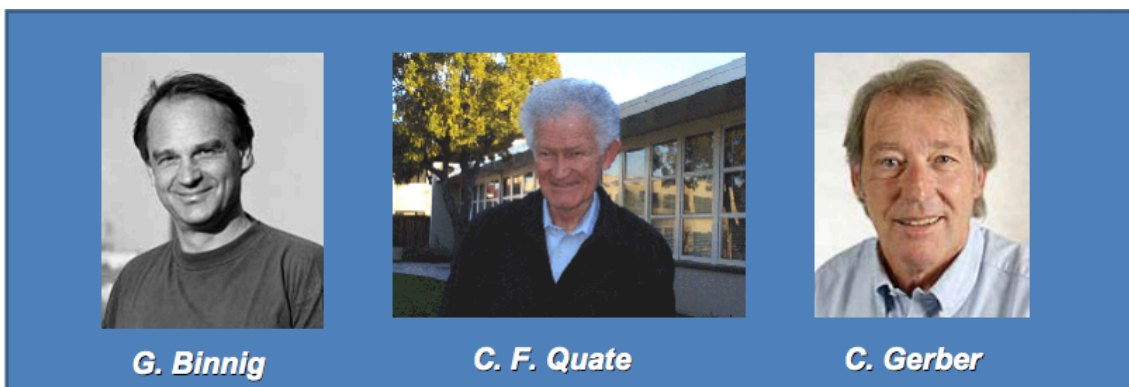


Fig. 2- Inventores do AFM

A microscopia de força atômica faz possível estudar superfícies de materiais com a obtenção de imagens de macromoléculas com uma resolução quase atômica, e com vantagens sobre a microscopia eletrônica e óptica já que não será preciso tornar a amostra condutora [7].

4. Descrição da técnica de microscopia de força atômica:

A microscopia de força atômica é uma técnica de análise que consiste na varredura da superfície de uma amostra com uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica [3]. Podemos ver o esquema de um AFM na Fig. 3.

O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra. O detector mede a flexão que ocorre quando a ponta varre a superfície e, assim, é como um mapa topográfico é obtido[1][4].

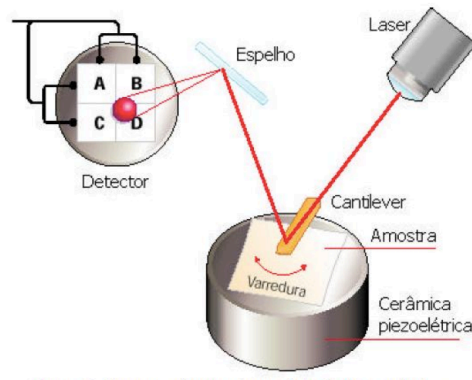


Fig. 3. Esquema de um AFM.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui [5].

A técnica se tornou um excelente perfilador topográfico de superfície e medidor de força normal em micro e nanoescala. Hoje as análises são feitas em áreas multidisciplinares como Física, Química, Biologia, Engenharia de Materiais, Eletrônica e Nanotecnologia. Essa variedade é possível, porque a técnica pode ser usada em amostras condutoras ou isolantes, magnéticas ou não magnéticas, secas ou em líquidos[4].

Um dos aspectos mais importantes na resolução das imagens obtidas por AFM é a agudeza da ponta, esta é mostrada na Fig.4. As primeiras utilizadas pelos pioneiros da AFM consistia em colar o diamante sobre os pedaços de papel alumínio. Hoje em dia as melhores pontas com o melhor raio de curvatura são em torno de 5 nm[1].

A vantagem principal do AFM como uma ferramenta de imagem é que ele não sofre das limitações de difração dos microscópios óticos ou eletrônicos.

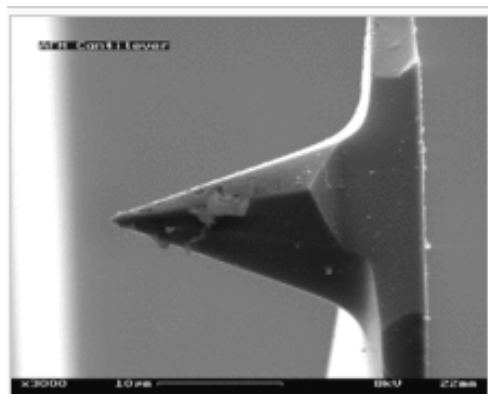


Fig. 4. Ampliação a 3000x de uma ponta usada de AFM.

5. Trabalho realizado:

A realização do trabalho de instrumentação se desenvolveu do seguinte modo:

- 1- **Leitura de papers informativos sobre a utilização do AFM [1-9].**
- 2- **Treinamentos para a compreensão e manejo do AFM:**

2.1 – Componentes do AFM:

- . **cristal piezolétrico:** é o encarado de conduzir o feixe de laser na sua frequência de ressonância e uma vez conectada a amostra ao piezoeléctrico realiza a função do barrido da amostra.
- . **amostra:** componente a ser medida.
- . **mola (“cantilever”):** lugar de suporte da ponta.
- . **ponta:** um dos aspectos mais importantes na resolução das imagens obtidas é a agudeza da ponta sendo de maior consideração o radio de curvatura, um radio de curvatura de 5 nm produz uma maior área de visualização da amostra a medir pelo que podemos considerar que este radio é o melhor para a toma de medidas.
- . **diodo laser:** é uma superfície espelhada que reflete a luz de um feixe de laser, esta luz é incidida no detector
- . **detector:** é o encarado da recolhida do sinal de saída

Ilustro um diagrama representativo das componentes de funcionamento do AFM na Fig. 5 para uma melhor compreensão.

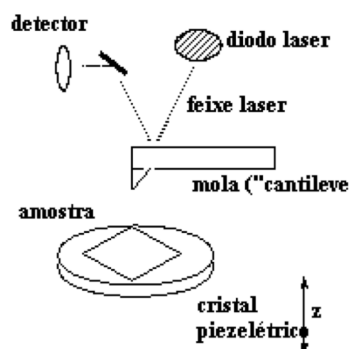


Fig. 5. Diagrama representativo das componentes de funcionamento do AFM

2.2 – Técnicas principais para medidas de topografia (perfil da mostra):

2.2.1 Modo contato:

Por a sua simplicidade foi o primeiro utilizado quando o AFM foi inventado. No varrido em modo contato, ilustrado na **Fig. 6**, a força entre a ponta e a amostra se mantém constante. A deflexão da ponta estática é usado como um sinal de realimentação[8].

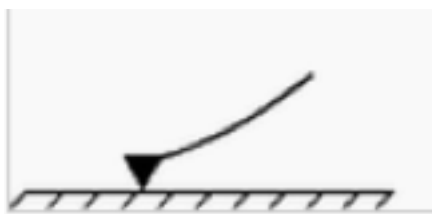


Fig. 6. Modo contato

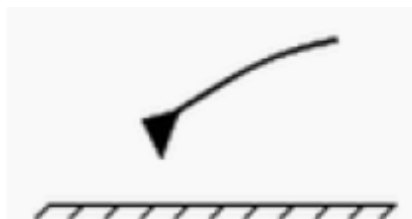


Fig. 7. Modo Tapping

A força de adesão é a força fundamental no modo contato:

$$F_{adh} = 4\pi R\gamma_L \cos\theta \quad (1)$$

γ_L é a tensão superficial da água, θ é o ângulo do menisco entre a ponta e a amostra, e R refere-se ao raio da ponta e da amostra.

Em condições normais, a força de adesão é de cerca de 7nN. Esta é uma das principais desvantagens do modo contato[9].

No modo contato o principal problema é que as amostras macias e delicadas podem ser danificadas. Por isso, o modo contato funciona especialmente bem com amostras fortemente aderentes à superfície.

2.2.2 Modo Tapping:

Este modo apareceu como uma tentativa de evitar os problemas inerentes ao modo de contato. No modo tapping a ponta está em intermitente contato com a superfície no mesmo tempo que ele vai varrendo, como mostra a Fig. 7. Em este modo se faz vibrar a micropalanca até a sua frequência de ressonância utilizando para isso o atuador piezoelétrico. A interação ponta-superfície modifica a amplitude, frequência e fase da ressonância, enquanto o circuito fechado de realimentação mantém constante uma destas três propriedades[8].

As vantagens principais que o modo tapping tem é a redução do desgaste da ponta e da mostra.

2.3 – Calibração:

2.3.1 – Alinhamento do laser:

O raio laser é direcionado sobre o cantilever quando esta colocado no devido lugar. Para proceder a esse alinhamento temos diferentes comandos e um detector que é o responsável de medir a diferença de tensão. Para um bom alinhamento do laser tenho que fazer que o laser este a zero voltios ali teremos certeza que ele fica no médio e temos um bom alinhamento. Mostrado na **Fig. 8**.

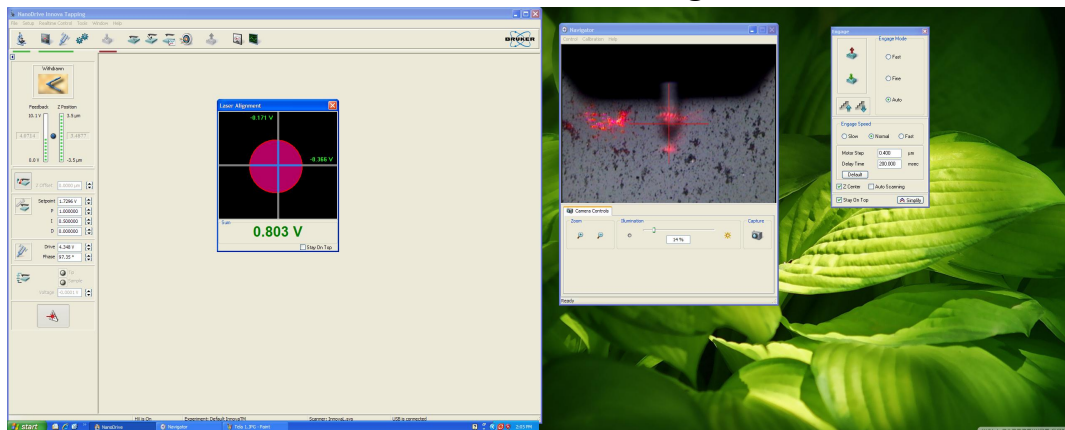


Fig. 8. Ilustração do alinhamento do laser

2.3.2 – Determinar a frequência de ressonância:

Determinaremos a frequência de ressonância com a qual queremos trabalhar. Se tomamos uma frequência de ressonância na faixa da esquerda estaremos trabalhando com o modo tapping e se tomamos a frequência de ressonância da faixa da direita estaremos trabalhando no modo contato. Tal e como é mostrado na **Fig. 9**.

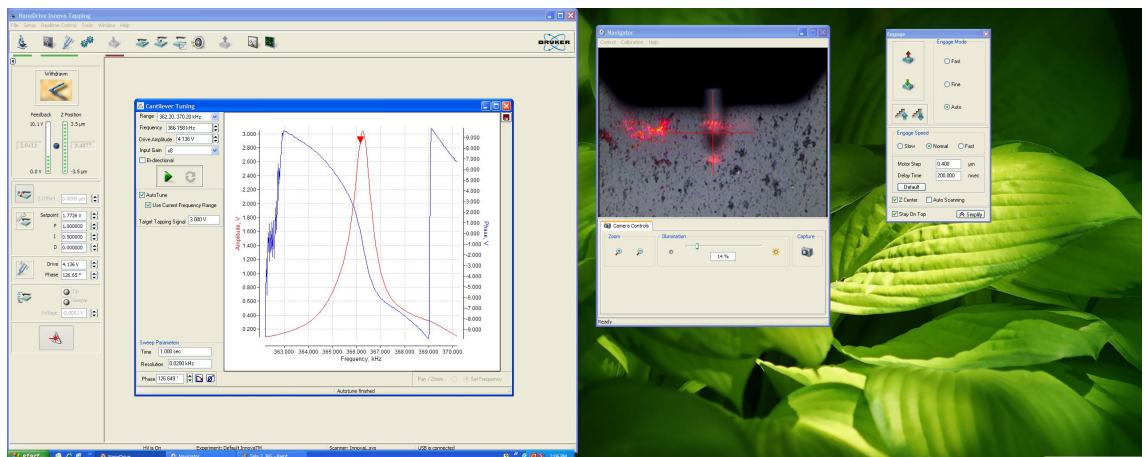


Fig. 9. Tela correspondente a frequência de ressonância.

2.3.3 – Determinar a amplitude de oscilação:

A amplitude de oscilação é proporcional a distancia pelo que a maior distancia da amostra maior amplitude de oscilação. Quando estamos a uma distancia perto da amostra temos uma repulsão forte e quando estamos a uma distancia mais longe estamos no regime de forças atrativas.

O sistema de retroalimentação corrige a variação da amplitude de oscilação do cantiléver.

2.3.4 – Determinar os parâmetros de feedback (PID):

O controlador PID (**P**roportional **I**ntegral **D**iferencial) é um mecanismo de controle por realimentação que tenta corrigir a diferença de erro entre a variável medida e o ponto fixo dado, calculando e executando uma determinada ação (resposta ou saída) para modificar a variável medida. A resposta vai ser a soma dos três términos: o **P** (que é proporcional ao erro), o **I** (que é proporcional à integral do erro) e o **D** (que é proporcional a derivada do erro). Como padrão colocamos P:1 I:0,5 D:0, este parâmetro é o vai ser clave na hora da realizar a medida, dependendo de como variemos ele vai variar a medição.

2.3.5 – Determinar a velocidade de varredura:

A velocidade de varredura é a que vai definir o mínimo de informação arbitrário dependendo do tamanho que quero medir.

A frequência de varredura varia de 0,2 Hz-2Hz.

Um período se compor por a volta completa de ir e voltar. E sabemos que o período é o inverso da frequência .Pelo que a velocidade de varredura e o espaço de varredura recorrido em um período:

$V_{\text{varredura}} = 2d/T = 2df_v$; sendo d = espaço de varredura(tamanho do pixel) e T = o período de varredura e f_v = frequência de varredura.

Em todo o projeto as medidas foram:

$d < 1\mu\text{m}$ usamos a faixa toda de 0,2-2 Hz.

$1 < d < 20\mu\text{m}$ usamos a faixa de 0,2-1,5 Hz.

$20\mu\text{m} < d$ a faixa estra restrita a 1Hz.

Então se eu diminuo d aumenta a frequência de varredura e se aumento d diminuo a velocidade de varredura

3- Preparação das amostras topográficas.

A primeira amostra topográfica medida é uma amostra padrão que é enviada pelo fabricante e serve para a calibração do AFM pelo que não precisamos preparar esta amostra para ser medida. A segunda amostra medida é um filme de 10 bicamadas (MMt/PEI) sobre uma lamina de quartzo. Pelo que para a preparação de esta amostra foi necessária uma solução de MMt feita em uma concentração de 1mg/mL e uma solução de PEI foi feita em uma concentração de 1mg/mL, as duas foram preparadas com soluções de água ultrapura obtida de um sistema Sartorius. A deposição de esta amostra se produz pela técnica LbL (ver apêndice B). A amostra de óxido de grafeno foi preparada em uma concentração de 4mg/mL, a amostra de nanopartículas de prata com uma concentração de 0,02 mg/mL e a amostra de nanotubos de carbono se preparou com uma concentração de 1mg/mL. Todas se dispersaram em água e são da marca Sigma-Aldrich. Sendo a amostra de nanotubos de carbono especificamente Carbon nanotube, multi-walled.

6. Resultados obtidos:

Uma vez conhecido o funcionamento do AFM e do programa de tratamento de dados (NanoDrive) procedemos a caracterização da primeira amostra topográfica[10] (ela é uma amostra padrão que serve para calibrar o AFM) e sobre ela vou analisar a alteração da imagem da amostra com a variação dos parâmetros PID.

Para analisar a variação do PID realizamos duas medições diferentes com a mesma amostra:

	Medida 1	Medida 2
P	1	5
I	0,5	1
D	0	0

Para uma melhor análise da variação do PID obtemos três imagens de diferente tipo:

- Imagem do perfil da amostra (**Fig. 10**)
- Imagem em 3D da amostra (**Fig. 11**)

- Imagem em 2D da amostra (**Fig. 12**)

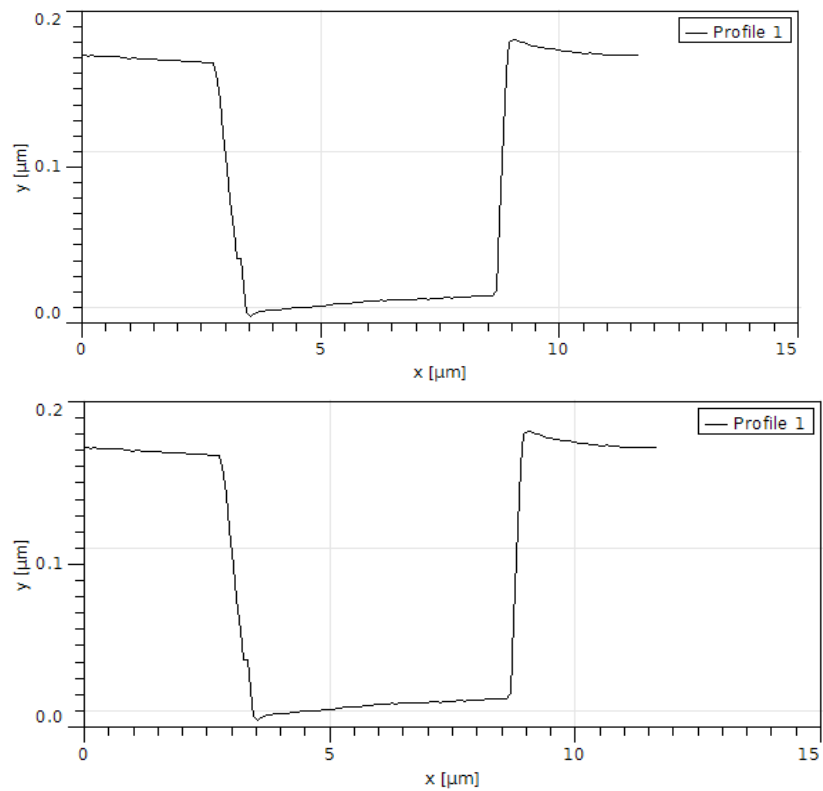


Fig. 10. Perfil da amostra. Na parte superior da medida 1 e na parte inferior da medida 2

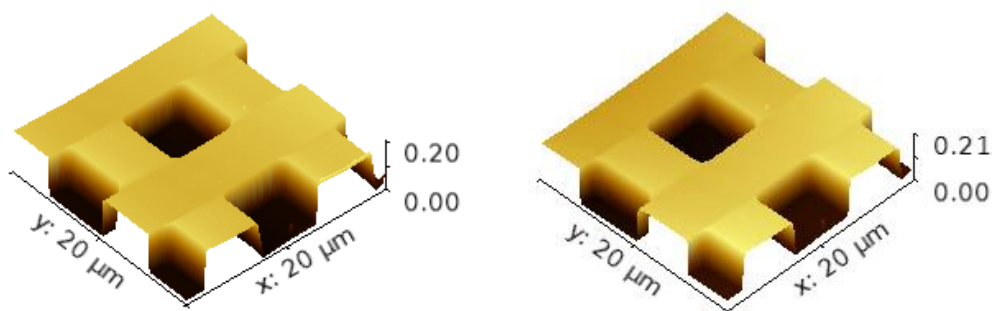


Fig. 11. Imagem da amostra em 3D. Na esquerda da medida 1 e na direita da medida 2

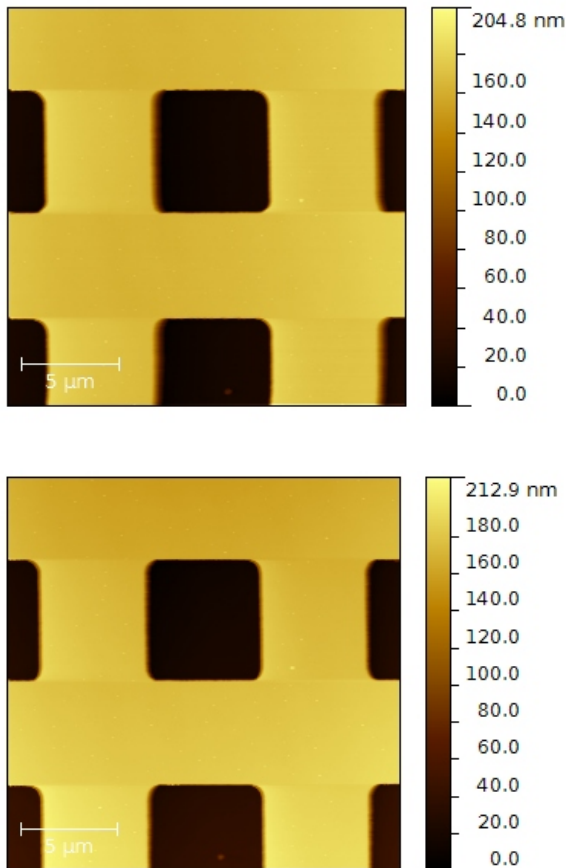


Fig. 12. Imagem da amostra em 2D. Na parte superior da medida 1 e na parte inferior da medida 2

Como podemos ver na Fig. 12 existe uma alteração na parte esquerda da borda dos quadrados tendo um maior gradiente o da figura de acima. A diferença de gradiente na borda é produzida a causa da mudança do parâmetro PID já que quando aumentamos o parâmetro de PID se produz um aumento na velocidade de resposta do sistema, que é a mesma velocidade com a que o piezelétrico sobe ou baixa sobre a amostra, produzindo de esta forma que a figura de abaixo tenha uma resposta mais rápida e a consequência que o gradiente seja menor.

Em esta amostra estudamos as diferenças que se produzem na imagem com uma mudança do parâmetro PID nas amostras a seguir vamos a determinar dimensões, espessuras, distribuição no substrato, rugosidade.

Como podemos ver na Fig. 13 observamos diferentes nanopartículas de prata. Escolhendo três partículas diferentes para analisar a diferença de tamanho mostrado na Fig. 14, perfil mostrado na Fig. 15 e rugosidade na Fig. 16 e a distribuição das partículas na Fig. 17.

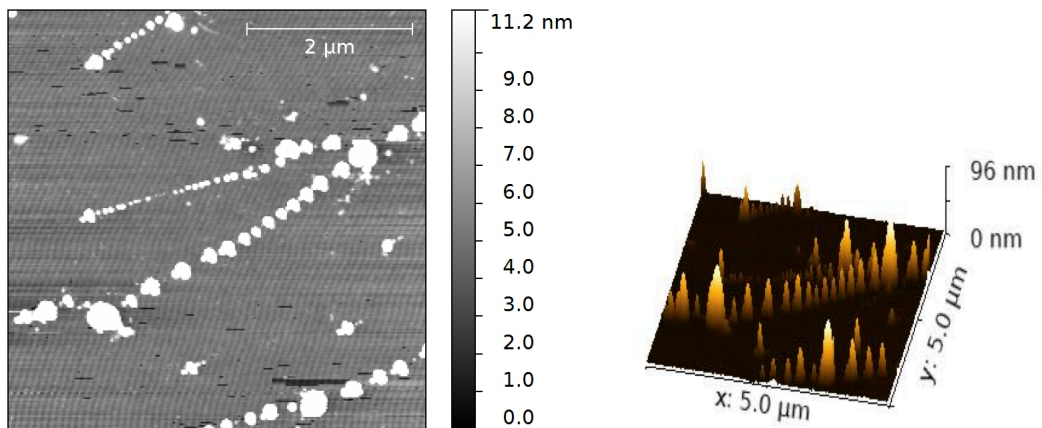


Fig.13. Imagem da amostra de partículas de prata em 2D e 3D.

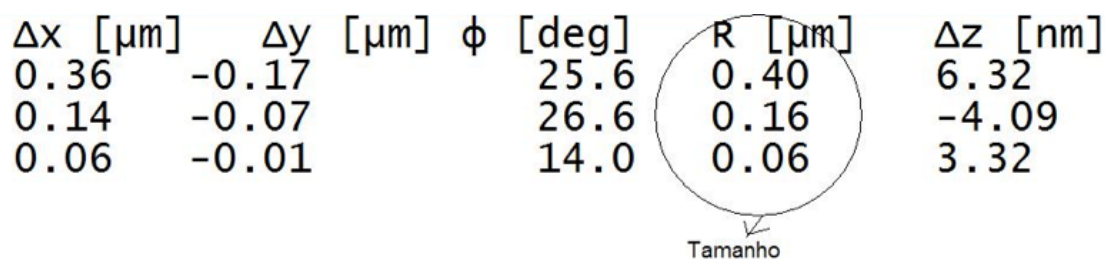


Fig.14 . Tamanho de três nanopartículas de prata diferentes.

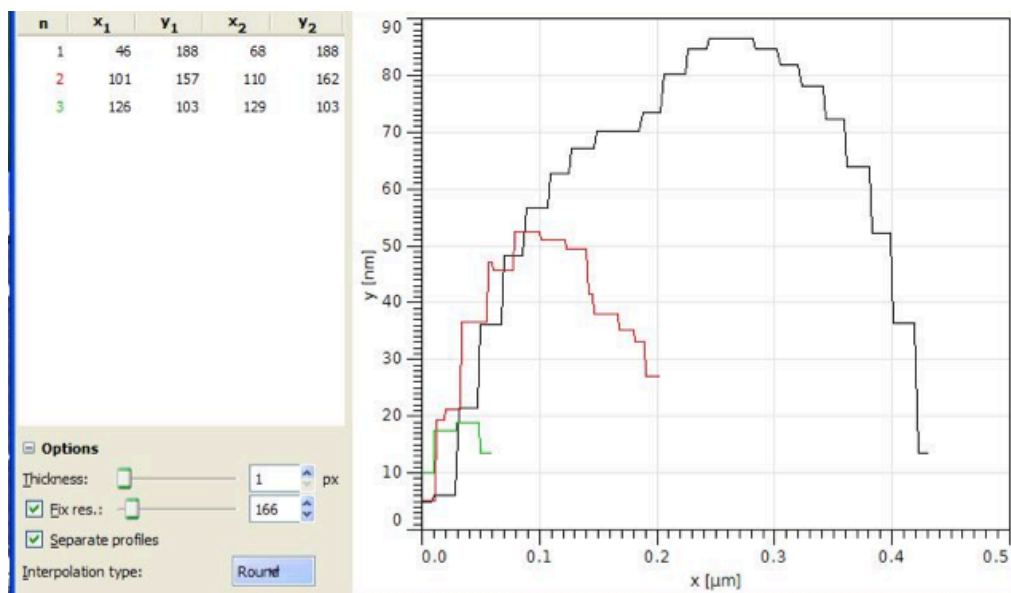


Fig.15. Perfil de três nanopartículas de grafeno diferentes.

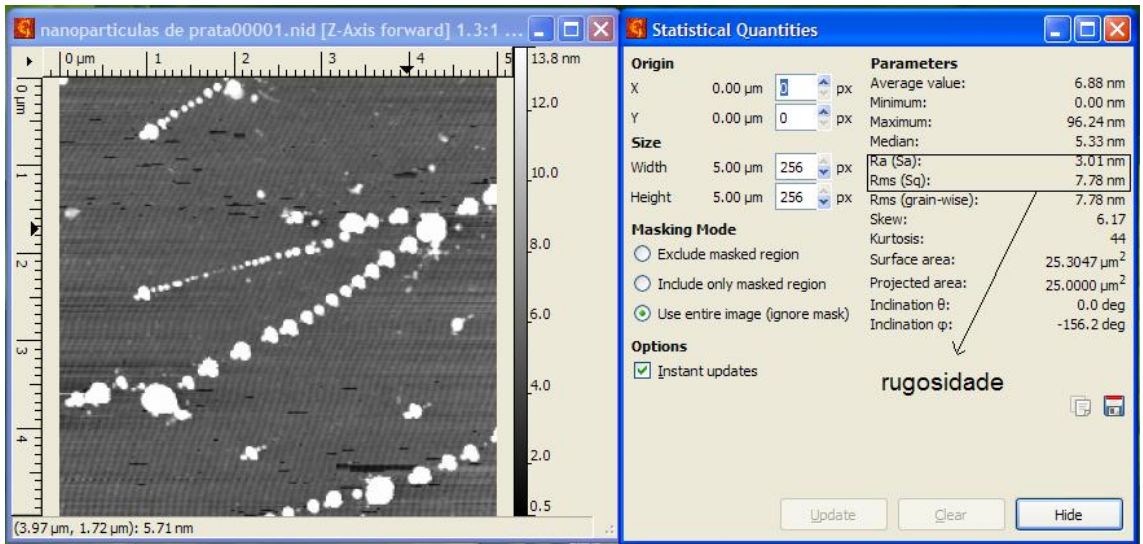


Fig.16. Medição da rugosidade da mostra de oxido de grafeno.

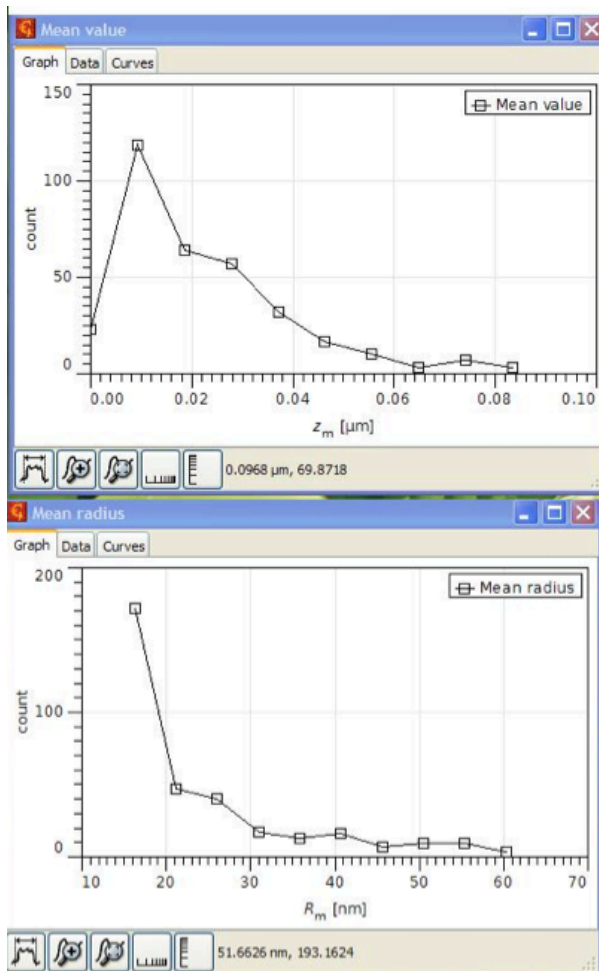


Fig. 17. Graficos correspondentes a distribuição das partículas.

A continuação é mostrado nas Figuras 18 e 19 as diferentes imagem realizadas sobre uma amostra de óxido de grafeno. Estudando neste ponto como afeta a mudança de cor nas diferentes imagem das amostras, esta mudança em ocasiões ajuda em uma melhora identificação e caracterização da amostra. Em esta amostra também caracterizamos os seguintes valores para diferentes partículas de óxido de grafeno: O tamanho, mostrado na Fig.20, a rigorosidade, mostrado na Fig. 21.

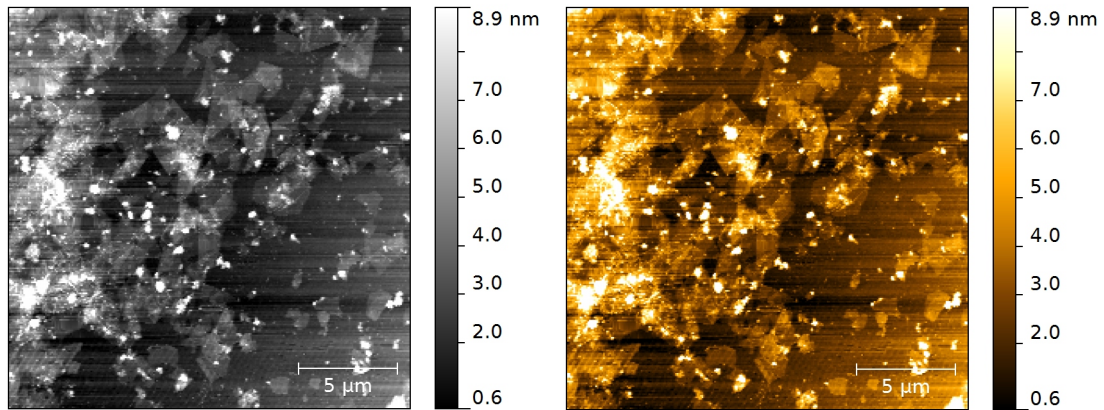


Fig. 18. Imagem da amostra de óxido de grafeno visualizada em diferentes cores.

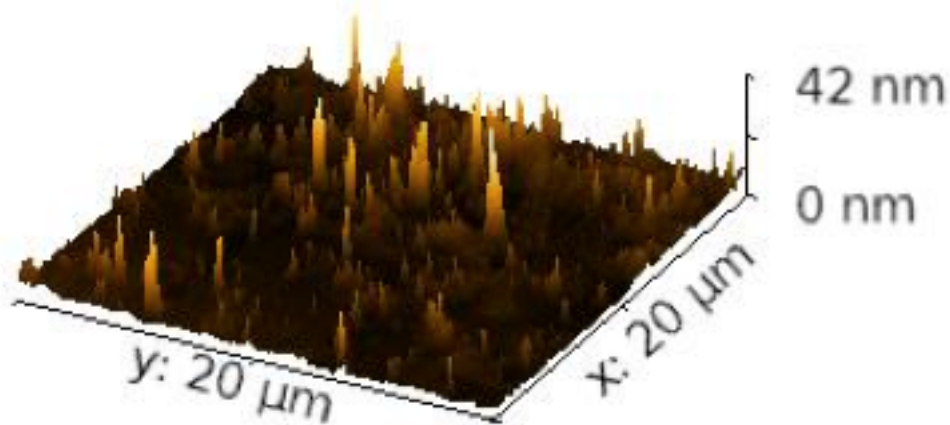


Fig.19 .Imagem da amostra de óxido de grafeno em 3D.

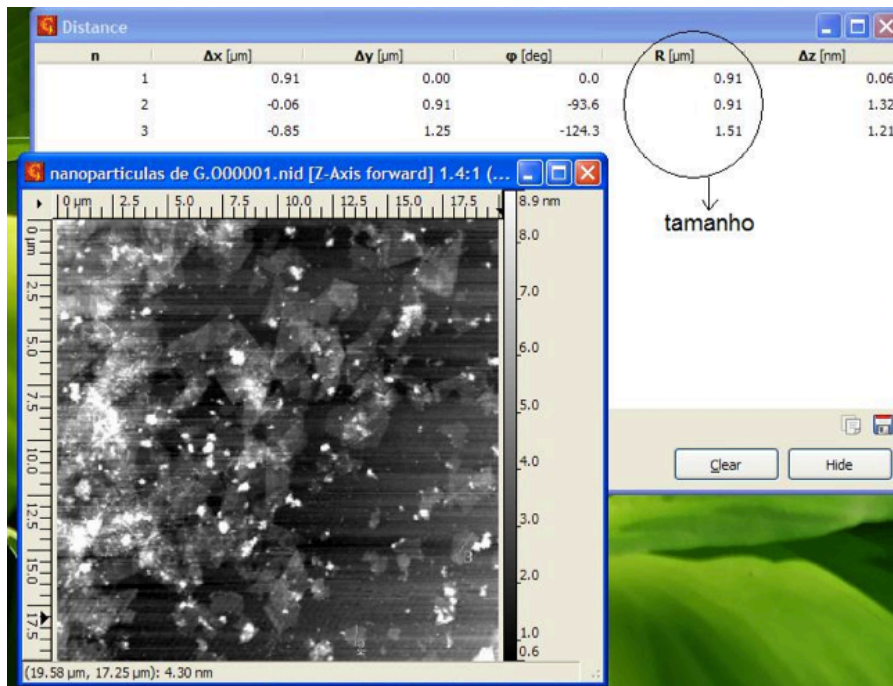


Fig. 20. Partículas de óxido de grafeno com sus respectivos tamanhos.

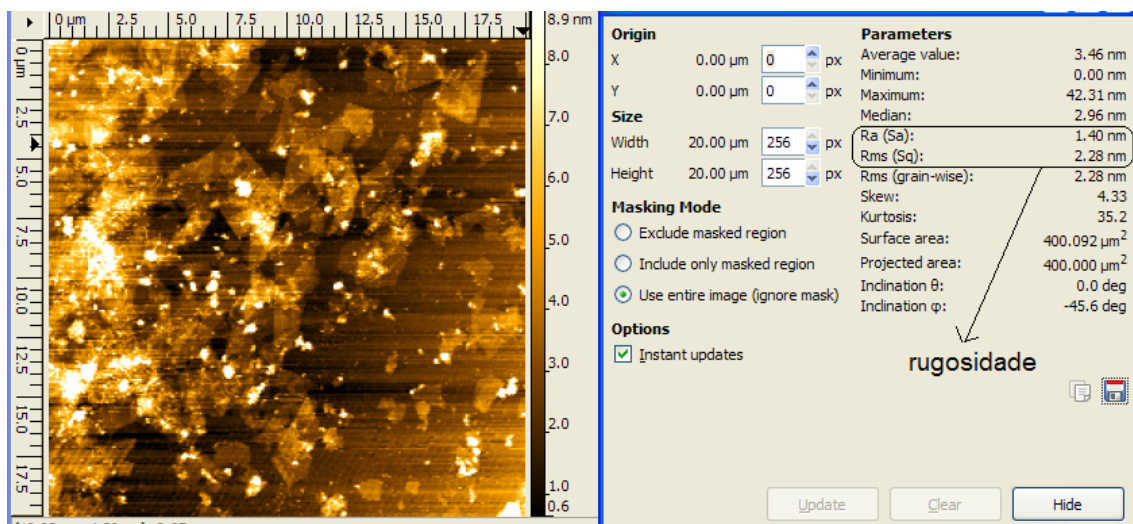


Fig.21 . Rugosidade das nanopartículas de óxido de grafeno.

Escolhemos uma pequena área da região da Fig. 18 que ajudará na complementação do estudo das nanopartículas de oxido de grafeno como podemos ver na Fig. 22. Do mesmo jeito obtivemos o perfil (mostrado na Fig. 23), rugosidade (mostrado na Fig. 24), tamanho (mostrado na Fig. 25).

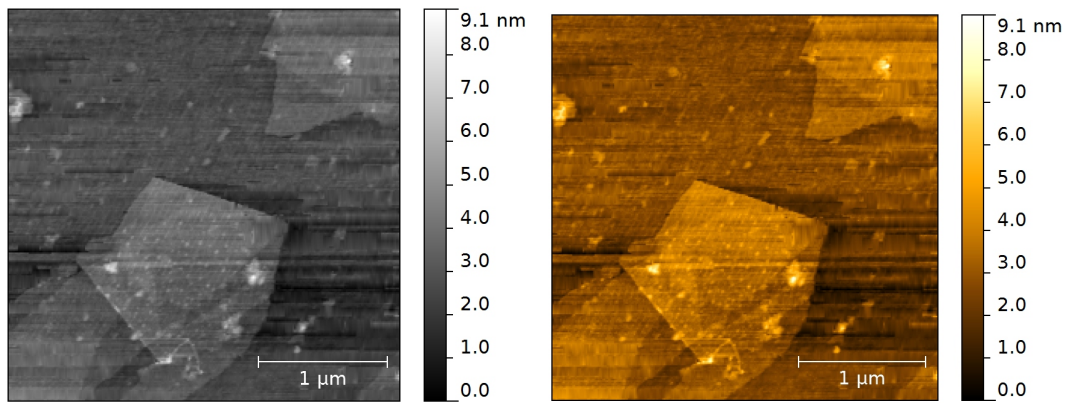


Fig. 22. Imagem de uma nanopartícula de óxido de grafeno visualizada em diferentes cores.

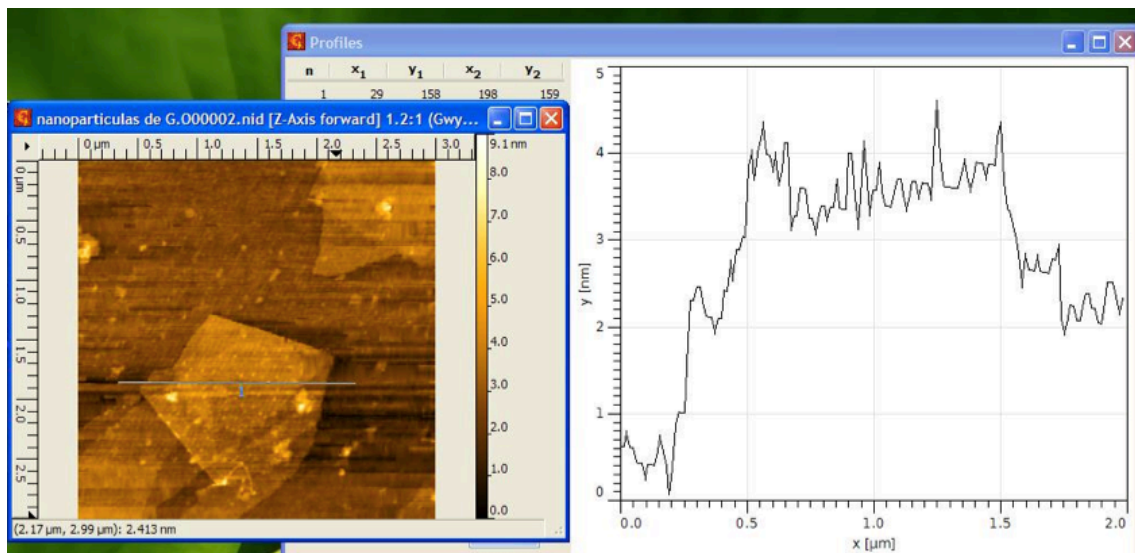


Fig. 23. Perfil de uma nanopartícula de oxido de grafeno.

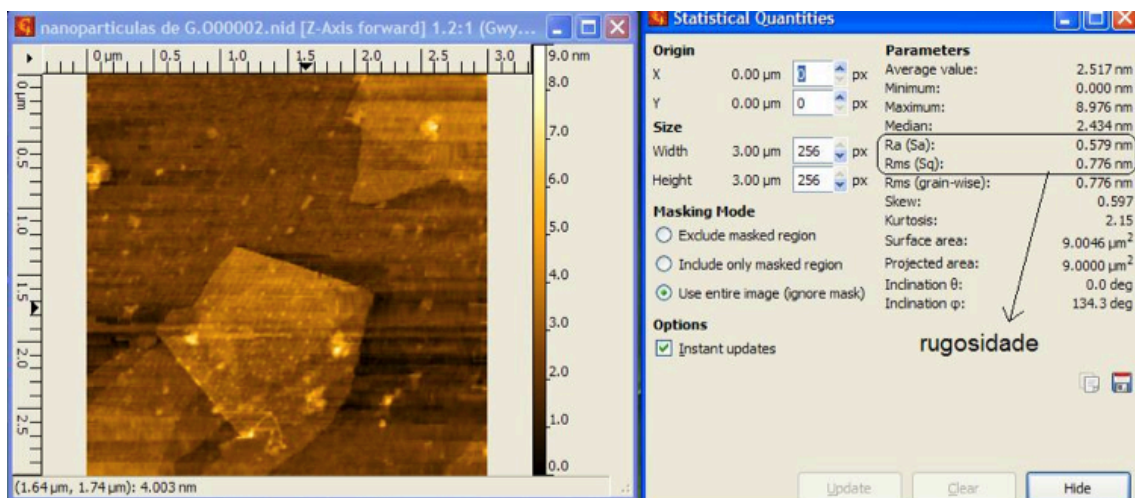


Fig. 24. Rugosidade de uma nanopartícula de oxido de grafeno.

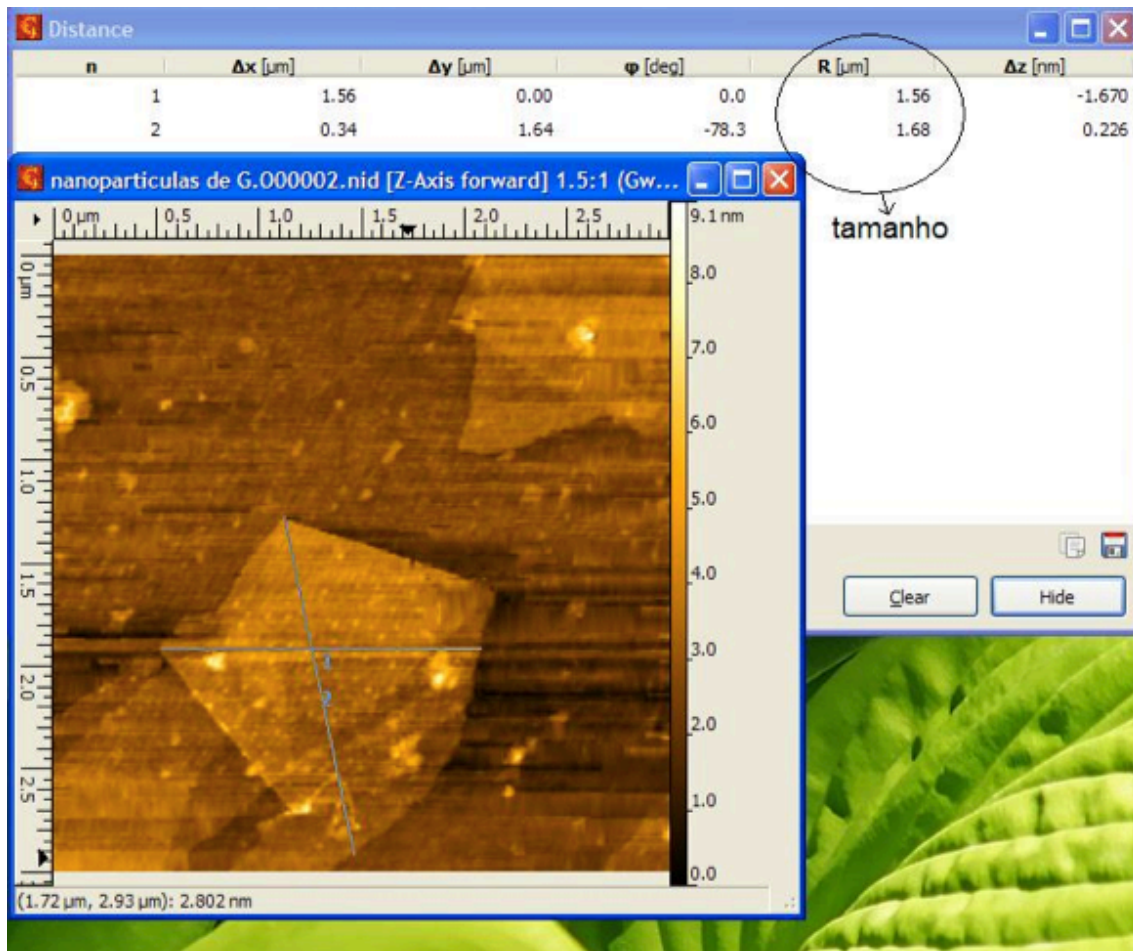


Fig. 25. Tamanho de uma nanopartícula de óxido de grafeno.

Como podemos ver a primeira vez que medimos a nanopartícula na Fig. 20 o tamanho foi de 1,51 μm e uma vez que medimos sobre a nanopartícula em sim tivemos um tamanho de 1,56 μm . Podemos falar que quanto maior proximidade da ponta do AFM a amostra maior precisão.

As figuras 26 e 27 são as correspondentes a um filme formado por 10 bicamadas de MMT/PEI sobre uma lamina de quartzo, quis medir estas amostras para fazer uma união entre as duas disciplinas F530 e F590 já que achei legal como uma pode complementar a outra e vice versa.

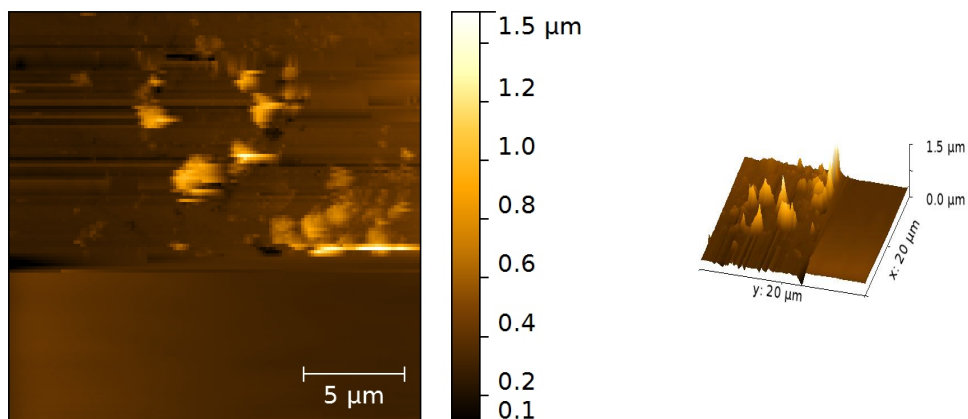


Fig. 26. Imagem da amostra de um filme formado por 10 bicamadas de MMt/PEI em 2D e 3D.

Na figura 16 podemos apreciar na mesma imagem duas partes claramente diferenciáveis a parte inferior se produz quando a amostra se encontrava longe da ponta. Uma vez que se aproxima a ponta a amostra se produz a imagem de acima. Podendo ver deste jeito como muda a imagem a diferentes distancias entre a ponta e a amostra.

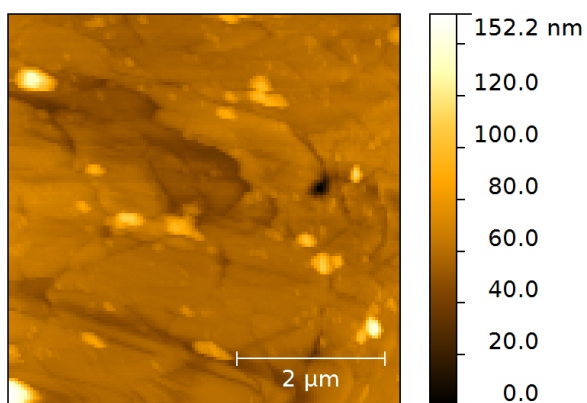


Fig. 27. Imagem de uma pequena região da amostra medida.

Uma vez que se formou a imagem da Fig. 26 escolhemos uma pequena zona para uma melhor caracterização da mostra podendo ver que os pontos brancos visualizados na Fig. 27 são sinais de que a ponta arrastou algumas partículas, é produzido porque as partículas da amostra estão bem soltas grudando de este jeito na ponta.

7. Opinião do orientador:

Meu orientador concorda com o expressado neste relatório e deu a seguintes opinião:

“A Andrea está se dedicando ao aprendizado de funcionamento de um microscópio de Força Atômica (AFM), procurando entender o procedimento para caracterização de diferentes superfícies. Nesta etapa ela está caracterizando um padrão utilizado para calibração do sistema, como mostra este relatório. Em seguida fará as medidas de várias nanoestruturas, completando os objetivos deste curso. “ 12/05/2015

“Neste período a Andrea se dedicou a entender o funcionamento do AFM e a realizar algumas medidas de superfície. Infelizmente, devido a problemas no AFM não foi possível se obter as medidas das nanoestruturas planejadas, mas a Andrea conseguiu realizar várias medidas de amostras utilizadas em outros trabalhos, conseguindo, assim, cumprir o objetivo principal que era o de aprender a usar um microscópio de força atômica para realizar caracterizações de superfícies.” 10/06/2015

“Após o período acima o trabalho da Andrea teve um excelente incremento de qualidade. Várias amostras adicionais foram finalmente caracterizadas como proposto no início do trabalho. Assim, foram acrescentadas medidas em nanopartículas de prata e em nanopartículas de grafeno. A apresentação da técnica em si também foi melhorada” 26/06/2015

8. Referências:

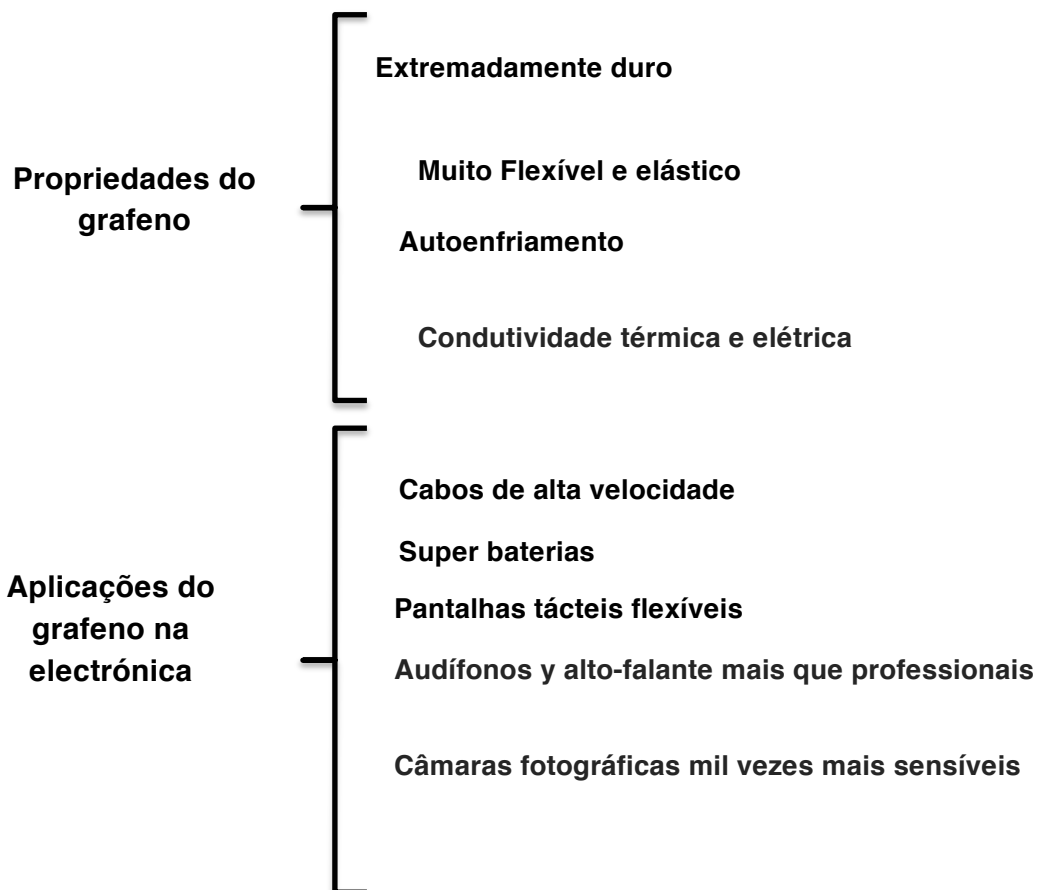
- [1] G. Binnig; C. F. Quate; Ch. Gerber; Atomic Force Microscope; Physical Review letters; 1986; volume 56; number 9.
- [2] A. K. Geim; K. S. Novoselov; The Rise of Graphene; Nature Materials 6; 183-191,2007.
- [3] Rugar Daniel; Hanma Paul; ATOMIC FORCE MICROSCOPY: PHYSICS TODAY; American institute of physics, october 1990.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7 x 7 Reconstruction on Si(111)Resolved in Real Space; physical review letters;1983: vol. 50, N2.
- [5] Springer Handbook of Nanotechnology, Bhushan, B., Ed. Springer ,2004, p.361.
- [6] Wickramasinghe H. K., Scanned-Probe microscopes, scientific american, 1989 p 97
- [7] EDSTROM, R. D.; MEINKE, M. H.; YANG, X.; YANG, R.; EVANS, D. F. Scanning tunneling microscopy of the enzymes of muscle glycogenolysis. Ultramicroscopy, v. 33, n. 2, p. 99-106, Aug. 1990
- [8] Enrique A. López; Santiago D. Solares; El microscópio de fuerza atómica: métodos y aplicaciones; Revista 28 de la Universidad del Valle de Guatemala; 2014.

[9] Manual NX10 Tecnologia AFM, Park Systems O Microscópio de Força Atómica mais confiável.

[10] Model VGRP-18 M, surface topography reference 180nm step-height 10 um Pitch, SN: 021811

10. Apêndices:

Apêndice A – O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono, assim como o diamante, grafite, nanotubos de carbono e fulerenos. O grafeno de alta qualidade é muito forte, leve, quase transparente, um excelente condutor de calor e eletricidade. É o material mais forte já demonstrado experimentalmente, consistindo em uma folha plana de átomos de carbono densamente compactados em uma grade de duas dimensões. O Premio Nobel de Física de 2010 foi outorgado a Andréy Gueim e a Konstantín Novosiólov por seus revolucionários descobrimentos acerca de este material [2].



Apêndice B – Descrição da técnica LbL:

A técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *layer-by-layer*) permite a fabricação de filmes ultrafinos em estruturas organizadas, utilizadas para fabricação de dispositivos, como o desenvolvimento de sensores. A técnica se baseia em um método relativamente simples e de baixo custo, cuja modificação da superfície é obtida a partir da adsorção camada por camada de polieletrólitos de cargas opostas em solução aquosa. Esta técnica permite organizar moléculas individuais em estruturas alternadas com controle de espessura em nível molecular, o que possibilita o planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos, tendo como principal vantagem a simplicidade experimental. A Figura A apresenta uma ilustração esquemática para a formação de multicamadas a partir do processo de adsorção por cargas opostas.

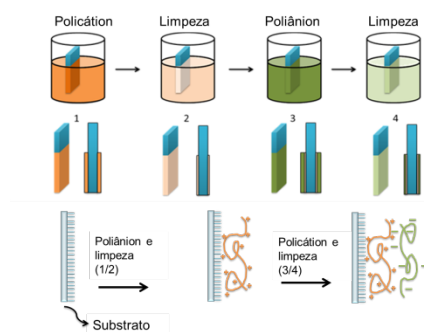


Figura A. Na parte superior se mostra a representação esquemática da deposição de filmes a partir da técnica LbL, etapa 1 e 3 ilustrada na figura correspondem a adsorção dos polieletrólitos aniônicos e catiônicos, etapas 2 e 4 correspondem ao processo de lavagem. Na parte inferior se mostra a representação esquemática da organização dos polieletrólitos formando filme fino.