



Felipe Ptak Lemos

**Cristais Osciladores de Quartzo como Sensores
para Microscopia de Força Atômica**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Rio de Janeiro
Maio de 2016



Felipe Ptak Lemos

Cristais Osciladores de Quartzo como Sensores para Microscopia de Força Atômica

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Gilberto Weissmuller

UFRJ

Prof. Antonio Carlos Oliveira Bruno

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico PUC-Rio

Rio de Janeiro, 13 de Maio de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Felipe Ptak Lemos

Bacharel em Física pela Pontifícia Universidade Católica.

Ficha Catalográfica

Lemos, Felipe Ptak

Cristais Osciladores de Quartzo como Sensores para Microscopia de Força Atômica / Felipe Ptak Lemos; orientador: Rodrigo Prioli Menezes. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Física, 2016.

v., 107 f: il. ; 29,7 cm

1. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. AFM. 3. Cristais Osciladores de Quartzo. 4. Sensores. I. Menezes, Rodrigo Prioli. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Rodrigo Prioli, mesmo com a distância sempre esteve disponível para resolver os problemas mais banais e as dúvidas mais triviais. Pelas discussões, pelo conhecimento e, não menos importante, pela paciência.

À todos do grupo de Nanoscopia da PUC-Rio, o qual tive o prazer de fazer parte. À Paula, quem sempre me motivou durante o mestrado, e por toda a ajuda. À Elizandra, quem muito me ensinou e ajudou no começo. Ao Douglas, pelas discussões nos mais variados assuntos, acadêmicos ou não. Aos alunos de IC, Alison e Richard.

Aos Profs. Hiroshi Nunokawa, Marco Cremona e Marcelo Costa pela disponibilidade e ajuda em diversos assuntos.

Aos Profs. Waldemar e Geraldo Sigaud (*in memoriam*) por despertarem meu interesse pela Física.

Aos amigos da graduação, Marcelo e Cíntia, por todos os momentos.

Aos amigos do VdG, César, Neileth, Jean, Guilherme e Eric.

Aos funcionários do Van de Graaff, Cássia, Edson, Nilton e Sérgio, por toda a disponibilidade em ajudar, mesmo com os problemas mais simples.

Aos funcionários do Dep. de Física, em especial à Giza, por toda a ajuda nas questões burocráticas.

Ao grupo do Laboratório de Optoeletrônica Molecular da PUC-Rio, em especial ao Harold, Rafael e Rian, pelas medidas na lupa.

Ao Alexander, Jackes, Victor e ao Prof. Welles Morgado, pela Escola de Verão.

Aos meus pais, por todo apoio, e ao meu irmão, pelas incontáveis caronas.

Aos meus avós, por tudo. Ao meu padrinho Ernesto, pela ajuda financeira durante a graduação, e pelas discussões na mesa de jantar.

À Pontifícia Universidade Católica, pela minha formação, a qual vai muito além do conhecimento acadêmico.

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo suporte financeiro, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Resumo

Lemos, Felipe Ptak; Menezes, Rodrigo Prioli. **Cristais Osciladores de Quartzo como Sensores para Microscopia de Força Atômica**. Rio de Janeiro, 2016. 107p. Dissertação de Mestrado — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A caracterização de cristais osciladores de quartzo (QTF) foi realizada nesta dissertação com o objetivo de implementá-los como sensores de um microscópio de força atômica (AFM). O QTF possui várias vantagens em relação aos cantilevers tradicionais de silício. Utilizado em modos dinâmicos de operação do AFM, o QTF possui maior fator de qualidade e rigidez, permitindo melhor sensibilidade em força e o uso de baixas amplitudes de oscilação para imageamento do que cantilevers tradicionais. Nesse trabalho, parâmetros mecânicos e elétricos do QTF foram medidos. Além disto, um estudo da influência da adição de massa nos braços do QTF foi realizado. Para a implementação do QTF no AFM, um sistema de feedback composto de um amplificador lock-in e um amplificador diferencial foi desenvolvido e testado. Adicionalmente, um novo cabeçote para o microscópio foi desenvolvido para adaptar o QTF ao microscópio.

Palavras-chave

AFM ; Cristais Osciladores de Quartzo ; Sensores .

Abstract

Lemos, Felipe Ptak; Menezes, Rodrigo Prioli (Advisor). **Quartz Crystal Oscillators as Atomic Force Microscope Sensors.** Rio de Janeiro, 2016. 107p. MSc. Dissertation — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The characterization of quartz tuning forks (QTF) was performed in this dissertation, aiming to implement them as sensors at an atomic force microscope (AFM). The QTF has several advantages over traditional silicon cantilevers. Used in dynamic AFM modes, the QTF has higher quality factor and stiffness, allowing better force sensitivity and lower amplitudes of oscillation for imaging than traditional cantilevers. In this work, electrical and mechanical parameters of the QTF were obtained. Furthermore, a study of the influence of additional mass on the QTF prongs was performed. To implement the QTF at the AFM, a feedback system composed of a lock-in amplifier and a differential amplifier was developed and tested. Additionally, a new microscope head was designed to adapt the QTF to the microscope.

Keywords

AFM; Quartz Tuning Fork; Sensors.

Sumário

1	Introdução	13
2	O Cristal Oscilador de Quartzo tipo Diapasão	18
2.1	Descrição	18
2.2	Oscilador Harmônico Amortecido	19
2.2.1	Caso não forçado	20
2.2.2	Caso Forçado	21
2.2.3	Fator de Qualidade e Energia	23
2.3	O Circuito Equivalente de Butterworth–van Dyke	25
2.4	Teoria da Elasticidade	29
2.5	Osciladores Acoplados	30
2.5.1	Osciladores acoplados sem atrito	31
2.5.2	Excitação por Tensão Elétrica	32
2.5.3	Excitação por Cerâmica Piezoelétrica	34
2.6	Sumário e Conclusões	37
3	Microscopia de Força Atômica	38
3.1	Descrição	38
3.2	Modos de Operação do AFM	41
3.2.1	Modo Estático ou Modo Contato	41
3.2.2	Modos Dinâmicos: Amplitude Modulada e Frequência Modulada	42
3.3	O Uso do QTF em AFM	47
3.3.1	O Modo Shear-Force	48
3.3.2	O Modo Tuning-Fork	49
3.3.3	O sensor qPlus	50
3.4	Sumário e Conclusões	52
4	Caracterização do QTF	53
4.1	Metodologia	53
4.1.1	A Aquisição de Sinais	53
4.1.2	Dimensões e Constante Elástica	54
4.2	Resultados	55
4.2.1	Constante Elástica	55
4.2.2	Linearidade e Estimativa da Amplitude de Vibração	56
4.2.3	Amplitude e Fase	58
4.2.4	Impedância	58
4.2.5	Parâmetros do Circuito Equivalente de Butterworth–van Dyke	60
4.3	Discussão	62
4.3.1	Constante Elástica e Estimativa da Amplitude de vibração	62
4.3.2	Linearidade e Estimativa da Amplitude	62
4.3.3	Amplitude e Fase	62
4.3.4	Impedância	64
4.3.5	Parâmetros do Circuito Equivalente de Butterworth–van Dyke	64
4.4	Sumário e Conclusões	65

5	Influência da Adição de Massa no Comportamento do QTF	67
5.1	Metodologia	67
5.2	Resultados	70
5.2.1	Sensibilidade e Frequência de Ressonância	70
5.2.2	O Método de Cleveland Modificado	70
5.2.3	Fator de Qualidade	72
5.2.4	Sinais elétricos – Corrente e Impedância	72
5.2.5	Balanceamento do QTF	73
5.3	Discussão	74
5.3.1	Sensibilidade e Frequência de Ressonância	74
5.3.2	Método de Cleveland Modificado	75
5.3.3	Fator de Qualidade	75
5.3.4	Sinais Elétricos	76
5.3.5	Balanceamento do QTF	77
5.4	Conclusões e Sumário	77
6	Implementação do QTF no AFM	79
6.1	Sistema de Feedback Proposto	79
6.1.1	O Circuito do QTF	81
6.1.2	O Circuito de Feedback	81
6.2	Desenvolvimento de uma nova cabeça para o AFM	82
6.3	Resultados	85
6.3.1	Curvas de Aproximação	86
6.4	Sumário e Conclusões	88
7	Conclusões	89
	Referências Bibliográficas	93
A	O Amplificador Lock-In	100
A.1	Descrição	100
A.2	Da medição sensível à fase	101
B	Programas escritos em MATLAB	103
B.1	Código para Aquisição de Dados	103
B.2	Código para gerar a Figura 2.4	104
B.3	Código para gerar a Figura 2.11	106

Lista de figuras

2.1	Foto dos QTFs encapsulado (à esquerda) e aberto (direita).	19
2.2	Amplitude (a) e fase (b) de um oscilador harmônico forçado em função da frequência de excitação.	22
2.3	Influência do fator de amortecimento no transiente.	23
2.4	Amplitude (a) e fase (b) de oscilação de acordo com o valor de Q .	25
2.5	Circuito equivalente de Butterworth-van Dyke	26
2.6	Diagrama de bode para a admitância do circuito equivalente.	27
2.7	Partes real (a) e imaginária da admitância.	28
2.8	(a) Esquema de uma haste usada no modelo de Teoria da Elasticidade. Imagem adaptada da referência [41]; (b) Um <i>cantilever</i> de AFM [42]; (c) QTF considerado como uma haste [43].	30
2.9	Modos de vibração do QTF. (a) Modo Em Fase; (b) Modo anti fase. Figura adaptada da referência [27].	32
2.10	Variação do batimento com o acoplamento	33
2.11	Diagrama de Bode para os braços X_1 (a) e X_2 (b).	35
2.12	Queda no fator de qualidade Q de acordo com a variação da massa relativa entre os braços. Os quadrados são os resultados experimentais do grupo, e os círculos resultados calculados pela teoria. Figura retirada da referência [26]	35
2.13	(a) Variação da soma das amplitudes $A_1 + A_2$ com o aumento da massa; (b) Queda em Q com o aumento da massa. Figura adaptada da referência [28].	36
3.1	Esquema básico do funcionamento de um AFM	39
3.2	Força de interação em função da distância, e a relação dos modos de operação do AFM com esses.	40
3.3	(a) Demonstração do equilíbrio de forças atuando no sistema ponta-superfície. Adaptado da referência [45]. (b) Imagem ótica de um cantilever em contato com uma superfície.	42
3.4	Superfície de papel kraft. (a) e (c) Topografia; (b) e (d) Força Lateral. Parâmetros de varredura – Taxa de varredura: 0,3 Hz; $F_N \approx 3,2$ nN. Tamanho de varredura: $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ para (a) e (b); $3,0 \mu\text{m} \times 3,0 \mu\text{m}$. Imagem adaptada da referência [48].	43
3.5	Representação da dinâmica do modo AM-AFM. A interação com a superfície causa uma mudança na frequência de ressonância $\Delta\omega$, causando também uma variação na amplitude, ΔA . Adaptado da referência [50].	44
3.6	(a) Sinal topográfico durante a cristalinização de óxido de polietileno (PEO); (b) Contraste de fase. Imagem adaptada da referência [52]. É possível ver esferas individuais de PEO. Também nota-se as diferentes fases de PEO, fundido (discos escuros) e cristalino (discos claros).	45
3.7	Variação do sinal de fase em função da elasticidade e viscosidade do material. Imagem adptada da referência [9].	46

3.8	Representação do Modo FM-AFM. Interações entre ponta e superfície causam uma mudança em ω_0 , enquanto a amplitude de oscilação é mantida constante. O parâmetro Δf é usado para controle do microscópio. Adaptado da referência [45]	46
3.9	Resolução atômica numa amostra de HOPG (A) e num filme de xenônio (B). Imagem adaptada da referência [55].	47
3.10	Esquema do Modo <i>Shear-Force</i> . O QTF é colocado perpendicularmente à amostra, enquanto a ponta oscila paralelamente. Neste caso, o modo também é usado para medir a corrente de tunelamento entre a superfície da amostra e a ponta. Imagem adaptada da referência [16].	49
3.11	Esquema do modo <i>Tuning-Fork</i> . O QTF é colocado paralelamente à superfície, e a ponta perpendicularmente. Imagem adaptada da referência [15]	49
3.12	(a) e (b) Domínios magnéticos numa fita VHS medidos por QTF. Imagens adaptadas da Referência [15]. (c) e (d) Padrões escritos num filme de PZT por QTF no modo EFM. Imagem adaptada da referência [17].	50
3.13	(a) Modo qPlus para Modo <i>Tuning-Fork</i> ; (b) Modo qPlus para Modo <i>Shear-Force</i> . Imagens adaptadas da referência [43]	51
3.14	Resolução atômica numa superfície de silício Si(111)-(7x7), obtida com um sensor qPlus. Imagem adaptada da referência [20]	51
4.1	Circuito de excitação do QTF. O cristal é excitado por uma tensão de entrada e a resposta é amplificada por um amplificador operacional.	53
4.2	Sistema de aquisição de dados.	54
4.3	(a) Lupa estereoscópica usada para medir as dimensões do cristal. Imagem adaptada da Referência [62]; (b) Esquema do QTF com suas respectivas dimensões. Imagem adaptada da referência [61].	55
4.4	(a) Medição do comprimento e espessura de um QTF; (b) Medição da largura de um QTF.	56
4.5	(a) Resposta do QTF em função da tensão de excitação; (b) <i>Zoom</i> para valores de V_{in} mais baixos, até 250 mV_{rms} .	56
4.6	Amplitude de vibração do QTF em função da tensão de entrada. Foram usados $Q = 9000$, $R_f = 150 \text{ k}\Omega$, $k_{QTF} = 37,0 \text{ kN/m}$ e $\omega = 32757,50 \text{ Hz}$.	57
4.7	Amplitude do QTF encapsulado (azul) e aberto (preto).	58
4.8	Curvas de amplitude e fase para o QTF em ar.	59
4.9	Curvas de amplitude (preto) e impedância (azul) de um QTF operando em ar.	59
4.10	Impedância do QTF (em ressonância) em função da resistência usada na realimentação do amplificador.	60
4.11	Partes X e Y para um QTF em (a) vácuo; e (b) em ar.	61
4.12	(a) Curva de ressonância de um <i>cantilever</i> TESP [42]; (b) Curva de ressonância de um QTF.	63
4.13	Curva da amplitude real de um QTF e um ajuste com os valores obtidos.	64

5.1	(a) QTF com cola adicionada num de seus braços. (b) Balança de precisão usada nas medidas.	68
5.2	Relação de dependência entre a massa de cada esfera e seu raio.	69
5.3	(a) Uma agulha com uma esfera de Sn–Pb. (b) Esferas de Sn–Pb adicionadas num dos braços do QTF.	69
5.4	Variação da frequência de ressonância com a adição de massa num dos braços do TF (a) Limite de pequenas massas; (b) Limite de grandes massas.	70
5.5	Curvas para o Método de Cleveland Modificado. (a) Limite de pequenas massas; (b) Limite de grandes massas.	71
5.6	Queda no fator de qualidade com a adição de massa	72
5.7	Variação em Q para cada inserção de esfera no braço do QTF.	73
5.8	(a) Variação da corrente de saída com adição de massa; (b) Aumento da impedância com a massa adicionada.	73
5.9	Curvas de ressonância de um QTF. (a) Sem balanceamento no outro braço; (b) Uma primeira tentativa de balanceamento; (c) Mais massa adicionada no outro braço.	74
5.10	Curva de ressonância para um QTF com massa adicionada em um dos braços. $\Delta m = 7,0$ mg	76
6.1	Diagrama de blocos do sistema de ganhos PID. O sinal de interação A_{int} é comparado com um valor de referência A_{set} . O erro $\varepsilon(t)$ resultante é amplificado pelo controlador PID e direcionado à cerâmica piezoelétrica onde a amostra é colocada.	80
6.2	Diagrama de blocos do sistema de feedback.	80
6.3	Esquema de QTF e amplificador de transimpedância.	81
6.4	(a) Esquema do sistema proposto; (b) Foto da placa impressa.	82
6.5	(a) AFM MultiMode disponível no Laboratório de Nanoscopia da PUC–Rio. (b) Cabeça do MultiMode.	83
6.6	(a) Cabeça usada no modo STM do MultiMode; (b) Desenho da nova cabeça para o AFM.	83
6.7	Nova cabeça para o microscópio. (a) Vista superior; (b) Vista lateral; (c) Vista frontal; (d) Vista inferior.	84
6.8	Peça de encaixe do QTF. a) Vista superior; (b) Vista lateral; (c) Vista frontal; (d) Vista inferior.	84
6.9	Montagem completa do sistema.	85
6.10	Amplitude e fase do QTF colado na cabeça.	86
6.11	(a) Curvas de amplitude (preto) e fase (azul) de acordo com a distância entre a base e o QTF. A tensão de excitação do QTF usada foi $V_{in} = 25,0$ mV _{rms} , e uma amplitude de oscilação estimada em $A_M = 78,1$ nm (b) Atenuação da amplitude de acordo com a distância para duas tensões de excitação diferentes. Foram usados $V_{in} = 25,0$ mV _{rms} (preto) e $V_{in} = 50,0$ mV _{rms} (azul). As amplitudes de oscilação foram estimadas de acordo com o cálculo exemplificado no Capítulo 4. Estas estão indicadas na figura.	87
A.1	Diagrama de blocos simplificado de um LIA.	101

Lista de tabelas

2.1	Equivalências entre os modelos mecânico e elétrico	29
4.1	Dimensões do QTF.	56
4.2	Parâmetros equivalentes em vácuo para diferentes fabricantes.	61
4.3	Parâmetros equivalentes em ar para diferentes fabricantes.	61
5.1	Balanceamento do QTF. Note que Balanceamento 0 indica que nenhuma massa foi adicionada no braço livre do cristal.	74
6.1	Comparação do fator de qualidade entre os diferentes sensores.	86
A.1	Possíveis medições do LIA.	102

1

Introdução

A Microscopia de Ponta de Prova (SPM – *Scanning Probe Microscopy*), tem seu começo em 1981, quando um grupo da IBM Zürich, liderado por H. Rohrer e G. Binnig, desenvolveu o Microscópio de Tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscope*) [1, 2]. Nesse instrumento, a corrente de tunelamento entre uma pequena ponta metálica e uma superfície é medida em função da distância entre ambos, o que permite o mapeamento da topografia e densidade eletrônica da amostra. Para otimização da operação, era necessário um ambiente em vácuo, livre de vibrações, e que a superfície analisada não fosse isolada, para se ter uma corrente de tunelamento.

Tal invenção causou grande impacto na física de superfícies, possibilitando a investigação de materiais na escala atômica, uma vez que foi possível a visualização de superfícies em alta resolução espacial. Uma das primeiras aplicações do STM foi o mapeamento da superfície reconstruída de Silício Si(111)-(7x7) [3], um dos problemas mais importantes para a indústria de microeletrônica da época. A invenção e a potencialidade do STM rendeu à G. Binnig e H. Rohrer o Prêmio Nobel de Física em 1986 [4, 5].

Apesar do sucesso do STM, este sempre foi limitado pela necessidade das amostras analisadas serem condutoras, o que levou ao desenvolvimento de novas técnicas. Como na Microscopia de Tunelamento a distância entre a ponta e a superfície é muito pequena, era especulado que forças interatômicas influenciavam a formação das imagens. Em 1986, G. Binnig desenvolveu então o Microscópio de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*) [6], e G. Binnig, C. F. Quate e Ch. Gerber fizeram o primeiro protótipo em funcionamento [8], usando uma combinação dos princípios do STM com os de um perfilômetro, podendo este microscópio operar em ar e com praticamente qualquer tipo de amostras.

Ao longo dos anos, o desenvolvimento tecnológico gerou a necessidade de melhorias nas técnicas de estudo de materiais, incluindo o AFM. Apesar de resolução atômica ter sido atingida já com o STM; no AFM demorou quase dez anos para se atingir este feito, conseguido por F. J. Giessibl em 1995 [8]. O AFM é útil não apenas no mapeamento da superfície, mas também para medições de propriedades da amostra a ser investigada. Um primeiro modo

operacional usado foi o de Microscopia de Força Lateral (LFM), onde além da topografia, também eram medidas forças de atrito do contato da ponta com a superfície.

Ao se trabalhar no modo dinâmico, isto é, com a ponta do microscópio oscilando numa determinada frequência, é possível extrair outras propriedades dos materiais estudados. J. Tamayo e R. García mostraram que a mudança de fase de oscilação pode estar associada à viscosidade e a elasticidade da amostra [9]. Com o auxílio de um campo magnético, Y. Martin e H. K. Wickramasinghe desenvolveram a microscopia de força magnética (MFM) [10] que permite medir campos magnéticos entre uma ponta recoberta com um material magnético e uma superfície, com uma alta resolução espacial. Com um campo elétrico aplicado entre a ponta e a superfície, é possível determinar características elétricas do material, como variação de capacitância e potencial da superfície, este dependendo de uma variedade de parâmetros, como função trabalho, afinidade eletrônica, entre outros, demonstrado por M. Nonnenmacher e colaboradores em 1991, com o uso da Microscopia de Força Elétrica (EFM) e da chamada Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) [11].

Com o passar dos anos, houve necessidade de se medir forças em escalas cada vez menores, e, para tal, uma ideia implantada foi o uso dos cristais osciladores de quartzo tipo diapásio (*quartz tuning forks* – QTF) como sensores para SPM, devido à sua alta sensibilidade. Entre as vantagens comparadas aos sensores regulares de AFM (*cantilevers*), incluem-se o fato dos QTFs serem autosensíveis, não necessitando de um sistema externo de medição à laser; de possuir um alto fator de qualidade, permitindo uma maior sensibilidade na detecção da força, provendo imagens de melhor qualidade. Sua constante elástica o torna menos suscetível à ruídos, garantindo também uma melhor resolução espacial e uma melhor relação sinal-ruído [12]; e uma maior estabilidade térmica, permitindo melhor estabilidade no controle de frequências. De fato, QTFs são usados como osciladores em circuitos eletrônicos e também em relógios de pulso, sendo produzidos em larga escala, à baixo custo.

A ideia de usar o QTF como sensor em SPM foi apresentada em 1989, quando P. Günther e colaboradores o implementam como sensor para medir a topografia de superfícies não condutoras na Microscopia Acústica de Campo Próximo (SNAM – *Scanning Near-Field Acoustic Microscopy*) [13]. Em 1995, K. Karrai e R. Grober o implementam na Microscopia Ótica de Campo Próximo (SNOM – *Scanning Near-Field Optical Microscopy*) [14]. No SNOM, o QTF foi implementado no modo *Shear-Force*, onde é orientado perpendicularmente à superfície, e a ponta, uma fibra ótica colada num de

seus braços, oscila paralelamente à superfície.

Novos avanços foram realizados ainda na década de 1990, aumentando a utilização dos QTFs em SPM. Em 1997, H. Edwards e colaboradores [15] fizeram novas propostas para seu uso. Primeiramente no sistema de detecção, onde antes sendo modulado por amplitude, passou a ser modulado por frequência. A segunda mudança está no modo implementado, onde a ponta é acoplada perpendicularmente ao braço do QTF. E por fim, este grupo foi o primeiro a realizar com sucesso o modo MFM, medindo domínios magnéticos numa fita de vídeo.

Em 1999, utilizando o modo *shear-force*, o QTF foi usado para a medida atrito entre superfícies [16]. Assim como as pontas convencionais de AFM, o QTF também pode ser utilizado na modificação controlada de certas propriedades dos materiais, como demonstrado por Y. Seo e colaboradores em 2002, usando o QTF como sensor para EFM, onde ele foi utilizado para ler e escrever domínios ferroelétricos em filmes de PZT [17].

A. G. T. Ruiter e colaboradores também tiveram grande contribuição para a implementação do QTF em AFM, ao propor o uso da fase de oscilação para o controle da distância entre a ponta e a superfície. O grupo também foi o primeiro a fazer análises de amostras biológicas com o sensor, ao mapear amostras de DNA depositadas em mica [18]. Quanto à resolução espacial, o primeiro grande avanço foi realizado por W. H. J. Rensen e colaboradores, ao relatar degraus atômicos numa superfície de silício Si(111) [19]. No ano seguinte, F. J. Giessibl foi capaz de observar os átomos da face reconstruída de Si(111)-(7x7) num ambiente de ultra alto vácuo (UHV) [20]. Este feito foi atingido usando o QTF no modo *qPlus* [21,22], no qual apenas um dos braços do QTF é utilizado de forma análoga à de um cantilever. Além de ambiente em UHV, também foi reportado o uso do QTF em líquidos, por W. H. J. Rensen em 2000 [23] e M. Kageshima em 2002 [24].

Mesmo com a demonstração de sua utilidade em AFM, ainda não se obteve completo entendimento da dinâmica do QTF. Inicialmente modelado como um oscilador harmônico amortecido, como acontece com os cantilevers [14], um modelo mais completo só foi elaborado em 1999, com A. Naber descrevendo os dois braços do QTF como um par de osciladores acoplados [25]. Este modelo também incluía um adicional de massa num dos braços, simulando o comportamento de uma ponta de SPM colada num dos braços.

Modelos mais elaborados só foram propostas dez anos depois por B. P. Ng e colaboradores, que levaram em consideração a variação no amortecimento sentido por um braço [26]. A. Castellanos-Gomez e colaboradores posteriormente fizeram a proposta de um modelo de osciladores acoplados mais sim-

ples, sem atrito, porém importante para entender determinados aspectos da dinâmica do QTF, como os diferentes modos de vibração e a constante de acoplamento entre os braços [27]. Este mesmo grupo propôs recentemente outro modelo, que leva em conta as contribuições do fator de amortecimento, e do gradiente de força durante a interação entre a ponta do microscópio e a superfície [28]. O modelo também difere-se do modelo de A. Naber e B. P. Ng por ter o QTF excitado por uma cerâmica piezoelétrica, resultando, portanto, em relações diferentes entre os parâmetros que descrevem a dinâmica do cristal.

Recentemente, grupos teóricos utilizando Métodos de Elementos Finitos tem buscado uma melhor determinação da constante elástica efetiva do QTF. G. H. Simon fez simulações para o QTF baseando-se no princípio da equipartição de energia [29]. D. van Vörden e colaboradores criaram modelos para o modo *qPlus* [30], também estudado por J. Falter e colaboradores [31]; enquanto R. Oria e L. González fizeram simulações com o QTF excitado eletricamente [32,33]. Os resultados referentes à constante elástica real do QTF são contraditórios. Embora o método geométrico, baseado nas dimensões do cristal, seja bastante aceito na literatura, este mostra-se inconsistente com outros métodos testados, como mostrado nas simulações em elementos finitos [33].

Nesta dissertação, procuramos realizar a caracterização do QTF com o objetivo de implementá-lo num AFM. Para tal, realizamos sua caracterização elétrica e mecânica, determinando importantes parâmetros de aquisição como frequência de ressonância, fator de qualidade e constante elástica. Procuramos entender também o efeito da massa adicional em um dos braços nesses parâmetros dinâmicos e em seus sinais elétricos como impedância e corrente. Por fim, realizamos a implementação do cristal como sensor para o AFM disponível no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da PUC-Rio, construindo um novo sistema de controle, externo ao AFM original, e uma nova cabeça para o microscópio.

No Capítulo 2 apresentamos as diferentes modelagens teóricas para o QTF, com o objetivo de entender os parâmetros importantes do sensor. Começando com o modelo de um oscilador harmônico amortecido simples. Também vemos um circuito elétrico equivalente. Utilizando a teoria da elasticidade para determinar a constante elástica de um dos braços do QTF. Ao final, discutimos os diferentes modelos de osciladores acoplados usados recentemente na literatura.

No Capítulo 3 apresentamos detalhadamente o funcionamento do AFM e seus diferentes modos de operação, classificados como Modo Contato (ou Estático) e Modo Dinâmico. Também mostramos como QTF pode ser usado nesse tipo de microscopia.

No Capítulo 4 apresentamos e discutimos os resultados experimentais referentes à caracterização elétrica e mecânica do QTF, detalhando o processo de aquisição e determinação dos parâmetros de oscilação, assim como as dimensões do sensor.

No Capítulo 5, apresentamos resultados experimentais e discutimos o comportamento do QTF com a adição de massa num de seus braços. Vemos esta influência em diferentes parâmetros como frequência de ressonância e impedância elétrica. Através da variação na frequência, calculamos a sensibilidade do cristal e determinamos uma constante elástica efetiva do QTF quando em operação.

No Capítulo 6 detalhamos o processo de implementação do QTF no microscópio, apresentando e discutindo o sistema de controle proposto e sua diferença quanto ao existente no AFM. Também apresentamos o desenvolvimento de uma nova cabeça para o microscópio.

No Capítulo 7 as conclusões do trabalho e as possíveis perspectivas futuras na implementação do sensor são apresentadas.

O Cristal Oscilador de Quartzo tipo Diapasão

2.1

Descrição

Os *quartz tuning forks* (QTF) são pequenos cristais de quartzo em forma de diapasão. Por se tratar de um material piezoelétrico, uma tensão elétrica aplicada em seus eletrodos o faz vibrar mecanicamente. Os QTFs apresentam alta estabilidade em frequência e baixo consumo de energia [34], e, utilizando a ressonância do cristal, é possível obter sinais elétricos com frequências muito bem definidas. Essa característica faz com que os QTFs sejam usados em diversos circuitos eletrônicos como oscilador. Um exemplo prático é o seu uso em relógios de pulso.

O diapasão de quartzo é vendido comercialmente a baixo custo. Nesta dissertação, foram usados quatro modelos diferentes: (i) NC38LF – da Fox Electronics; (ii) 4811 32K768 – da AEL Crystals; (iii) AB38T – da Abracon-Corp; e (iv) Piezo Tecnologia Ltda.

Eles são vendidos encapsulados, de tal forma que o cristal é mantido em vácuo dentro das cápsulas, tendo nestas condições uma frequência de ressonância nominal em 32,768 Hz (i.e., 2^{15} Hz). Os cristais são compostos por dois braços paralelos, nominalmente idênticos, acoplados por uma base comum. Os braços possuem eletrodos e na saída da cápsula tem-se dois terminais, por onde é possível aplicar ou então medir tensões elétricas no cristal. Na Figura 2.1 temos uma foto de dois cristais, um encapsulado e outro aberto. Podemos ver também, no cristal aberto, os eletrodos depositados nos braços do cristal.

Além de suas aplicações em eletrônica, QTFs tem sido utilizados como sensores em SPM. Sua primeira aplicação se deu na Microscopia Acústica de Campo Próximo (SNAM) [13], e desde então sua utilização foi crescendo em popularidade - principalmente no fim da década de 1990 e começo de 2000 -, sendo também utilizado na Microscopia Ótica de Varredura e Campo Próximo (SNOM) [14], na Microscopia de Força Lateral (LFM) [16], na Microscopia de Força Eletrostática (EFM) [17] e Microscopia de Força Magnética (MFM) [15].

O uso dos QTFs em SPM se dá por algumas vantagens em relação aos cantilevers normalmente empregados nesta técnica. Pode ser utilizado

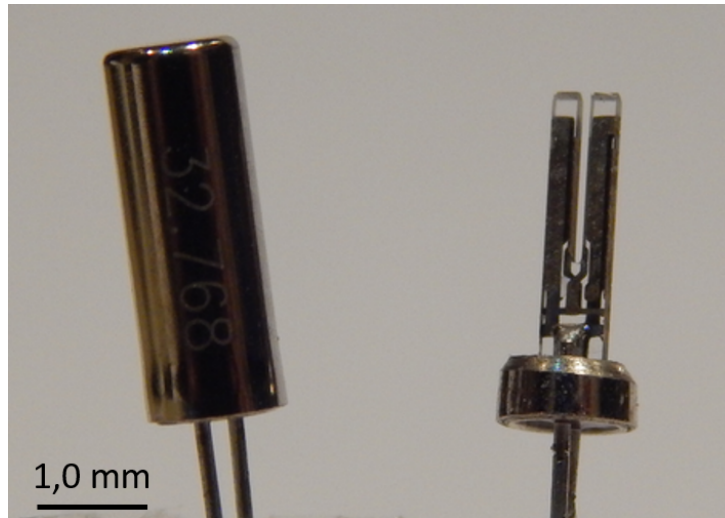


Figura 2.1: Foto dos QTFs encapsulado (à esquerda) e aberto (direita).

simultaneamente como sensor e atuador na interação das forças entre a ponta do microscópio e a amostra. Por ser piezoelétrico, o uso do QTF permite o controle da distância entre ponta e superfície sem o uso de sistema ótico adicional. Seu fator de qualidade confere ao QTF bastante precisão, sendo sensível para pequenas variações de frequências. A constante elástica o faz menos suscetível a ruídos térmicos e lhe permite um funcionamento com uma amplitude menor que de cantilevers comuns [12], evitando destruição da amostra ou da ponta, e melhorando a resolução espacial dos microscópios, podendo chegar a resolução atômica [15].

De uma maneira simplificada, o QTF pode ser modelado como um sistema mecânico similar ao oscilador harmônico, tal qual um *cantilever* retangular de AFM. Esse modelo possui um análogo elétrico formado por um circuito RLC equivalente de Butterworth–van Dyke. Com esses modelos, alguns parâmetros básicos dos QTFs podem ser determinados. Entretanto, para aplicações mais sofisticadas, como no AFM, uma melhor descrição da dinâmica do QTF se faz necessária. Esses modelos mais sofisticados levam em conta a presença de dois braços dos QTFs, assim como são capazes de simular os efeitos de adição de massa nos braços dos QTFs.

2.2 Oscilador Harmônico Amortecido

A forma mais simples para descrever os sensores de quartzo está em equipará-los à osciladores harmônicos, assim como é feito com *cantilevers* tradicionais de AFM. No caso, usa-se o modelo de um oscilador harmônico amortecido [14, 19, 35], pois a interação entre o sensor e o ar, ou mesmo a superfície do objeto de estudo provoca mudança na frequência de ressonância

do QTF, atuando como um amortecedor para o oscilador. Neste caso, o QTF é descrito por uma massa m , uma constante elástica k e uma constante de amortecimento γ . A equação para um oscilador harmônico amortecido é conhecida pela forma

$$m\ddot{x}(t) + b\dot{x}(t) + kx(t) = F(t) \quad (2-1)$$

onde $F(t)$ é a força externa aplicada ao sensor, e $x(t)$ é o deslocamento resultante do oscilador. Porém, ao se tratar de sensores, é mais conveniente escrevermos a equação acima em termos de sua frequência de ressonância. Assim, reescrevemos a Eq. (2-1) da forma

$$\ddot{x}(t) + 2\gamma\dot{x}(t) + \omega_0^2x(t) = \frac{1}{m}F(t) \quad (2-2)$$

onde definimos a frequência de ressonância como $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ e o fator de amortecimento $\gamma = \frac{b}{2m}$. O parâmetro γ é adimensional e descreve como as oscilações decaem com o tempo depois de alguma perturbação. De fato, quando o sistema é retirado de sua posição de equilíbrio, x_0 , este apresenta um comportamento oscilatório. A cada ciclo, o sistema está sempre tentando voltar à x_0 . O fator γ descreve quão rapidamente a amplitude destas oscilações decaem de um ciclo para outro.

Para uma melhor análise, devemos primeiro buscar a solução harmônica das Equações (2-1) e (2-2), isto é, o caso em que $F(t) = 0$.

2.2.1

Caso não forçado

A solução para a Equação (2-2), com $F(t) = 0$, se dá na forma

$$x(t) = Ce^{pt} \quad (2-3)$$

Substituindo a solução (2-3) em (2-2), temos a equação característica

$$p = -\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - \omega_0^2} \quad (2-4)$$

Há três casos diferentes envolvendo o amortecimento γ a se considerar:

- $\gamma < \omega_0$ — Caso subamortecido
- $\gamma = \omega_0$ — Amortecimento crítico
- $\gamma > \omega_0$ — Caso sobreamortecido

No caso em que $\gamma < \omega_0$, o sistema oscila com uma frequência $\omega < \omega_0$, tentando voltar à sua posição de equilíbrio, com sua amplitude gradualmente indo a zero. Durante este processo, a massa tende a ultrapassar sua posição inicial, e ao tentar retornar, ultrapassa-a novamente, dissipando energia durante

os ciclos. No caso em que $\gamma = \omega_0$, o sistema tende a retornar à sua posição inicial o mais rápido possível, sem oscilar. No caso em que $\gamma > \omega_0$, a perda de energia é alta, e a massa volta à posição inicial lentamente, seguindo um decaimento exponencial.

Para o caso $\gamma^2 < \omega_0^2$, a solução para p é escrita como:

$$p = -\gamma \pm i\omega_1 \quad (2-5)$$

onde ω_1 é definido como:

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \quad (2-6)$$

Ou seja, sem uma força atuando no sistema, ele passa a se movimentar com uma frequência a qual depende de γ e ω_0 .

A solução harmônica $x_h(t)$ é dada por [36]:

$$x_h(t) = Ae^{-\gamma t} \cos(\omega_1 t + \delta) \quad (2-7)$$

onde A e δ são amplitude e fase arbitrárias, respectivamente.

2.2.2

Caso Forçado

Ao se aplicar uma força, esperamos que o sensor tenha um movimento oscilatório, então, da Equação (2-2), escrevemos $F(t)$ como

$$F(t) = \text{Re}\{F_0 e^{i\omega t}\} \quad (2-8)$$

A única solução possível para a Eq. (2-2) nos mostra que o oscilador se movimenta na mesma frequência ω de excitação da força externa. Assim, a solução também pode ser escrita como uma função senoidal, adicionada de uma fase φ , tal que:

$$x(t) = x_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (2-9)$$

Substituindo a Eq. (2-9) na Eq. (2-2), obtemos a solução para a amplitude de oscilação x_0 quando $F(t)$ e $x(t)$ estão em fase, sendo:

$$x_0(\omega) = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega} \quad (2-10)$$

e

$$x(t) = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega} e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (2-11)$$

A parte real das soluções é dada por:

$$x_0(\omega) = \frac{F_0/m}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2]^{1/2}} \quad (2-12)$$

e

$$x(t) = \frac{F_0/m}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2]^{1/2}} \cos(\omega t + \varphi) \quad (2-13)$$

Esta solução possui um comportamento lorentziano, como pode ser visto na Figura 2.2. A diferença de fase é dada por:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{-2\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (2-14)$$

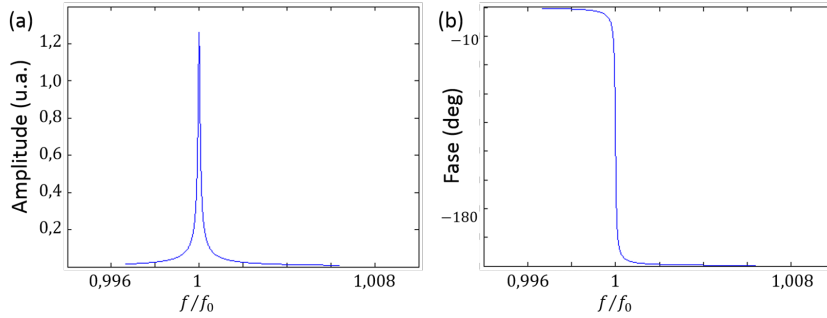


Figura 2.2: Amplitude (a) e fase (b) de um oscilador harmônico forçado em função da frequência de excitação.

Vemos na Figura 2.2 que a solução tem um comportamento ressonante, onde a amplitude de oscilação é máxima na frequência de ressonância ω_0 , enquanto a fase decai de 90° em ω_0 .

Assim, a solução completa para o movimento $x(t)$ é dado pela soma das contribuições do caso não forçado, com $F(t) = 0$, com o caso forçado, em que $F(t) \neq 0$. A exponencial da Eq. (2-7) pode ser reescrita em termos de um *tempo de relaxação*, τ , definido como o tempo em que a amplitude leva para decair à um fator $1/e$. Esse tempo τ é dado pelo inverso do fator de amortecimento γ , de tal forma que a solução $x(t)$ é dada por:

$$x(t) = Ae^{-t/\tau} \cos(\omega_1 t) + \frac{F_0/m}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2]^{1/2}} \cos(\omega t + \varphi). \quad (2-15)$$

A influência do fator de amortecimento pode ser visto na Figura 2.3. Quanto maior γ , mais rapidamente a oscilação decai, até que o termo exponencial se anule e o movimento seja dado efetivamente pelo termo dirigido por $\cos(\omega t)$. No caso de um sensor, o tempo transiente é um importante parâmetro para o sistema, pois somente após este tempo, o sensor entra em seu estado estacionário, permitindo a aquisição apropriada de sinais para o microscópio. Para o caso do AFM, o transiente determina o tempo mínimo necessário para a aquisição do sinal que será então gravado em um único pixel.

Para um *cantilever* tradicional de AFM, com uma frequência de ressonância $f_0 = 230$ kHz, o tempo τ está na ordem de 10^{-4} s, enquanto para um

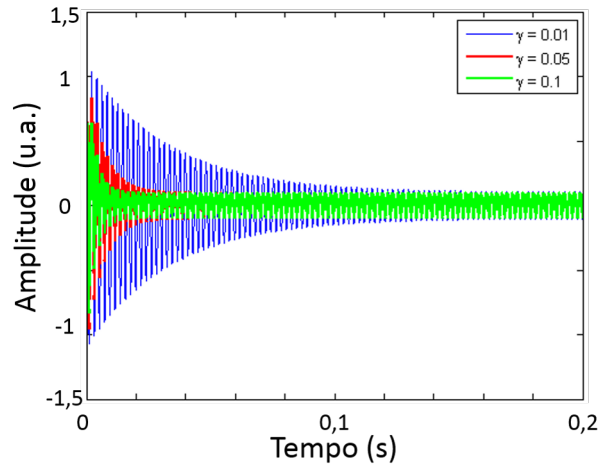


Figura 2.3: Influência do fator de amortecimento no transiente.

QTF, está em décimos de segundo.

2.2.3 Fator de Qualidade e Energia

O Fator de Qualidade (Q) é um parâmetro importante para osciladores mecânicos, pois está relacionado à quantidade de energia perdida pelo sistema em cada oscilação. Ele é definido como [37]:

$$Q = \frac{2\pi E_a}{\Delta E} \quad (2-16)$$

onde E_a é a energia armazenada e ΔE é a energia média dissipada por ciclo.

Primeiramente, consideremos o caso em que o oscilador não está sendo forçado, isto é, $F(t) = 0$, e também o caso desejável para sensores em que $\gamma \ll \omega_0$. A energia total é variada entre as energias potencial e cinética, logo, sendo definido como

$$E = T + V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2-17)$$

Calculando a taxa de decaimento da energia, obtemos:

$$\frac{dE}{dt} = m\dot{x}\ddot{x} + kx\dot{x} \quad (2-18)$$

$$\frac{dE}{dt} = (m\ddot{x} + kx)\dot{x} \quad (2-19)$$

Se multiplicarmos a Eq. (2-2) por \dot{x} , podemos ver que a quantidade descrita na Eq. (2-19) pode ser reescrita como:

$$\frac{dE}{dt} = -2m\gamma\dot{x}^2 \quad (2-20)$$

A perda de energia durante um ciclo de oscilação é calculada por:

$$\Delta E = - \int_{\delta/\omega_1}^{(2\pi+\delta)/\omega_1} \frac{dE}{dt} dt \quad (2-21)$$

$$\Delta E = 2m\gamma A^2 \int_{\delta/\omega_1}^{(2\pi+\delta)/\omega_1} e^{-2\gamma t} \left[\gamma \cos(\omega_1 t + \delta) + \omega_1 \sin(\omega_1 t + \delta) \right]^2 dt \quad (2-22)$$

onde usamos $\dot{x}_h(t)$, a derivada temporal de $x_h(t)$, a qual pode ser escrita como $\dot{x}_h(t) = -Ae^{-\gamma t} \left[\gamma \cos(\omega_1 t + \delta) + \omega_1 \sin(\omega_1 t + \delta) \right]$.

Como $\gamma \ll \omega_0$, o fator exponencial pode ser aproximado para 1, que nos leva à:

$$\Delta E \approx \frac{2m\gamma A^2}{\omega_1} \int_0^{2\pi} \left\{ \gamma^2 \cos^2(\theta) + \gamma\omega_1 \cos(\theta) \sin(\theta) + \omega_1^2 \sin^2(\theta) \right\} d\theta \quad (2-23)$$

onde $\theta = \omega_1 t + \delta$. Assim, a perda de energia durante um ciclo é dada por:

$$\Delta E \approx \frac{2\pi m \gamma A^2}{\omega_1} (\gamma^2 + \omega_1^2) = 2\pi m \omega_0^2 A^2 \left(\frac{\gamma}{\omega_1} \right) \quad (2-24)$$

onde usamos a Eq. (2-6) para escrever $\omega_0^2 = \omega_1^2 + \gamma^2$.

A energia no instante inicial $t = 0$ é:

$$E(t = 0) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 A^2 \quad (2-25)$$

Substituindo as Eqs. (2-24) e (2-25) na Eq. (2-16), o fator Q pode ser reescrito em termos do fator de amortecimento como:

$$Q = \frac{\omega_1}{2\gamma} \approx \frac{\omega_0}{2\gamma} \quad (2-26)$$

já que $\gamma \ll \omega_0$, temos $\omega_1 \approx \omega_0$.

Na solução para o estado estacionário, Q é usualmente definido como a razão entre f_0 e a faixa de frequências correspondente a largura a meia altura da curva de amplitude em função da frequência. Os limites desta banda são obtidos quando a amplitude de oscilação é $x_0(\omega_0)/\sqrt{2}$. Notando que x_0 tem seu máximo em ω_0 , tal que $x_0(\omega_0) = \frac{(F_0/m)}{2\gamma\omega_0}$, fazemos:

$$\frac{1}{2} \frac{(F_0/m)^2}{4\gamma^2\omega_0^2} = \frac{(F_0/m)^2}{(\omega_0^2 - \omega'^2)^2 + 4\gamma^2\omega'^2} \quad (2-27)$$

onde ω' é a frequência em que $x_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}x_0(\omega_0)$.

Resolvendo a equação acima em termos de ω' , obtemos a solução:

$$\omega'^2 = \omega_0^2 - 2\gamma^2 \pm 2\gamma\omega_0 \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{\omega_0^2}} \quad (2-28)$$

Porém, como estamos interessados no caso em que o amortecimento é muito fraco, isto é, o caso em que $\gamma \ll 1$, podemos negligenciar os termos em γ^2 , tal que a solução em ω' pode ser escrita como:

$$\omega' \approx \omega_0 \left(1 \pm \frac{\gamma}{\omega_0} \right), \quad (2-29)$$

definindo $\Delta\omega = (\omega_0 + \gamma) - (\omega_0 - \gamma) = 2\gamma$, podemos reescrever o fator de qualidade como:

$$Q \approx \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (2-30)$$

Assim, a amplitude máxima x_0 e a fase φ são dadas por:

$$x_0(\omega) = \frac{F_0/m}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/Q)^2 \right]^{1/2}} \quad (2-31)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(-\frac{\omega/Q}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (2-32)$$

Na Figura 2.4 podemos ver como o fator de qualidade afeta o comportamento da amplitude e da fase. Percebe-se que, quanto maior Q , maior será a amplitude máxima e menor será a largura de banda. Assim, quanto maior Q , maior a sensibilidade do oscilador. Quanto à fase, percebe-se maior estabilidade antes e após a ressonância, e uma mudança mais abrupta em ω_0 .

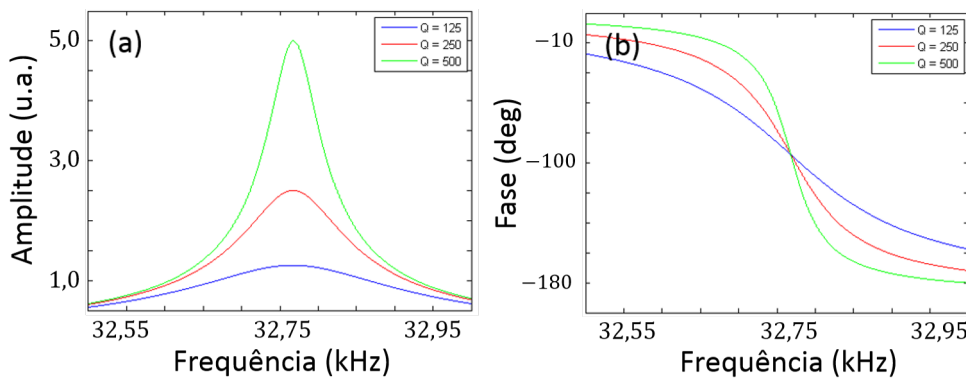


Figura 2.4: Amplitude (a) e fase (b) de oscilação de acordo com o valor de Q .

2.3

O Circuito Equivalente de Butterworth–van Dyke

Osciladores piezoelétricos, tais como os QTFs, podem ser modelados por um circuito elétrico equivalente do tipo RLC, chamado *Circuito Equivalente de Butterworth-van Dyke*. O circuito é formado por um RLC comum, com uma capacitância parasítica C_p adicional em paralelo, como mostrado na Figura 2.5. Este circuito simula a oscilação mecânica do sensor, onde a indutância equivale à massa efetiva, a capacitância equivale à constante elástica e a resistência é responsável pelo processo de dissipação de energia [38]. A capacitância em paralelo tem um efeito característico, responsável por uma assimetria na curva de ressonância do oscilador, pouco após o pico.

A Equação que determina a carga $q(t)$ no circuito é dada por:

$$\ddot{q}(t) + \frac{R}{L}\dot{q}(t) + \frac{1}{LC_s}q(t) = U(t) \quad (2-33)$$

onde $U(t)$ é a tensão de entrada. Porém, ao se tratar deste circuito, estamos mais interessados no domínio de frequências. Para isso, calculamos a impedância do circuito, dada por:

$$\frac{1}{Z_{TF}}(j\omega) = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C_s} \right)^{-1} + \frac{1}{(j\omega C_p)^{-1}} \quad (2-34)$$

onde a primeira parte em parênteses se refere ao circuito em série, e o termo final à capacitância em paralelo.

Rearranjando a equação, temos:

$$Z_{TF}(j\omega) = \frac{-\omega^2 + j\omega\frac{R}{L} + \frac{1}{LC_s}}{j\omega C_p \left(-\omega^2 + j\omega\frac{R}{L} + \frac{1}{LC_T} \right)} \quad (2-35)$$

tal que $C_T = \frac{C_s C_p}{C_s + C_p}$ é a capacitância equivalente entre C_s e C_p . Podemos rearranjar esta equação, de modo a deixá-la em termos da frequência de ressonância ω_0 e do fator de qualidade Q . Usando $s = j\omega$, temos:

$$Z_{TF}(s) = \frac{s^2 + s\frac{\omega_0}{Q} + \omega_0^2}{sC_p(s^2 + s\frac{\omega_0}{Q} + \omega_p^2)} \quad (2-36)$$

Aqui definimos a frequência de ressonância como $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC_s}}$. Podemos verificar que $Q = \frac{\omega_0 L}{R}$. Definimos também $\omega_p = \frac{1}{\sqrt{LC_T}}$. Assim, podemos ver como o fator de qualidade influencia no comportamento do sensor. Outra propriedade importante para a análise do funcionamento do circuito é a admitância Y_{TF} , isto é, a quantidade de corrente que passa pelo circuito, dada pelo inverso da impedância. Assim:

$$Y_{TF}(s) = \frac{sC_p(s^2 + s\frac{\omega_0}{Q} + \omega_p^2)}{s^2 + s\frac{\omega_0}{Q} + \omega_0^2} \quad (2-37)$$

Na Figura 2.6 podemos ver a resposta em frequência do oscilador para a

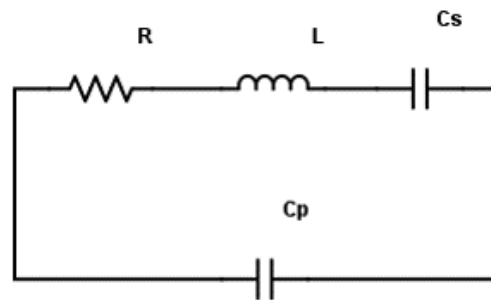


Figura 2.5: Circuito equivalente de Butterworth-van Dyke

relação de entrada e saída do circuito. Para o caso do circuito de Butterworth–van Dyke, ela é descrita pela admitância $Y(s)$. A influência da capacitância parasítica C_p é claramente observada. Após a ressonância, o circuito tem uma grande queda na razão entre entrada e saída (ganho), o qual volta a se estabilizar depois de uma dada frequência.

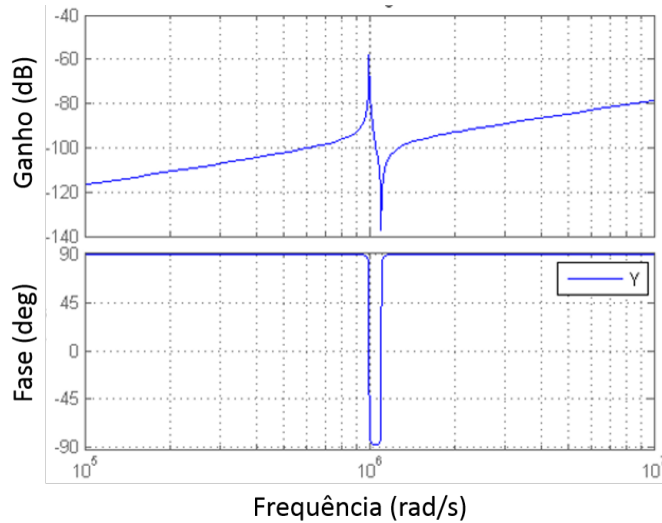


Figura 2.6: Diagrama de bode para a admitância do circuito equivalente.

Também é importante separar ambas impedância e admitância em suas partes reais e complexas para mais análises, pois a partir delas, poderemos retirar os parâmetros do circuito como será visto mais adiante. A parte real da admitância é dada por [39]:

$$\text{Re}\{Y_{TF}(j\omega)\} = \frac{\frac{1}{R}(\omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2})}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2}} \quad (2-38)$$

Na condição $\omega = \omega_0$, a admitância equivale apenas ao inverso da resistência R do circuito. Ou seja, na ressonância, a impedância do circuito é a menor possível, e simplifica-se apenas para a contribuição de R . A parte real tem um comportamento lorentziano, tal qual a amplitude de um oscilador harmônico amortecido. A largura de banda $\Delta\omega$ também pode ser vista como $\Delta\omega = \omega_0/Q$. Deste modo, pode-se obter os valores de R e L do circuito apenas com estas variáveis citadas, as quais são grandezas mensuráveis. Consequentemente, também podemos achar C_s através destes resultados. A parte imaginária da admitância é escrita como [39]:

$$\text{Im}\{Y_{TF}(j\omega)\} = \frac{\omega C_p \{ \omega^4 - \omega^2 [\omega_p^2 + \omega_0^2 (1 - \frac{1}{Q^2})] + \omega_p^2 \omega_0^2 \}}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2}} \quad (2-39)$$

Porém, esta equação pode ser simplificada para casos em que $Q \gg 1$, como acontece com os QTFs, sendo escrita como:

$$\text{Im}\{Y_{TF}(j\omega)\} \approx \frac{\omega C_p(\omega^2 - \omega_p^2)}{(\omega - \omega_0)^2} \quad (2-40)$$

Esta equação tem sua raiz em $\omega = \omega_p$ e apresenta uma descontinuidade a medida em que ω se aproxima de ω_0 . Com esta equação, é possível determinar os valores para as variáveis C_T e, conseqüentemente, a capacitância parasítica C_p . Na Figura 2.7, simulamos o comportamento da admitância real e complexa do sistema.

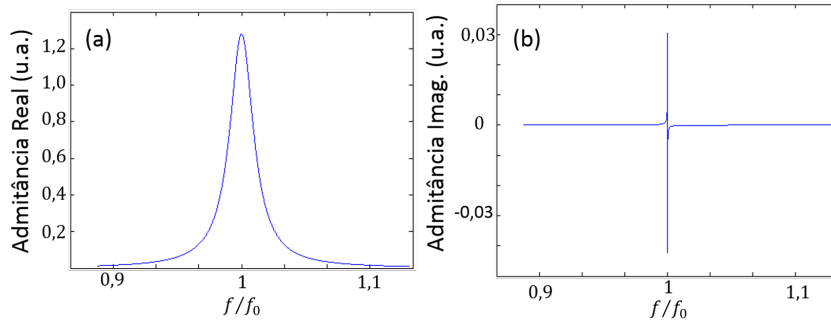


Figura 2.7: Partes real (a) e imaginária da admitância.

Com ambas as partes real e imaginária, podemos então extrair a magnitude e a fase do sistema. A magnitude é dada por $|Y_{TF}(j\omega)|$, enquanto a fase é dada pelo argumento da admitância. Temos, então, as seguintes equações [39]

$$|Y_{TF}(j\omega)| = \frac{\sqrt{\frac{1}{R^2} (\omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2})^2 + \omega^2 C_p^2 \{ \omega^4 - \omega^2 [\omega_p^2 + \omega_0^2 (1 - \frac{1}{Q^2})] + \omega_p^2 \omega_0^2 \}^2}}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2}} \quad (2-41)$$

e

$$\varphi = \tan^{-1} \left\{ \frac{\omega C_p \{ \omega^4 - \omega^2 [\omega_p^2 + \omega_0^2 (1 - \frac{1}{Q^2})] + \omega_p^2 \omega_0^2 \}}{\frac{1}{R} (\omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2})} \right\} \quad (2-42)$$

A partir dos modelos vistos nas seções 2.2 e 2.3, podemos fazer uma equiparação entre ambos. Os dois modelos apresentam uma forma lorentziana para a amplitude de oscilação, e uma queda de 90° da fase na ressonância.

Uma comparação entre os dois modelos nos permite equiparar vários de seus parâmetros. O deslocamento $x(t)$ do oscilador mecânico está associado à carga $q(t)$ do circuito, enquanto a velocidade $v = \dot{x}(t)$ tem o mesmo papel da corrente $I = \dot{q}(t)$. A energia cinética está relacionada pela massa efetiva m no modelo mecânico e pelo indutor L no modelo elétrico, enquanto a energia potencial pela constante de mola k e pelo inverso da capacitância, $1/C_s$. A dissipação da energia é dada pelo fator de amortecimento γ e pela resistência

R. O circuito elétrico, porém, contabiliza uma capacitância parasítica C_p , responsável por uma assimetria e decréscimo no ganho após a ressonância. Essa capacitância C_p não tem equivalente mecânico.

Os parâmetros para os dois modelos e suas equivalências são apresentados na Tabela 2.1.

Mod. Mecânico	Mod. Elétrico	Significado
$x(t)$	$q(t)$	Deslocamento – Carga
$v = \dot{x}(t)$	$I = \dot{q}(t)$	Velocidade – Corrente
m	L	Energia Cinética
γ	R	Dissipação de Energia
k	$1/C_s$	Energia Potencial
	C_p	Capacitância Parasítica
$\omega_0^2 = k/m$	$\omega_0^2 = 1/LC_s$	Frequência de Ressonância
$Q = \omega_0/(2\gamma)$	$Q = \omega_0 L/R$	Fator de Qualidade

Tabela 2.1: Equivalências entre os modelos mecânico e elétrico

É importante ressaltar aqui que esses modelos, apesar de básicos, descrevem bem o que é normalmente observado para *cantilevers* utilizados em AFM, mas necessitam de um refinamento maior para serem utilizados para os QTF.

2.4 Teoria da Elasticidade

O conhecimento da constante de mola do *cantilever* é um parâmetro fundamental para a determinação e controle das forças de interação entre a ponta do microscópio e a superfície. Para a estimativa desta constante, podemos utilizar um modelo no qual o sensor é considerado como uma haste, com uma de suas extremidades fixas e a outra livre, e sujeita a pequenas deflexões. Este modelo é usado para *cantilevers* de AFM, como visto nas Figuras 2.8 (a) e 2.8 (b). Neste modelo, a deflexão do sensor é descrita pela Equação de Euler-Bernoulli

$$EJ \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = P(x) \quad (2-43)$$

onde E é o Módulo de Young do material, J o momento de inércia da seção transversal da haste, $P(x)$ a carga imposta e u é a deflexão vertical da haste. A solução para o n -ésimo modo de vibração da haste é dada por [40]:

$$u_n(z) = u_n^0 \left[\sin \frac{\beta_n z}{L} - \sinh \frac{\beta_n z}{L} - \frac{\sin \beta_n + \sinh \beta_n}{\cos \beta_n + \cosh \beta_n} \left(\cos \frac{\beta_n z}{L} - \cosh \frac{\beta_n z}{L} \right) \right] \quad (2-44)$$

onde L é o comprimento da haste e β_n é a n -ésima solução para a equação $\cos(x) \cosh(x) + 1 = 0$.

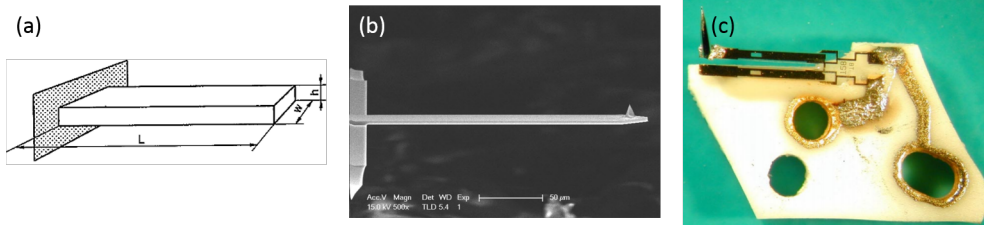


Figura 2.8: (a) Esquema de uma haste usada no modelo de Teoria da Elasticidade. Imagem adaptada da referência [41]; (b) Um *cantilever* de AFM [42]; (c) QTF considerado como uma haste [43].

A partir deste modelo, é possível obter a constante elástica k_n igualando as duas formas para a energia potencial da haste, tal que:

$$V = \frac{1}{2}k_n u_n^2(L) = \frac{tw^3 E}{12L^4} \beta_n^4 \int_0^L u_n(z)^2 dz \quad (2-45)$$

onde w é a largura da haste e t a espessura. Considerando o primeiro modo vibracional da equação, podemos aproximar k_1 por:

$$k_1 \approx \frac{1}{4} Ew \left(\frac{t}{L} \right)^3 \quad (2-46)$$

o que nos leva à expressão para a frequência de ressonância f_0 :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m}} = \frac{t}{4\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2-47)$$

onde ρ é a densidade volumétrica de massa do material que compõe a haste.

Esse modelo é útil na definição da constante elástica de hastes utilizadas na microscopia de força atômica, seja o sensor um *cantilever* de AFM ou um dos braços do QTF.

2.5 Osciladores Acoplados

Na microscopia de força atômica, é muito importante entender o comportamento dinâmico do sensor. Os modelos descritos anteriormente mostram bem o funcionamento para uma haste, ou braço. Porém, para melhor compreensão da dinâmica do QTF, novos modelos foram propostos, como o de osciladores harmônicos acoplados [25–28].

Neste caso, consideramos cada braço do QTF como um *cantilever* acoplados por uma base em comum, representado por uma mola de constante elástica k_c . Para simplificar os cálculos, podemos supor ambos os braços idênticos, de mesma massa efetiva m e com mesma constante elástica k .

2.5.1

Osciladores acoplados sem atrito

O movimento das massas representa a deflexão dos braços do QTF, assumindo que em $t = 0$ temos os braços parados nas posições de equilíbrio x_{10} e x_{20} . As equações de movimento para cada um dos braços é dada por

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1(t) + k'x_1(t) - k_c x_2 &= 0 \\ m\ddot{x}_2(t) + k'x_2(t) - k_c x_1 &= 0 \end{aligned} \quad (2-48)$$

onde k' é definido como $k' = k + k_c$.

A consequência deste acoplamento é mudar a frequência de ressonância das duas massas [36]. O acoplamento entre os dois braços cria uma dependência entre eles, de tal forma que não podem mais se mover independentemente.

Propondo uma solução harmônica do tipo:

$$\begin{aligned} x_1(t) &= C_1 e^{pt} \\ x_2(t) &= C_2 e^{pt} \end{aligned} \quad (2-49)$$

vemos que:

$$\begin{aligned} (mp^2 + k')C_1 - k_c C_2 &= 0 \\ (mp^2 + k')C_2 - k_c C_1 &= 0. \end{aligned} \quad (2-50)$$

As quais podem ser reorganizadas pela relação

$$\begin{pmatrix} mp^2 + k' & -k_c \\ -k_c & mp^2 + k' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2-51)$$

Fazendo o determinante da matriz, chegamos à uma equação característica para p^2 , dada por.

$$m^2 p^4 + (2mk')p^2 + (k'^2 - k_c^2) = 0 \quad (2-52)$$

resolvendo em p temos que:

$$p = \pm i \sqrt{\frac{1}{m}(k' \pm k_c)}. \quad (2-53)$$

e, com isso, obtemos duas novas frequências de oscilação, as quais são dadas por[27]:

$$\begin{aligned} \omega_{10} &= \omega_0^{\text{em fase}} = \sqrt{\frac{k}{m}}; \\ \omega_{20} &= \omega_0^{\text{fora de fase}} = \sqrt{\frac{k + 2k_c}{m}} \end{aligned} \quad (2-54)$$

Essas soluções para ω nos dizem que os braços do QTF possuem dois modos normais de vibração, ditos modo simétrico (*em fase*) e modo antissimétrico (*fora de fase*), como visto na Figura 2.9. No primeiro modo, ambos os braços do QTF se movimentam na mesma direção e sentido. Já no caso antissimétrico, os braços se movimentam na mesma direção, porém em sentidos opostos. É

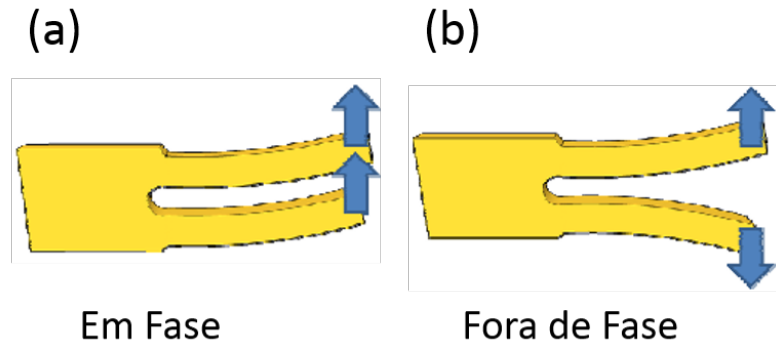


Figura 2.9: Modos de vibração do QTF. (a) Modo Em Fase; (b) Modo anti fase. Figura adaptada da referência [27].

importante notar que a frequência de vibração para o modo antissimétrico tem valor mais alto que para o modo simétrico, pois nela está incorporada a constante de acoplamento entre as duas massas do oscilador. Assim, esta constante k_c é de fundamental importância para compreendermos a dinâmica do cristal. Podemos, então, definir a constante de acoplamento a partir das Eqs. (2-54), resultando em

$$k_c = \frac{k}{2} \left(\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} - 1 \right) \quad (2-55)$$

A solução geral pode ser escrita como uma superposição de ambos os modos normais de vibração, sendo dada como

$$\begin{aligned} x_1(t) &= A_1 \cos(\omega_1 t) - A_2 \cos(\omega_2 t); \\ x_2(t) &= A_1 \cos(\omega_1 t) + A_2 \cos(\omega_2 t) \end{aligned} \quad (2-56)$$

onde A_i são amplitudes arbitrárias de cada um dos braços do QTF. Se as amplitudes forem iguais, e se o acoplamento k_c for pequeno, as frequências serão muito próximas. Neste caso, o movimento dos braços será dado por um batimento, cuja frequência é determinada pela diferença entre as frequências dos modos simétrico e antissimétrico. Na Figura 2.10 podemos ver como o batimento varia de acordo com o acoplamento. Quanto mais forte o acoplamento, maior a frequência de batimento.

2.5.2

Excitação por Tensão Elétrica

Um modelo mais realista para a modelagem dos QTFs como osciladores acoplados foi proposto por A. Naber [25]. Neste modelo, algumas considerações são feitas à respeito dos QTFs:

- Primeiramente, existem duas formas de excitação para o QTF. Através de uma tensão elétrica aplicada diretamente aos eletrodos do QTF; e

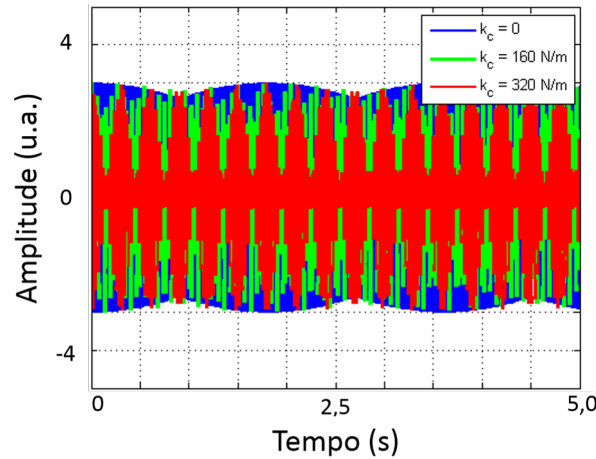


Figura 2.10: Variação do batimento com o acoplamento

através de uma cerâmica piezoelétrica, onde uma tensão na frequência de ressonância do QTF é aplicada, e o movimento do QTF produz uma corrente piezoelétrica;

- Ao ser excitado elétrica, os eletrodos do QTF são otimizados de modo a exaltar o modo vibracional antissimétrico, suprimindo o modo simétrico. Assim, o sinal do modo simétrico não aparece no sinal detectado da amplitude;
- O amortecimento de um dos braços é sempre acompanhado de um decréscimo na amplitude do outro braço, devido ao alto acoplamento entre as vibrações.

No entanto, este modelo foi aprimorado por Ng e colaboradores [26], onde passou-se a considerar não apenas a variação das massas, mas a influência desta no fator de amortecimento e no fator de qualidade. As equações de movimento são, então, definidas

$$\begin{aligned}
 & m_1 \ddot{x}_1(t) + kx_1(t) + k_c(x_1(t) + x_2(t)) + \\
 & + \frac{1}{2}\beta(m_1 \dot{x}_1(t) + m_2 \dot{x}_2(t)) + \gamma_1 m_1 \dot{x}_1(t) = F_1(t); \\
 & m_2 \ddot{x}_2(t) + kx_2(t) + k_c(x_1(t) + x_2(t)) + \\
 & + \frac{1}{2}\beta(m_1 \dot{x}_1(t) + m_2 \dot{x}_2(t)) + \gamma_2 m_2 \dot{x}_2(t) = F_2(t).
 \end{aligned}
 \tag{2-57}$$

onde as constantes de amortecimento γ_i e β são introduzidas.

A força externa aplicada ao QTF provém de uma tensão elétrica, de tal forma que podemos escrevê-la como $F_2(t) = -F_1(t) = F(t) = F_0 e^{i\omega t}$. Fazendo a transformada de Fourier nas equações, podemos analisar o comportamento dos braços x_1 e x_2 no domínio de frequências, onde o deslocamento é expressado como:

$$\begin{aligned} X_1(\omega) &= \frac{-m_2\omega^2 + j\omega(\gamma_2 + \beta)m_2 + k + 2k_c}{\det(H(\omega))} F(\omega) \\ X_2(\omega) &= \frac{-m_1\omega^2 + j\omega(\gamma_1 + \beta)m_1 + k + 2k_c}{\det(H(\omega))} F(\omega) \end{aligned} \quad (2-58)$$

onde a matriz $H(\omega)$ é escrita como

$$H(\omega) = \begin{pmatrix} -m_1\omega^2 + k' + j\omega(\gamma_1 + (1/2)\beta)m_1 & k_c + (1/2)j\omega m_2\beta \\ k_c + (1/2)j\omega m_1\beta & -m_2\omega^2 + k' + j\omega(\gamma_2 + (1/2)\beta)m_2 \end{pmatrix} \quad (2-59)$$

e novamente escrevemos $k' = k + k_c$.

Na Figura 2.11, apresentamos a amplitude e a fase em função da frequência para ambos os braços do QTF. Vemos como o aumento da massa m_2 também influi no fator de amortecimento γ_2 , e como estes parâmetros influem no comportamento do sinal detectado. O aumento da massa provoca a mudança na frequência de ressonância, enquanto o fator de amortecimento aumenta a largura de banda à meia altura e diminui a amplitude de oscilação em geral. Vemos também que estes efeitos provocam pequenas perturbações no braço em que a massa não foi alterada.

Um resultado importante deste modelo é a queda em Q com o acréscimo da massa em um dos braços, como visto na Figura 2.12. Essa queda em Q é calculada como:

$$Q_{\text{desbalanceado}} = \frac{4c_1 \left(1 + 2q + \frac{k}{2k_c} q^2\right) (1 + c_5 qp)}{\left(\frac{k}{k_c} q^2 + 8q + 4\right) (c_3 q^2 + c_2 q + c_1) (c_4 p + 1) (1 + q)} Q_0 \quad (2-60)$$

onde Q_0 é o Q inicial do QTF, sem adição de massa; $q = (m_2 - m_1)/2m_1$ é a massa relativa entre os braços, $p = (\gamma_2 - \gamma_1)/2\gamma_1$ é o fator de amortecimento relativo, e c_i são constantes arbitrárias, ajustadas por regressão linear.

2.5.3

Excitação por Cerâmica Piezoelétrica

Em 2011, A. Castellanos-Gomez e colaboradores fizeram a proposta de uma modelagem para um QTF excitado por uma cerâmica piezoelétrica [28]. Neste caso, a deflexão de cada braço é dada pelas seguintes equações de movimento:

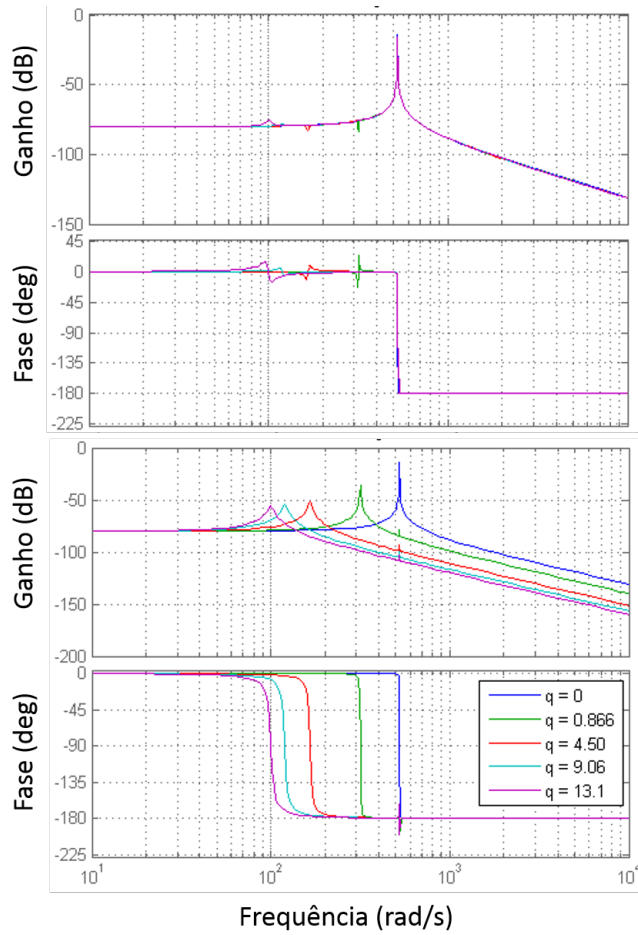


Figura 2.11: Diagrama de Bode para os braços X_1 (a) e X_2 (b).

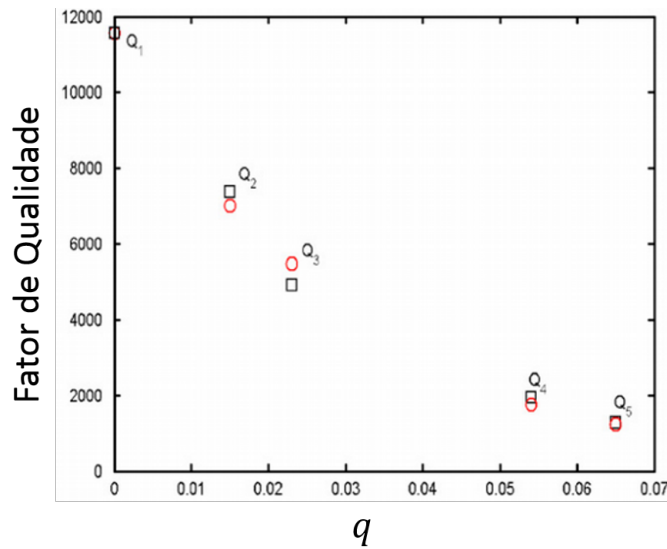


Figura 2.12: Queda no fator de qualidade Q de acordo com a variação da massa relativa entre os braços. Os quadrados são os resultados experimentais do grupo, e os círculos resultados calculados pela teoria. Figura retirada da referência [26]

$$\begin{aligned} & \left(1 + \frac{\Delta m}{m}\right) m \ddot{x}_1 + \left(1 + \frac{\Delta k}{2k}\right) k x_1 + k_c(x_1 - x_2) + \\ & + \frac{\beta m}{2 + \frac{\Delta m}{m}} \left[\left(1 + \frac{\Delta m}{m}\right) \dot{x}_1 + \dot{x}_2 \right] + \gamma m \dot{x}_1 = \frac{F_0 \cos(\omega t)}{1 + \frac{\Delta k}{2k}}; \end{aligned} \quad (2-61)$$

$$\begin{aligned} & m \ddot{x}_2 + k x_2 + k_c(x_1 - x_2) + \\ & + \frac{\beta m}{2 + \frac{\Delta m}{m}} \left[\left(1 + \frac{\Delta m}{m}\right) \dot{x}_1 + \dot{x}_2 \right] + \gamma m \dot{x}_2 = F_0 \cos(\omega t) \end{aligned}$$

Os resultados desse modelo mostram as diferenças na vibração dos braços do QTF em comparação com o modelo anterior onde o QTF foi eletricamente excitado. Deve-se notar que, diferentemente do que foi visto no modelo anterior, a força atuando nos dois braços não é igual. Neste caso, como mostram as Eqs. (2-61), o modelo já contabiliza a contribuição de um gradiente de força devido à interação entre ponta e superfície.

Também observa-se um aumento na soma da amplitude dos dois braços, i.e., $A_1 + A_2$, com o aumento de massa. Isto se dá porque a diferença na amplitude de cada braço no modo *fora de fase* resulta num aumento do centro de massa da amplitude de oscilação do QTF. Outra diferença em relação ao modelo anterior é a alteração no Fator Q , o qual mostra um decaimento com comportamento diferente. Ambas as relações, $(A_1 + A_2) \times \Delta m$ e $Q \times \Delta m$, podem ser vistas na Figura 2.13.

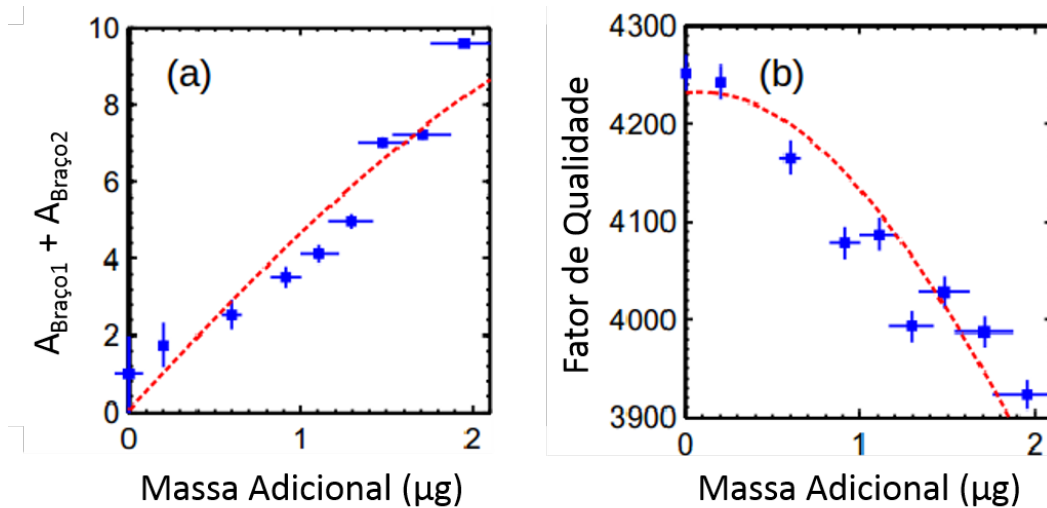


Figura 2.13: (a) Variação da soma das amplitudes $A_1 + A_2$ com o aumento da massa; (b) Queda em Q com o aumento da massa. Figura adaptada da referência [28].

2.6

Sumário e Conclusões

Neste capítulo vimos diferentes modelagens para o QTF. Inicialmente visto como um análogo à um cantilever de AFM, sendo tratado como um oscilador harmônico amortecido e tendo também sua deflexão descrita pela Teoria da Elasticidade, a modelagem foi evoluindo para um modelo elétrico equivalente e também para diferentes modelos, tratando o QTF de nabeura naus apropriada como dois osciladores acoplados.

O modelo de oscilador harmônico amortecido é útil para definir alguns parâmetros de detecção, como frequência de ressonância f_0 , a forma lorentziana da curva de amplitude em função da frequência de excitação, e o fator de qualidade Q ; enquanto a Teoria da Elasticidade pode ser utilizada para se calcular a constante elástica k dos braços do QTF.

O *Circuito Equivalente de Butterworth-van Dyke* faz uma equiparação entre os modelos mecânicos com um circuito elétrico. Sua principal informação é relacionada à capacitância parasítica C_p , derivada dos eletrodos acoplados aos braços do QTF, a qual provoca uma queda no ganho do circuito logo após a ressonância.

O modelo de osciladores acoplados revela que há dois modos principais de vibração, *em fase* e *fora de fase*, e também mostra a importância do acoplamento entre os dois braços. Existe uma diferença na dinâmica dos braços de acordo com o modo de excitação do QTF, podendo ser por uma tensão elétrica aplicada nos eletrodos, ou sendo *dirigido* por uma cerâmica piezoelétrica. Tais modos contam com diferentes tendências na queda do Fator Q de acordo com a massa adicionada em cada braço.

3 Microscopia de Força Atômica

3.1 Descrição

O microscópio de força atômica (AFM) é um instrumento da família da Microscopia de Ponta de Prova (SPM), e é utilizado para caracterização em escalas nanométricas de superfícies de materiais. O AFM foi inventado em 1986 por G. Binnig, C. F. Quate e Ch. Gerber [8], e tem sua origem no Microscópio de Tunelamento (STM) [2]. No STM, uma ponta metálica é aproximada de uma superfície, e uma tensão elétrica é aplicada entre ambos, aumentando a probabilidade de tunelamento de elétrons entre átomos da ponta e da superfície. Logo, para que isto ocorra, é necessário que a amostra estudada seja condutora. Entretanto, o AFM não precisa que a superfície seja condutora, podendo então ser usado para análise de materiais isolantes. O funcionamento do AFM se baseia na medida das forças de interação entre uma ponta e a superfície da amostra analisada, à medida em que a ponta é aproximada da superfície. Diferentes tipos de força atuam no sistema, de acordo com a distância entre a ponta e a superfície; estas forças podem ser de curto ou longo alcance.

A ponta do AFM é presa numa haste, a qual chamamos de *cantilever*, enquanto a amostra é presa numa cerâmica piezoelétrica, a qual se move de forma controlada e precisa nos eixos x , y e z , de acordo com uma tensão elétrica aplicada. Assim, a ponta é aproximada da superfície da amostra e a cerâmica é posta para se mover nos eixos x e y , realizando a varredura.

As interações agem sobre a ponta presa ao cantilever. Este tem comportamento análogo à uma mola, provocando deflexões no mesmo, de acordo com a Lei de Hooke:

$$F = k\Delta z \quad (3-1)$$

onde F é a força entre a ponta e a superfície, k é a constante de mola do *cantilever* e Δz é a deflexão vertical do cantilever, devido às interações entre ponta e superfície.

Como a deflexão se dá no eixo z , o AFM permite a determinação da topografia da superfície analisada. A deflexão do *cantilever* é muito pequena, da ordem de Ångströms, e pode ser medida através de um feixe de laser.

O feixe é incidido na haste e refletido para um espelho, que por sua vez o reflete para um fotodetector de quatro quadrantes. Com a movimentação da haste, a posição do laser no fotodetector varia. As informações lidas por esse são comparadas com uma referência, e a diferença entre a informação e a referência é utilizada para a formação da imagem. A Figura 3.1 mostra o funcionamento básico de um AFM.

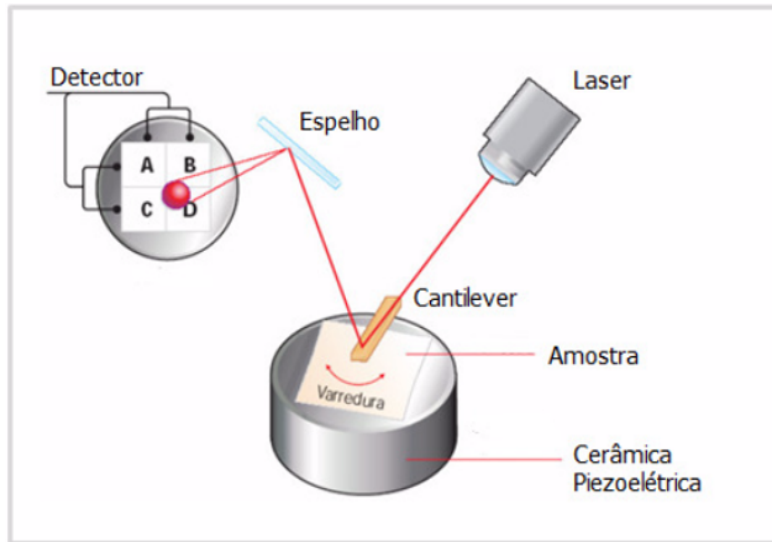


Figura 3.1: Esquema básico do funcionamento de um AFM

As forças de interação entre a ponta e a superfície variam de acordo com a distância entre os dois. Tais forças são normalmente classificadas em dois regimes: forças atrativas e forças repulsivas. As forças de curto alcance resultam de uma superposição entre as funções de onda dos elétrons da ponta e superfície, e também da repulsão entre os íons na extremidade da ponta e na superfície. O Princípio da Exclusão de Pauli tem importante papel em curto alcance, devido à forte superposição entre as funções de onda dos elétrons, e a interação à curtas distâncias é repulsiva.

À distâncias maiores, as Forças de van der Waals passam a ter maior relevância. Essas surgem da interação dipolo–dipolo, entre dipolos induzidos por flutuações instantâneas na densidade eletrônica ao redor dos átomos. Para as Forças de van der Waals também é importante o meio entre a ponta e a superfície, uma vez que depende da constante dielétrica de ambos [44].

Durante a preparação da amostra, a superfície desta pode ficar carregada, de forma que a interação Coulombiana também é importante para o sistema ponta-superfície. Tais cargas podem provocar atração entre ponta e superfície, caso a ponta seja condutora. Esta interação é dada por

$$F_{el} = \frac{\partial C}{\partial z} (U_{\text{bias}} - U_{\text{cpd}})^2 \quad (3-2)$$

Onde $\frac{\partial C}{\partial z}$ é a variação de capacitância efetiva do sistema ponta-superfície, U_{bias} é a tensão aplicada entre ponta e amostra, e U_{cpd} é a diferença no potencial por contato, causado por diferentes funções trabalho da ponta e da amostra. A variação na capacitância depende da geometria da ponta.

Também existem interações por forças capilares, quando um menisco é formado entre a ponta e a superfície, caso o ângulo de contato seja menor que um determinado ângulo crítico.

Os modos de operação do AFM são classificados em Contato e Não Contato, onde interações repulsivas ou atrativas são resultantes entre ponta e superfície. Normalmente, o potencial de interação entre a ponta e a superfície é descrita pelo Potencial de Lennard-Jones, dado por:

$$U \propto \left[\left(\frac{1}{r} \right)^6 - \left(\frac{1}{r} \right)^{12} \right] \quad (3-3)$$

onde r é a distância. A parte r^{-12} é referente à repulsão, e a parte r^{-6} representa as interações atrativas de longo alcance, ou interações de van der Waals. Distante da superfície, a interação sentida pela ponta é de longo alcance e predominantemente atrativa. A medida em que a ponta se aproxima da superfície, a repulsão passa a aumentar gradativamente, devido à maior proximidade dos átomos da extremidade da ponta com a superfície. A Figura 3.2 mostra a força de interação de acordo com a distância entre ponta e a superfície da amostra, e relaciona os modos de operação do AFM em função da interação.

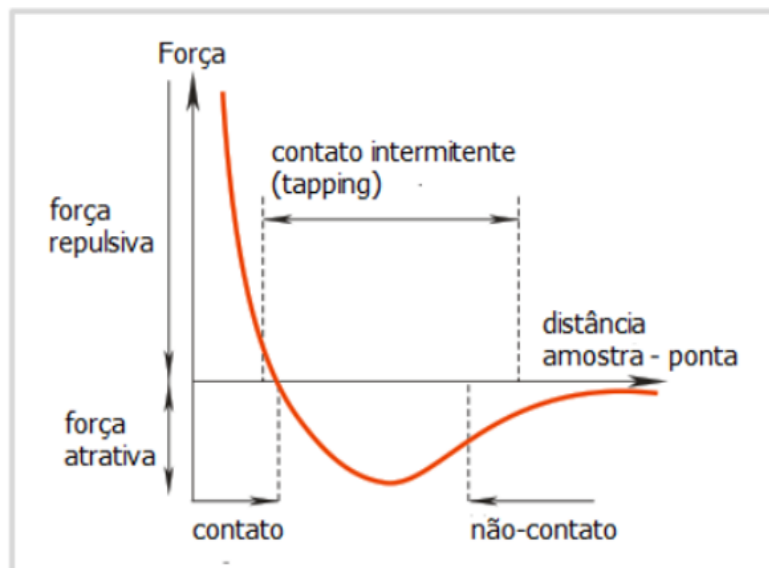


Figura 3.2: Força de interação em função da distância, e a relação dos modos de operação do AFM com esses.

3.2

Modos de Operação do AFM

Os modos de operação do AFM também podem ser descritos em função de como o movimento do *cantilever* é medido. Estes modos são chamados de (a) Estático, onde a deflexão do *cantilever* é medida; e (b) Dinâmico, onde parâmetros da dinâmica do cantilever são medidas. Entretanto, esses modos também são classificados em função da distância entre a ponta e a superfície, como visto na seção anterior, na Figura 3.2.

O modo Estático é utilizado quando a ponta está muito próxima da superfície, definindo o Modo Contato. Já para o caso Dinâmico, há duas possibilidades para a operação do AFM. Na primeira, a ponta oscila com grande amplitude, sentindo interações atrativas e repulsivas durante a oscilação. Este é chamado de Modo de Contato Intermitente (ou *Tapping Mode*). O outro modo se dá quando a ponta está distante da superfície e não entra em contato com a mesma, sentindo apenas interações atrativas. Este modo denomina-se de Não-Contato. Nesta seção serão descritos a seguir os modos Estático e Dinâmico.

3.2.1

Modo Estático ou Modo Contato

No Modo Contato, a ponta é aproximada até poucos ângströms da superfície, e assim permanece durante toda a varredura. A posição da ponta é dada por um equilíbrio de forças, onde as forças atrativas entre a ponta, de dimensão mesoscópica, e a superfície são compensadas pela força de repulsão entre o ápice da ponta e a amostra. A Figura 3.3 mostra tanto o esquema do equilíbrio de forças no sistema, como também a imagem feita em um microscópio ótico de um cantilever em contato com uma superfície.

O modo Contato é baseado na deflexão normal do cantilever, em função da topografia da amostra. Enquanto o cantilever varre a amostra, variações na topografia provocam a deflexão vertical no cantilever. O sistema de controle do microscópio pode ser ajustado de modo a operar o Modo Contato em duas formas: mantendo a deflexão do cantilever constante, de modo a registrar uma imagem topográfica à força constante; ou mantendo a distância entre a ponta e a superfície constante, gerando um mapa de forças.

Alguns cuidados devem ser tomados na varredura quando feita em Contato. Cantilevers normalmente apresentam uma constante elástica k muito pequena ($k < 10$ N/m), o que preserva a integridade da amostra e da ponta durante a varredura. Entretanto, mudanças abruptas na topografia da amostra podem causar danos tanto na própria amostra como na ponta, uma vez que o

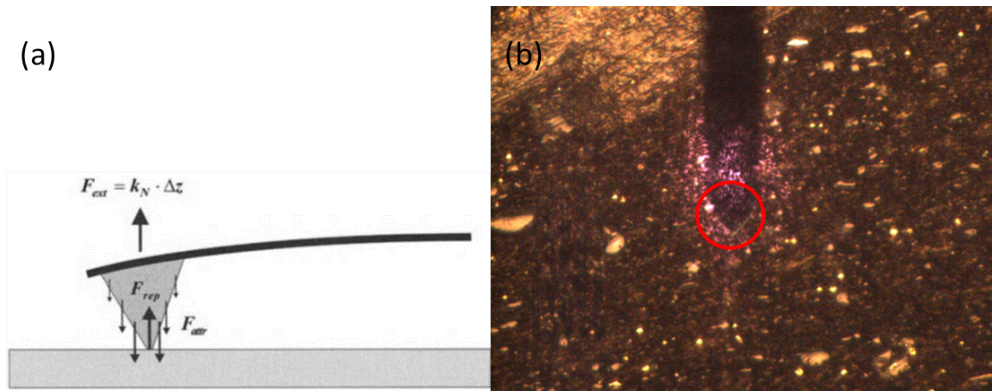


Figura 3.3: (a) Demonstração do equilíbrio de forças atuando no sistema ponta-superfície. Adaptado da referência [45]. (b) Imagem ótica de um cantilever em contato com uma superfície.

sistema de regulagem do AFM pode não ser capaz de ajustar a altura entre a ponta e a superfície, ou a força necessária para contorná-la. Portanto, é desejado que a amostra analisada seja suficientemente lisa para evitar variações abruptas no *cantilever* e, conseqüentemente, tais danos. Outro fator a ser considerado são os possíveis artefatos na formação da imagem, os quais podem ser provenientes de interações mecânicas como abrasão e desgaste.

Além da deflexão do cantilever pela morfologia da superfície, o modo Contato também permite medições de atrito, através da torsão do *cantilever* provocada pelo torque de forças laterais provenientes do atrito no contato entre ponta e superfície. Este modo é chamado de Microscopia de Força de Atrito (FFM - *Friction Force Microscopy*) ou Microscopia de Força Lateral (LFM - *Lateral Force Microscopy*).

É importante notar que atrito em escala nanoscópica não tem necessariamente o mesmo comportamento do atrito estudado em escala macroscópica. Em escala nanoscópica, o atrito pode depender não apenas do força normal aplicada, como também da área de contato [46], mudanças topográficas da superfície, como buracos e degraus [45] e composição de materiais. Outro fator que contribui para as medições de atrito é a velocidade com que a ponta percorre a amostra [47]. Na Figura 3.4 temos como exemplo imagens topográficas e de força lateral de uma superfície de papel kraft, realizadas em nosso laboratório. Nela, podemos ver as contribuições das diferentes fibras – macro e microfibras – para a força lateral resultante.

3.2.2

Modos Dinâmicos: Amplitude Modulada e Frequência Modulada

Nos Modos Dinâmicos de operação, o cantilever é posto para vibrar à uma certa frequência ω , próxima de sua frequência de ressonância ω_0 , através

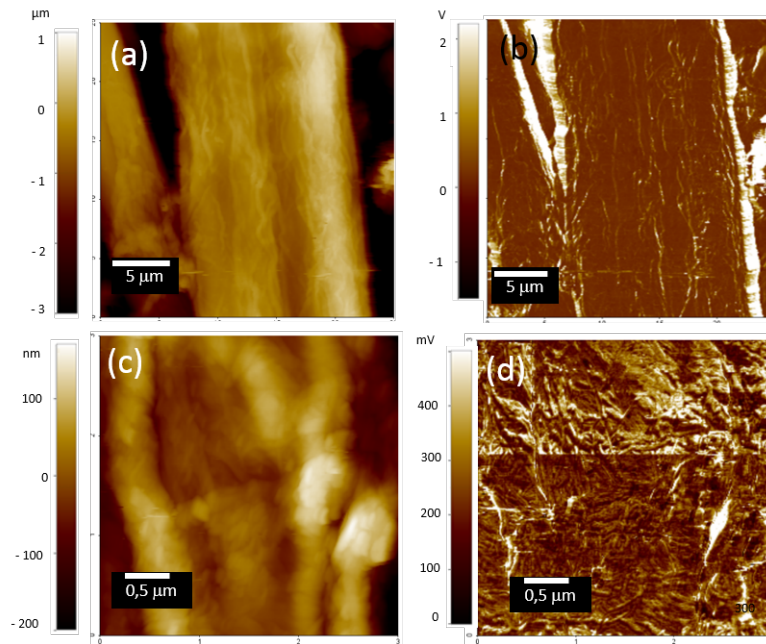


Figura 3.4: Superfície de papel kraft. (a) e (c) Topografia; (b) e (d) Força Lateral. Parâmetros de varredura – Taxa de varredura: 0,3 Hz; $F_N \approx 3,2$ nN. Tamanho de varredura: $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ para (a) e (b); $3,0 \mu\text{m} \times 3,0 \mu\text{m}$. Imagem adaptada da referência [48].

de um atuador piezoelétrico. Este modo é usado para distâncias grandes entre ponta e superfície, e também no caso em que a ponta oscila entre os regimes de contato e não-contato, denominado Contato Intermitente ou *Tapping Mode AFM* (TM-AFM).

Os Modos Dinâmicos se dividem em dois sub-modos, classificados em função do controle para o sistema de feedback do AFM. Os sub-modo são denominados de Amplitude Modulada (AM-AFM); e de Frequência Modulada (FM-AFM), os quais serão apresentados a seguir. Ambos os modos podem ser utilizados no QTF como veremos ainda neste capítulo.

No modo AM-AFM, o cantilever é posto para vibrar geralmente numa frequência muito próxima de sua frequência de ressonância, Inicialmente, o movimento do cantilever é tratado como um oscilador harmônico amortecido, como visto no Capítulo 2. Porém, interações entre ponta e superfície causam mudanças na oscilação do *cantilever*, a qual passa a ser descrita pela equação:

$$m\ddot{z}(t) + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z}(t) + kz(t) = F_0 \cos(\omega t) + F_{ts} \quad (3-4)$$

onde F_{ts} é a força resultante entre ponta e superfície.

Assim, a equação de movimento para o modo AM-AFM passa a ter um comportamento não-linear. Esta interação causa uma mudança na frequência de oscilação, dada por:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (3-5)$$

A interação também causa uma atenuação na Amplitude de oscilação, a qual é usada como parâmetro para o sistema de controle no mapeamento topográfico. Na Figura 3.5, temos uma representação da dinâmica envolvida no modo AM-AFM.

No caso do AM-AFM, dependendo da força exercida entre ponta e superfície, é possível determinar o tipo de interação, se atrativa ou repulsiva, sentida pela ponta. A mudança Δf é proporcional ao gradiente de força, assim para forças F_{ts} positivas, isto é, repulsivas, temos uma nova frequência de ressonância $f'_0 > f_0$. Analogamente, para forças atrativas ($F_{ts} < 0$), temos $f'_0 < f_0$ [49].

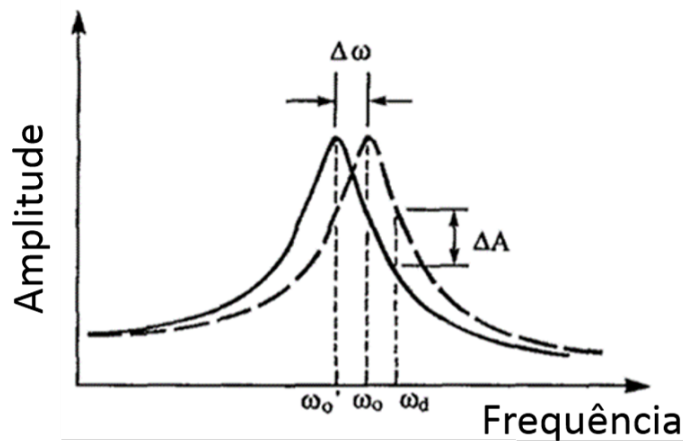


Figura 3.5: Representação da dinâmica do modo AM-AFM. A interação com a superfície causa uma mudança na frequência de ressonância $\Delta\omega$, causando também uma variação na amplitude, ΔA . Adaptado da referência [50].

Como dito, a amplitude de oscilação é usada pelo sistema controle do microscópio. A oscilação é medida pelo fotodetector, e a amplitude de oscilação do *cantilever* é medida em um amplificador *Lock-In*. A amplitude é então comparada com uma amplitude de referência, chamada de *set-point*, A_{set} . O sistema de controle tenta manter essa diferença $\Delta A = A_{set} - A_{rms}$ igual à zero. Esse sinal, chamado de Erro, tem como saída uma tensão proporcional à diferença ΔA , a qual é amplificada por um sistema de ganhos Proporcional-Integral-Diferencial (PID), que é utilizado para alimentar a cerâmica piezoelétrica e corrigir a altura entre a ponta e a superfície para manter $\Delta A = 0$ durante toda a varredura. A tensão necessária para movimentar a cerâmica piezoelétrica vai ser então proporcional à ΔA , que é dependente da topografia da superfície.

Além da amplitude de oscilação, outro sinal detectado no modo AM-AFM é o sinal de diferença de fase entre o sinal de excitação do *cantilever* e o sinal

correspondente ao movimento do *cantilever* sob interação ponta–superfície.

O sinal de fase pode ser simultaneamente adquirido com o sinal topográfico, e é adquirido quantificando-se a diferença de fase da oscilação enquanto a superfície é varrida com uma amplitude constante [51]. Ele é interessante pois pode revelar estruturas não observadas no sinal de amplitude [52], como visto na Figura 3.6. Na Figura 3.6 (b), a imagem de fase revela esferas individuais de óxido de polietileno (PEO) líquido numa matriz de polibutadieno (PB_h) líquido, e permite a distinção entre as micelas cristalinas (parte clara) e fundidas (parte escura).

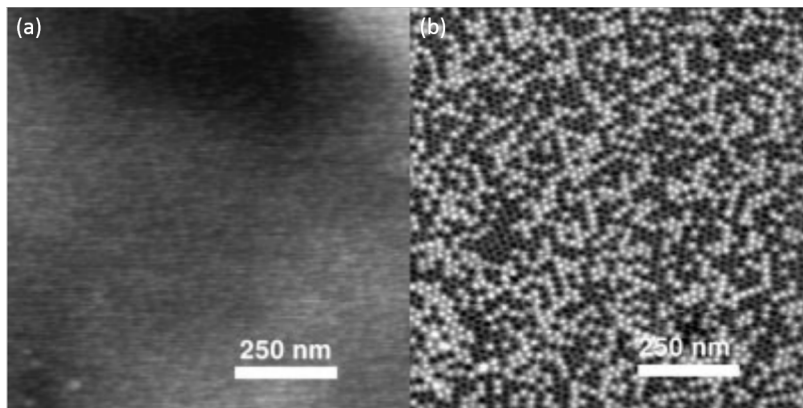


Figura 3.6: (a) Sinal topográfico durante a cristalinização de óxido de polietileno (PEO); (b) Contraste de fase. Imagem adaptada da referência [52]. É possível ver esferas individuais de PEO. Também nota-se as diferentes fases de PEO, fundido (discos escuros) e cristalino (discos claros).

Além disso, o contraste nos dá informações sobre propriedades mecânicas da amostra, pois depende da energia dissipada durante a varredura [53] e também da elasticidade e viscosidade da amostra [9]. Na Figura 3.7 podemos ver essa dependência da diferença de fase em função das propriedades mecânicas do material.

O modo FM-AFM foi inicialmente introduzido por T. R. Albrecht e colaboradores [50] como uma alternativa para o modo AM-AFM, principalmente ao se tratar de ambientes em Ultra Alto Vácuo (UHV) e cantilevers com alto fator de qualidade. Neste modo, o cantilever é posto para vibrar na sua frequência de ressonância, mantendo uma amplitude de oscilação constante.

Novamente, mudanças num gradiente de força $\frac{\partial F}{\partial z}$ provocam alterações instantâneas na frequência de ressonância. Uma representação do funcionamento pode ser visto na Figura 3.8.

A mudança em frequência Δf é medida através de um sistema de *Phase-Locked Loop* (PLL). Nele, o cantilever é excitado com a frequência de ressonância, com uma determinada amplitude A_M . A mudança Δf é medida

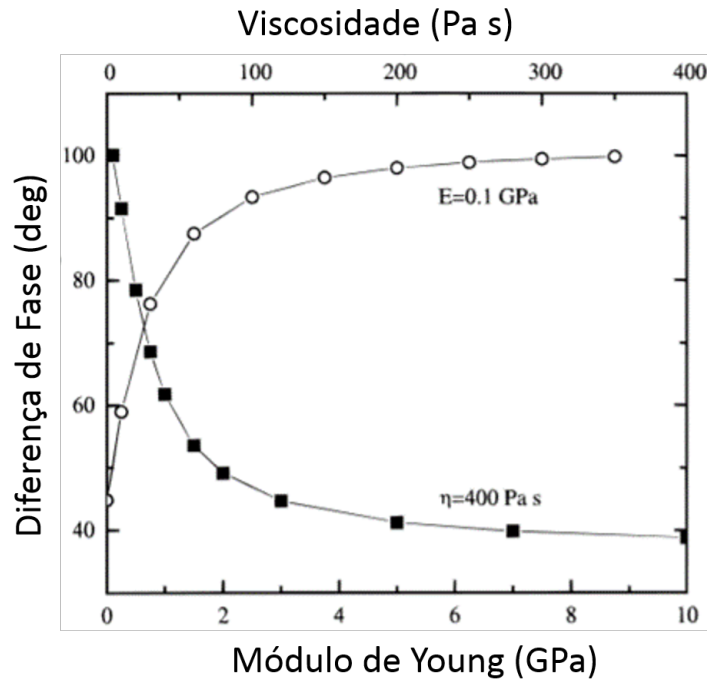


Figura 3.7: Variação do sinal de fase em função da elasticidade e viscosidade do material. Imagem adaptada da referência [9].

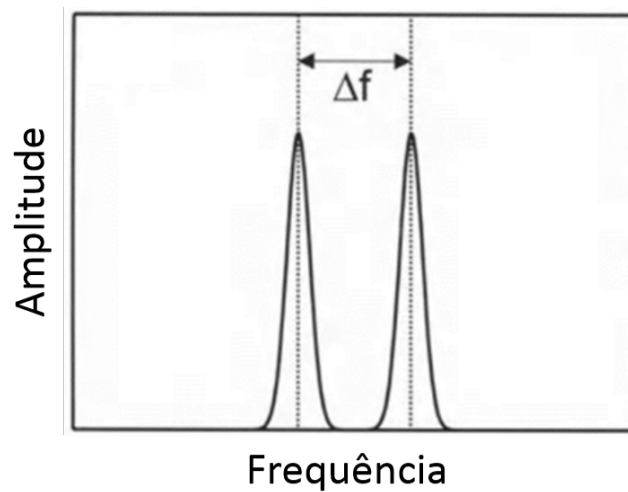


Figura 3.8: Representação do Modo FM-AFM. Interações entre ponta e superfície causam uma mudança em ω_0 , enquanto a amplitude de oscilação é mantida constante. O parâmetro Δf é usado para controle do microscópio. Adaptado da referência [45]

por um detector de fase (DSP), provocando um sinal proporcional à esta diferença, que é enviado para o PLL. No PLL, o sinal medido é passado por um Filtro Passa-Baixa (LPF) para eliminação de ruído, e depois para um *Voltage Controlled Oscillator* (VCO). A saída do VCO é usada para excitar o cantilever, mantendo sua amplitude A_M constante, enquanto varia a frequência de excitação.

A variação Δf é dada pela relação [54]:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA^2} \langle F_{ts} q'(t) \rangle \quad (3-6)$$

onde $q'(t)$ é a deflexão do cantilever, escrita como $q'(t) = A_M \cos(2\pi f_0 t)$ e F_{ts} a força de interação entre ponta e superfície.

No modo FM-AFM, a diferença de frequência Δf é usada como sinal para o mapeamento topográfico da amostra. Este modo geralmente é empregado em ambientes de UHV, o que resulta em um menor amortecimento γ e num alto valor para Q , permitindo a detecção das forças de interação com maior precisão do que no ar, sendo também utilizado para se obter resolução atômica real, inclusive de materiais isolantes, como mostrado na Figura 3.9, onde são observados átomos de carbono numa superfície de grafite altamente orientado (HOPG) e átomos de xenônio num filme crescido num substrato de HOPG.

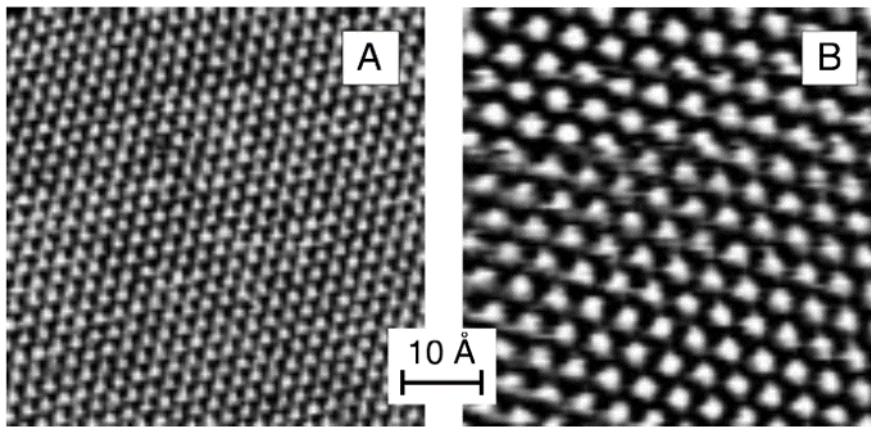


Figura 3.9: Resolução atômica numa amostra de HOPG (A) e num filme de xenônio (B). Imagem adaptada da referência [55].

3.3

O Uso do QTF em AFM

Os QTFs são incorporados ao AFM para serem usados como o sensor de força, substituindo os *cantilevers*. Sua atuação tem vantagens em relação aos cantilevers comuns, como já descrito no Capítulo 1. Entre elas, estão o fato do QTF ser autossensível, sem a necessidade de um sistema externo para medição (no caso dos cantilevers, a detecção por feixe de laser); um alto Fator de Qualidade Q , o qual implica numa maior sensibilidade, possibilitando medidas de forças de baixa intensidade; e uma baixa amplitude de oscilação, possibilitando melhor resolução espacial.

Os QTFs foram primeiro introduzidos nos SPM an Microscopia Acústica de Campo Próximo (SNAM) [13], e posteriormente na microscopia ótica de varredura e campo próximo (SNOM) [14]. Em ambos os casos, o QTF foi

usado para controle da distância entre uma ponta, anexada num dos braços do QTF, e a amostra.

Quanto a ponta de prova, temos exemplo de pontas de tungstênio ou platina-irídio, regularmente usadas em STM [38], fibras óticas[14], cantilevers regulares de AFM [19], e, mais recentemente, pontas baseadas em carbono, como fibras e nanotubos de carbono [24, 56, 57]. Para aplicação do QTF em AFM, existem dois modos principais. São os modos de *Shear-Force* e o modo *Tuning Fork*.

3.3.1

O Modo *Shear-Force*

O modo *Shear-Force* foi o primeiro modo em que os QTFs foram implementados em SPM. Este modo provém do SNOM, onde uma fibra ótica é posta para varrer a amostra. A implementação do QTF neste modo permite a utilização de fibras óticas como ponta para o microscópio. O QTF permite um melhor controle da distância, minimizando colisões entre ponta e superfície [13], aumentando a vida útil das frágeis pontas. A maior vantagem de se utilizar o QTF no SNOM reside no fato da não necessidade de um sistema ótico envolvendo lasers e detectores, os quais podem influenciar nas medidas de propriedades óticas realizadas com o microscópio.

Neste modo, o QTF é normalmente excitado também por uma cerâmica piezoelétrica, e colocado perpendicularmente à amostra, enquanto a ponta de prova – ou fibra ótica – permanece perpendicular à superfície, como pode ser visto no esquema da Figura 3.10. A vibração mecânica do QTF gera uma corrente piezoelétrica, que é medida por um amplificador I-V, i.e., um conversor de corrente em tensão. Este modo é muito usado para medidas de atrito [16], resultante de líquidos ou sólidos adsorvidos em superfícies planas de cristais atômicamente lisos. O modo *Shear-Force* apresenta vantagens em medidas quantitativas de atrito viscoso e tensão de cisalhamento, combinando alta resolução espacial e sensibilidade de força, esta última na ordem de piconewtons.

Quanto ao sistema de aquisição, normalmente é empregado o modo de AM para o modo *Shear-Force*. O sistema é composto por um amplificador *Lock-In*, que mede a amplitude de oscilação do QTF devido às interações ponta-superfície, e a compara com um valor de referência. A.G.T. Ruitter e colaboradores [18] também usaram o canal de fase do *Lock-In* para o controle de feedback.

Pode-se dizer que hoje os QTFs são os sensores mais populares para o modo *Shear-Force* em SNOMs. Para implementação de outros métodos em

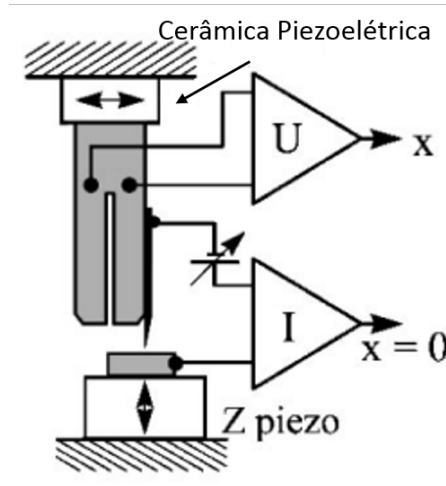


Figura 3.10: Esquema do Modo *Shear-Force*. O QTF é colocado perpendicularmente à amostra, enquanto a ponta oscila paralelamente. Neste caso, o modo também é usado para medir a corrente de tunelamento entre a superfície da amostra e a ponta. Imagem adaptada da referência [16].

SPM e AFM, pode-se utilizar outro tipo de implementação do QTF.

3.3.2

O Modo *Tuning-Fork*

Neste modo, o QTF é colocado paralelamente à superfície, enquanto a ponta colada num de seus braços é deixada de forma perpendicular à mesma, como visto na Figura 3.11. Com esta configuração, o sensor é afetado pelas principais forças de interação de curto e longo alcance.

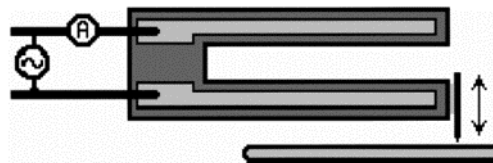


Figura 3.11: Esquema do modo *Tuning-Fork*. O QTF é colocado paralelamente à superfície, e a ponta perpendicularmente. Imagem adaptada da referência [15]

Existem dois modos de se excitar o QTF nesta configuração, o primeiro por uma cerâmica piezoelétrica. Nesse caso, a base do QTF é colada na cerâmica, e uma tensão elétrica AC é aplicada à cerâmica, com uma frequência ω próxima da ressonância do QTF. O outro modo é excitando o cristal diretamente com uma tensão elétrica, na frequência de ressonância ω_0 .

É importante ressaltar que a dinâmica do QTF é diferente para ambos os casos [25, 26, 28]. No primeiro caso, a força de excitação para um dos braços é uma fração da força aplicada ao outro braço, enquanto no caso da tensão

elétrica, as forças em ambos os braços são de igual magnitude, porém um braço é dirigido com uma tensão e o outro com uma tensão negativa.

Além da topografia, o Modo *Tuning-Fork* também foi usado para medidas de forças magnéticas [15], assim como medidas eletrostáticas, onde foi possível escrever e ler domínios ferroelétricos [17]. Também foram reportadas medidas em líquidos [24], à baixa temperatura [38, 58, 59], e também foi utilizado para medidas de atrito [60]. Alguns desses resultados da literatura são apresentados na Figura 3.12.

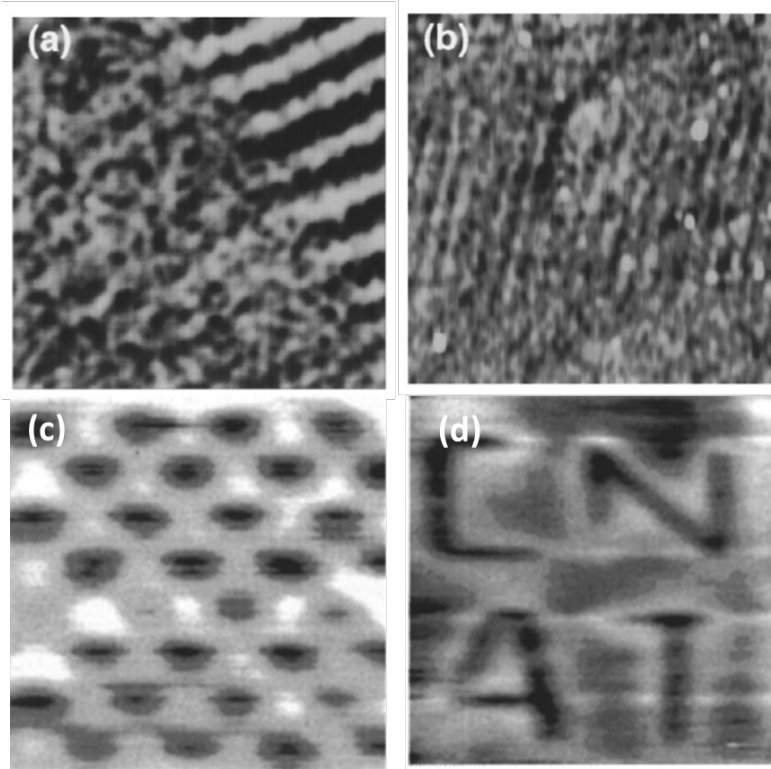


Figura 3.12: (a) e (b) Domínios magnéticos numa fita VHS medidos por QTF. Imagens adaptadas da Referência [15]. (c) e (d) Padrões escritos num filme de PZT por QTF no modo EFM. Imagem adaptada da referência [17].

Este modo impulsionou um melhor desenvolvimento da eletrônica empregada para o sistema de feedback. Inicialmente, constava o mesmo sistema do Modo *Shear-Force*, porém, com a excitação elétrica, H. Edwards e colaboradores [15] utilizaram um sistema de controle usando a eletrônica de um PLL, como descrito na seção de FM-AFM.

3.3.3

O sensor qPlus

Além dos modelos descritos anteriormente, em 1998 F.J. Giessibl propôs outra configuração para implementação do QTF num AFM. Nesta configuração, a qual foi denominada de *qPlus* [21], um dos braços do QTF é completa-

mente colado numa base, de tal forma que, ao ser excitado, apenas o braço livre do QTF irá vibrar, funcionando então como um cantilever regular de AFM.

O modo pode ser empregado tanto nos modos *Shear-Force*, como no modo *Tuning-Fork*, como demonstrado na Figura 3.13.

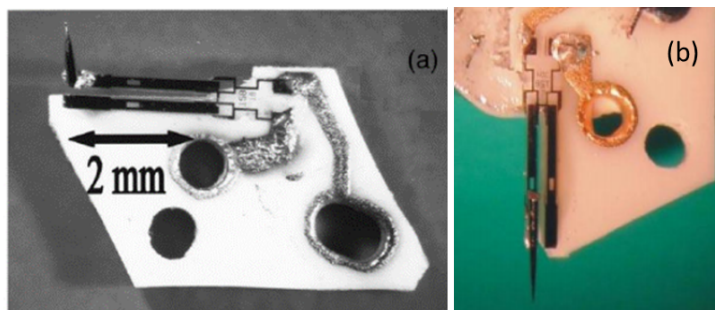


Figura 3.13: (a) Modo qPlus para Modo *Tuning-Fork*; (b) Modo qPlus para Modo *Shear-Force*. Imagens adaptadas da referência [43]

Durante a operação, apenas o braço em que a ponta está anexada sente a interação com a amostra, causando uma assimetria na oscilação do QTF. Este modo visa compensar essa assimetria, uma vez que o braço sem ponta é colado numa base, não interagindo com a amostra [22].

Este modo já foi implementado para medições de atrito [16], e devido à alta constante elástica do braço do QTF [43], maior que de cantilevers comuns, foi possível obter imagens de alta qualidade em resolução atômica [20], como visto na Figura 3.14.

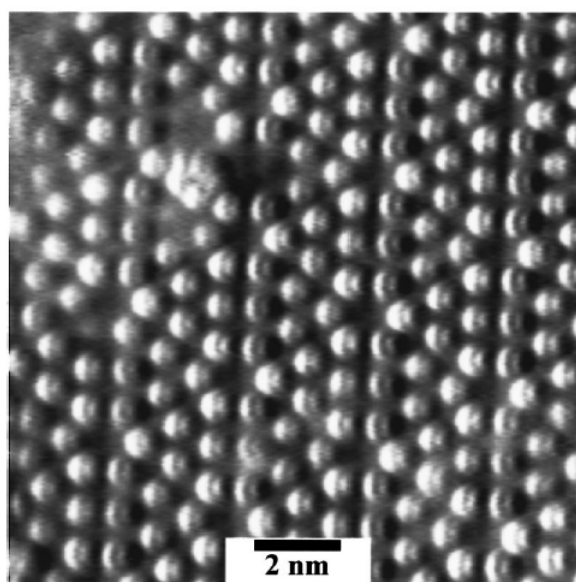


Figura 3.14: Resolução atômica numa superfície de silício $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$, obtida com um sensor qPlus. Imagem adaptada da referência [20]

3.4

Sumário e Conclusões

Neste capítulo vimos como funciona um Microscópio de Força Atômica. Basicamente, uma ponta acoplada num sensor, uma haste, comumente denominada *cantilever*, é aproximada de superfície a ser analisada. Diferentes forças atuam entre a ponta e a superfície. Tais forças tem maior ou menor intensidade de acordo com a distância entre ponta e superfície.

No modo contato, a ponta é aproximada a poucos ângströms da superfície, estabelecendo contato mecânico. A quantificação das forças de interação é dada pela deflexão estática do cantilever, o qual segue a Lei de Hooke. Através dessa deflexão é possível mapear a topografia da superfície. Forças de atrito provocam torsão lateral no cantilever, e através desta, podemos fazer estudos tribológicos da amostra em escala micro- e nanométrica.

No modo dinâmico, temos duas opções diferentes de operação: uma modulação por amplitude (AM); e modulação por frequência (FM). No modo AM, o cantilever é excitado com uma frequência próxima da ressonância, e as interações provocam mudanças na frequência de oscilação, causando atenuações na amplitude. O sistema de controle é ajustado para manter essa variação na amplitude constante. Através da fase de oscilação é possível obter informações sobre as propriedades mecânicas do material. Esse sistema normalmente é usado em ar e líquidos.

No modo FM, o cantilever é excitado na frequência de ressonância, mantendo a amplitude constante. Uma eletrônica mais sofisticada é exigida para que se possa medir a mudança na frequência de ressonância. Esta variação de frequência é que vai ser utilizada para construir a imagem de topografia na amostra. Esse sistema normalmente é usado em UHV.

Também vimos que é possível substituir os cantilevers por um QTF, dividindo-o em dois modos diferentes: o Modo *Shear-Force*, onde o QTF é colocado perpendicularmente à superfície, muito comum em Microscópios SNOM ou usado para medidas de atrito; e o modo *Tuning-Fork*, onde o QTF é colocado paralelamente à superfície. Neste modo, normalmente o QTF é excitado diretamente por uma tensão AC, e pode ser usado para modos complementares de AFM, como MFM e EFM.

4 Caracterização do QTF

Visto como funciona um AFM, e como o QTF é usado nesse tipo de microscopia, partimos para sua caracterização antes de implmentá-lo. Neste capítulo veremos as respostas do QTF quanto à sua excitação, e alguns parâmetros de detecção definidos no Capítulo 2, como frequência de ressonância f_0 , fator de qualidade Q , constante elástica k_{QTF} de um braço e a impedância Z_{QTF} . Também veremos que, a partir de k_{QTF} , é possível estimar uma amplitude de vibração mecânica do cristal. Por fim, faremos a aquisição dos parâmetros elétricos para o Circuito Equivalente de Butterworth–van Dyke (BvD).

4.1 Metodologia

4.1.1 A Aquisição de Sinais

A aquisição dos sinais do QTF é feita excitando-o eletricamente, com o uso de um gerador de funções. No gerador, dois parâmetros principais são alterados: a tensão de entrada, V_{in} , e a frequência de excitação ω . Para a aquisição da resposta do QTF à excitação, usamos um circuito com a saída do QTF passando por um amplificador operacional de transimpedância, isto é, um amplificador que transforma a corrente gerada pelo QTF numa tensão elétrica. O diagrama do circuito pode ser visto na Figura 4.1. Os modelos de amplificadores escolhidos foram um LF356J e um CA3140E. Estes eram alimentados com tensões de ± 9 V.

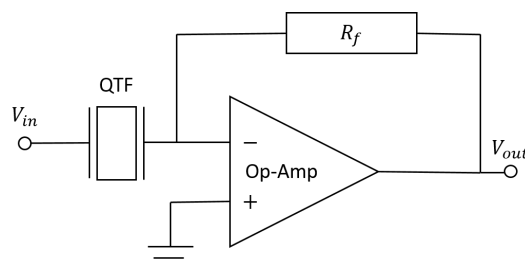


Figura 4.1: Circuito de excitação do QTF. O cristal é excitado por uma tensão de entrada e a resposta é amplificada por um amplificador operacional.

A saída dos circuitos é então enviada para um Amplificador *Lock-In* (LIA) de alta frequência, com uma banda de detecção entre 25 kHz e 200 MHz, modelo SR844 da Stanford Research Systems. O LIA compara os valores de amplitude e fase de saída do QTF com valores de referência, o qual usamos os próprios sinais de excitação do QTF. O LIA retorna uma tensão de corrente contínua proporcional à resposta do QTF, que é então enviada para um PC através de uma placa conversora analógica-digital, modelo NI BNC-2110 da National Instruments. Com a ajuda de um programa escrito em MATLAB, é então possível gravar as resposta do QTF num arquivo .txt. O esquema do sistema de aquisição pode ser visto na Figura 4.2. As aquisições foram feitas sem utilizar os filtros do LIA.

Para as curvas de ressonância, o QTF é excitado com uma tensão V_{in} fixa, enquanto se varia a frequência ω . A frequência é variada em passos de 0,1 Hz por segundo, enquanto a placa conversora adquire 100 medidas diferentes por segundo. Fazendo uma média dos pontos obtidos, é possível, então, determinar um valor da resposta do QTF para uma determinada frequência de excitação.

Para curvas dependentes de V_{in} , usa-se ω fixo na ressonância, enquanto cada valor de V_{in} é adquirido separadamente. A diferença nos métodos de aquisição variando V_{in} ou ω se dá pela praticidade da realização do experimento. Como as variações em ω são bem maiores do que em V_{in} , decidiu-se fazer uma aquisição contínua, gerando apenas um arquivo .txt. Para o caso da variação em V_{in} , é prático que se faça um arquivo diferente para cada tensão utilizada.

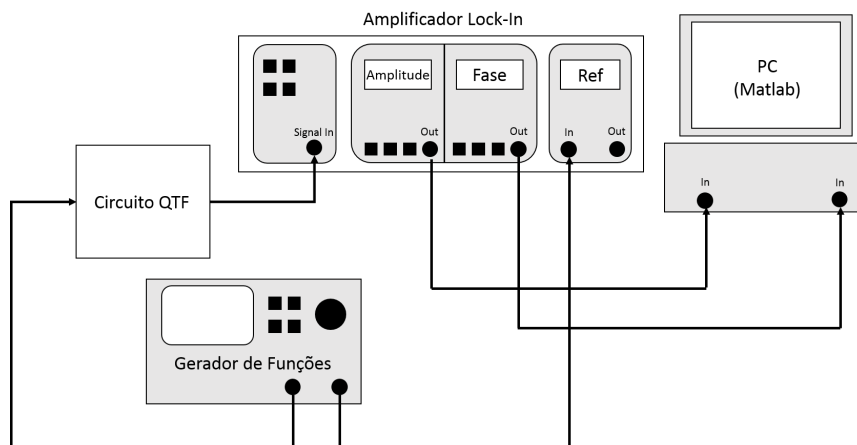


Figura 4.2: Sistema de aquisição de dados.

4.1.2

Dimensões e Constante Elástica

Como visto no Capítulo 2, a constante elástica k_{QTF} depende das dimensões dos QTFs. Essas dimensões foram medidas numa lupa estereoscópica

(Veho VMS-004D), com o aumento entre 20x e 400x. As medidas foram realizadas com um software complementar à lupa. Usando uma régua é possível calibrar a medição da lupa em uma distância de 1 mm. Uma vez que o software era ajustado, as dimensões do sensor foram medidas. Com as dimensões, podemos então estabelecer k_{QTF} pela fórmula:

$$k_{\text{QTF}} \approx \frac{1}{4} E w (t/l)^3 \quad (4-1)$$

onde $E = 78,7$ GPa é o Módulo de Young do quartzo [61] e w , t e l são, respectivamente, largura, espessura e comprimento de um braço do QTF.

Na Figura 4.3 podemos ver a lupa e o esquema das dimensões do QTF.

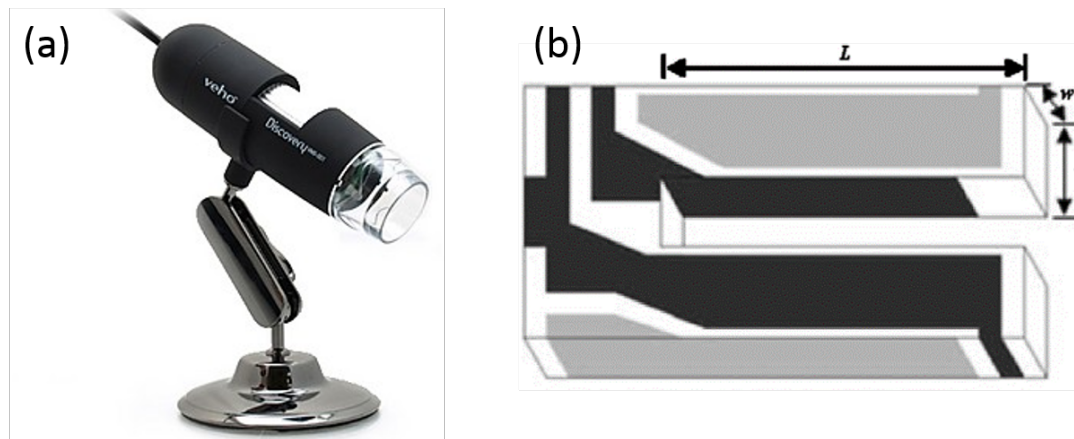


Figura 4.3: (a) Lupa estereoscópica usada para medir as dimensões do cristal. Imagem adaptada da Referência [62]; (b) Esquema do QTF com suas respectivas dimensões. Imagem adaptada da referência [61].

4.2 Resultados

4.2.1 Constante Elástica

Na Figura 4.4, vemos um diagrama esquemático do QTF e suas dimensões, e também uma imagem de uma medição das dimensões de um QTF pela lupa estereoscópica. Com as dimensões medidas, conseguimos estimar a constante elástica k_{TF} dos braços do QTF de acordo com a teoria mostrada na seção 2.4. As dimensões do QTF são dadas pela Tabela 4.1, onde os erros são dados pelo desvio padrão. Percebe-se um erro maior na medida de largura. Acreditamos que a origem do erro esteja nas medidas, e não nos cristais.

Com esses valores e através da equação 2-46, estimamos então $k_{\text{QTF}} = 37,0 \pm 2,3$ kN/m.

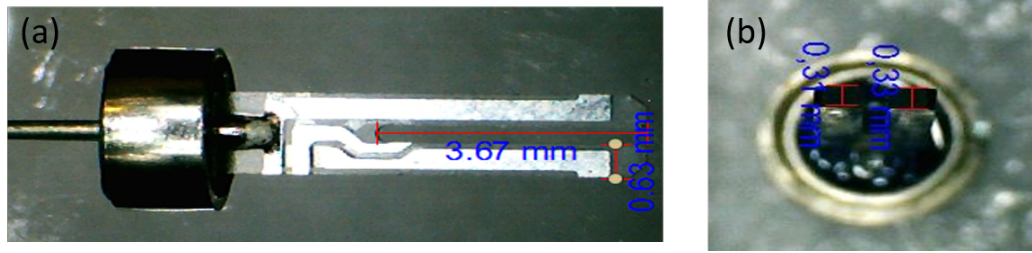


Figura 4.4: (a) Medição do comprimento e espessura de um QTF; (b) Medição da largura de um QTF.

Dimensão	Valor (mm)
Comprimento	$3,62 \pm 0,11$
Largura	$0,34 \pm 0,02$
Espessura	$0,64 \pm 0,02$

Tabela 4.1: Dimensões do QTF.

4.2.2

Linearidade e Estimativa da Amplitude de Vibração

A linearidade da resposta da amplitude de vibração em função da tensão de excitação tem sido preocupação recente na literatura. S.-H. Song [39] foi o primeiro a evidenciar a necessidade de estar num regime linear para garantir uma boa relação sinal-ruído; enquanto R. Oria e colaboradores [32] e L. Gonzalez e colaboradores [33] usaram para garantir a validação dos modelos teóricos usados em Elementos Finitos. Na Figura 4.5 podemos ver a resposta do QTF em função da tensão V_{in} . Variando V_{in} até 2 V, vemos que que o QTF mantém uma resposta linear, porém, em tensões mais altas, o ajuste se desvirtua um pouco. Na Figura 4.5 (b), vemos a linearidade em tensões mais baixas, até $250 \text{ mV}_{\text{rms}}$.

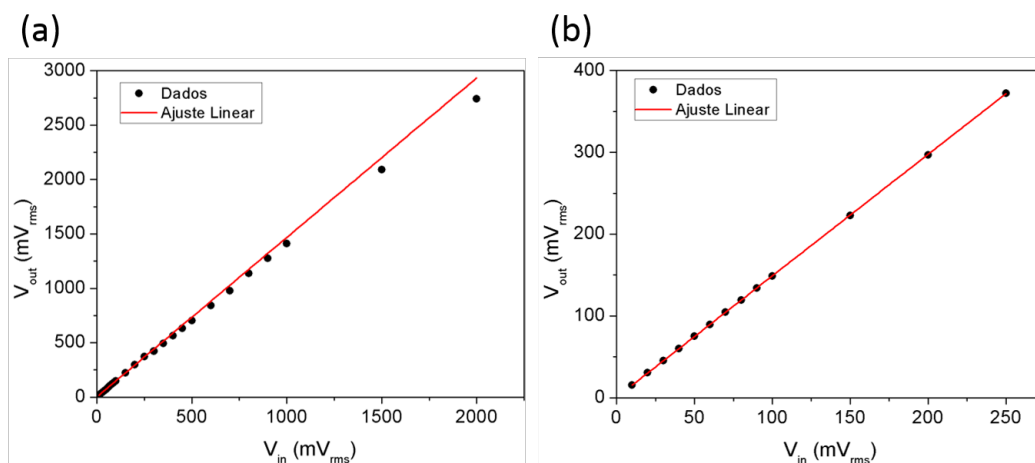


Figura 4.5: (a) Resposta do QTF em função da tensão de excitação; (b) Zoom para valores de V_{in} mais baixos, até $250 \text{ mV}_{\text{rms}}$.

Estabelecida a linearidade da resposta do sensor, e sabendo k_{QTF} , é possível estimar sua amplitude de vibração igualando-se a energia fornecida e perdida durante um ciclo [63]. A energia perdida durante um ciclo é dada por:

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{diss}} = -\frac{\omega E_M}{Q} = -\frac{\omega k_{QTF} A_M}{Q} \quad (4-2)$$

onde $E_M = k_{QTF} A_M^2$ é a energia total armazenada pelo QTF.

Já a variação de energia de excitação é dada pela potência:

$$P_{\text{in}} = \left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{in}} = V_{\text{in}} I_{\text{in}} \quad (4-3)$$

onde V_{in} é a tensão de entrada e I_{in} é a corrente de entrada.

Igualando os termos, e rearranjando em termos de A_M , chegamos à expressão:

$$A_M = \sqrt{\frac{Q V_{\text{in}} I}{k_{QTF} \omega}} = \sqrt{\frac{Q V_{\text{in}} V_{\text{out}}}{k_{QTF} R_f \omega}} \quad (4-4)$$

Na Figura 4.6, podemos ver a relação entre a amplitude de vibração e V_{in} .

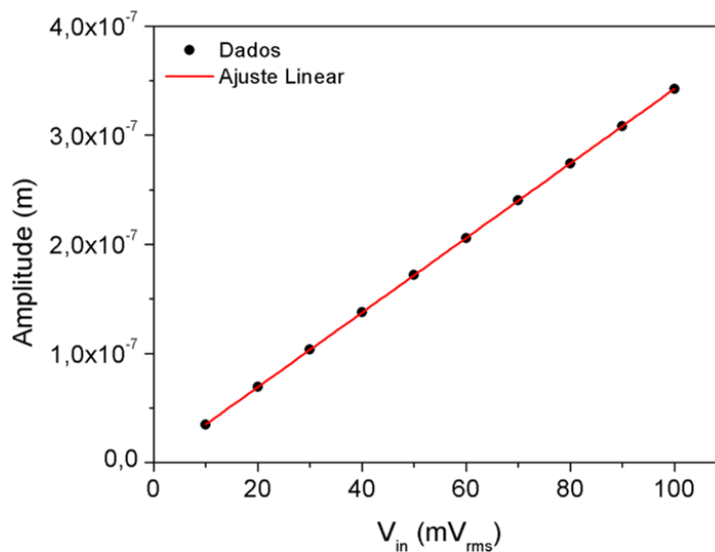


Figura 4.6: Amplitude de vibração do QTF em função da tensão de entrada. Foram usados $Q = 9000$, $R_f = 150 \text{ k}\Omega$, $k_{QTF} = 37,0 \text{ kN/m}$ e $\omega = 32757,50 \text{ Hz}$.

Nota-se uma relação linear para os valores mais baixos de V_{in} . O coeficiente angular calculado é de $3,41 \times 10^{-9} \text{ mV}_{\text{rms}}/\text{m}$. Para ressaltar alguns valores, com uma tensão aplicada de $50 \text{ mV}_{\text{rms}}$, a amplitude é cerca de 170 nm , e para $25 \text{ mV}_{\text{rms}}$, a amplitude é cerca de $87,5 \text{ nm}$.

4.2.3

Amplitude e Fase

Na Figura 4.7, vemos a diferença no comportamento do QTF encapsulado (em vácuo) e aberto (em ar). Percebe-se uma clara atenuação no sinal, e um aumento na largura de banda. Por ajustes lorentzianos, calculamos a largura de banda $\Delta\omega_{\text{vac}} = 0,30$ Hz e $\Delta\omega_{\text{ar}} = 2,91$ Hz, resultando nos fatores de qualidade $Q_{\text{vac}} = 109212,8$ e $Q_{\text{ar}} = 11256,35$. A frequência de ressonância também é alterada, passando de $(f_0)_{\text{vac}} = 32763,85$ Hz para $(f_0)_{\text{ar}} = 32755,97$ Hz.

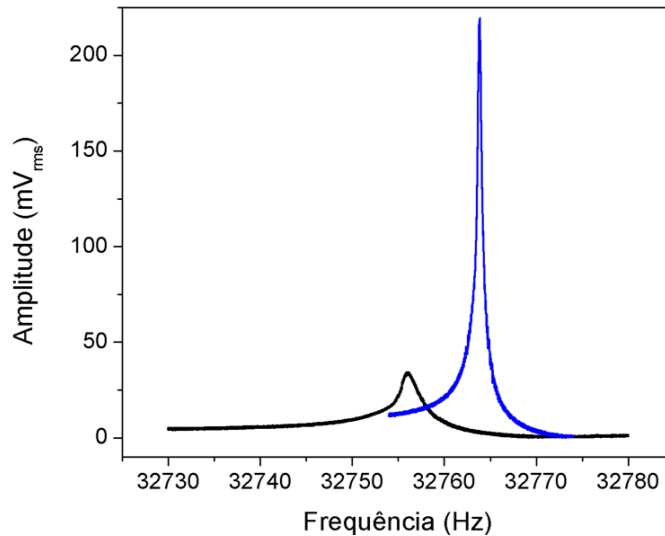


Figura 4.7: Amplitude do QTF encapsulado (azul) e aberto (preto).

Na Figura 4.8, temos os sinais de amplitude e fase do QTF em ar, em função da frequência. Vemos um comportamento lorentziano, como previsto no Capítulo 2. É possível observar também a assimetria causada pela capacitância C_p após o pico de ressonância, quando a amplitude cai rapidamente. Após o pico de ressonância, a fase começa a ter um comportamento instável. O Fator Q e a frequência de ressonância são sensíveis ao ambiente em que o QTF é usado. Durante o estudo, muitos QTFs foram usados, resultando em variados valores para Q e f_0 .

4.2.4

Impedância

Podemos calcular a impedância do QTF pelo circuito usado. Usando as Leis de Kirchoff, a impedância do sensor é dada pela relação:

$$Z_{\text{QTF}} = R_f \frac{V_{\text{in}}}{V_{\text{out}}} \quad (4-5)$$

onde R_f é a resistência de realimentação do amplificador.

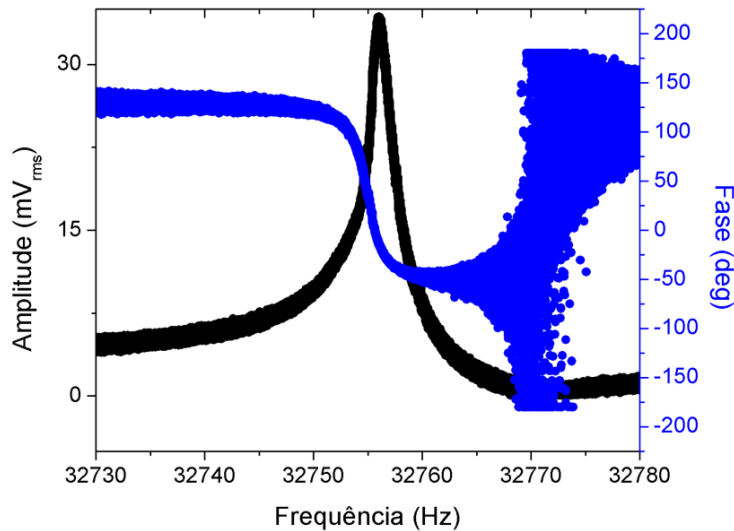


Figura 4.8: Curvas de amplitude e fase para o QTF em ar.

Na Figura 4.9 podemos ver a variação de Z_{QTF} em função da frequência de excitação, assim como a amplitude de saída do sensor. Como visto na Eq. (4-5), a impedância varia com o inverso da amplitude de saída do QTF, por isso, percebe-se que Z_{QTF} tem a forma inversa da amplitude, e tem seu valor mínimo quando a amplitude é máxima. Ou seja, Z_{QTF} é mínima na ressonância.

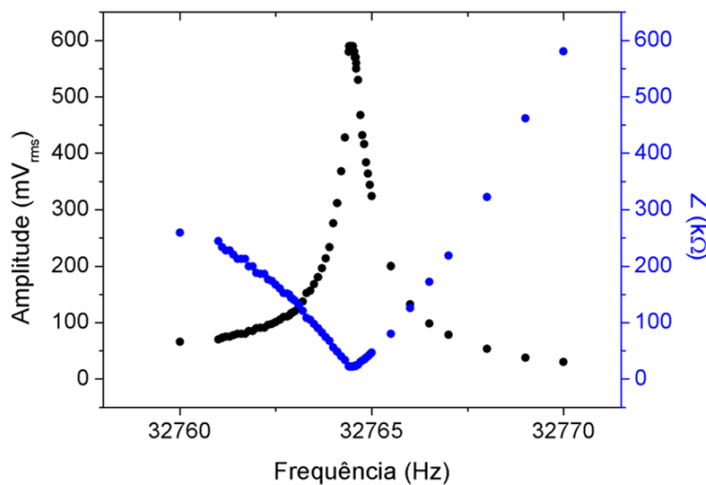


Figura 4.9: Curvas de amplitude (preto) e impedância (azul) de um QTF operando em ar.

Como Z_{QTF} depende de R_f , medimos a impedância em função da resistência usada na realimentação do amplificador, o qual pode ser visto na Figura 4.10, onde o cristal foi excitado em sua frequência de ressonância.

Pode-se observar que a impedância se mantém aproximadamente constante, em cerca de 100 kΩ, independentemente do valor da resistência usada.

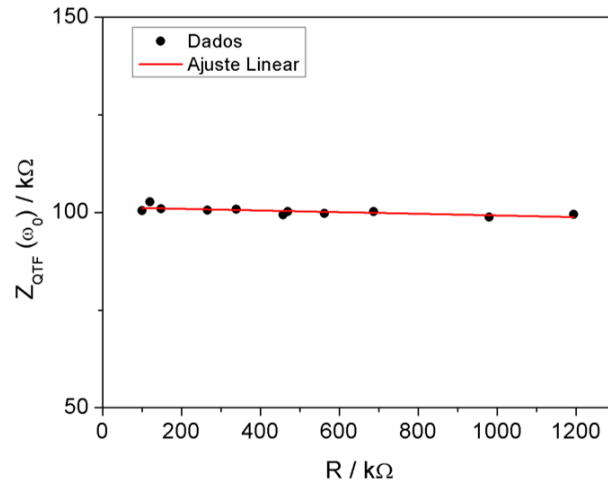


Figura 4.10: Impedância do QTF (em ressonância) em função da resistência usada na realimentação do amplificador.

4.2.5 Parâmetros do Circuito Equivalente de Butterworth–van Dyke

Com o LIA também é possível se obter as amplitudes real (X) e imaginária (Y), do QTF, onde, através da medição desses sinais, é possível extrair os parâmetros R , L , C_s e C_p do Circuito de BvD [39]. Na ressonância, a parte real da admitância nos dá a resistência R pela relação:

$$\text{Re}\{Y(\omega_0)\} = \frac{1}{R} \tag{4-6}$$

Uma vez obtido R , os parâmetros L e C_s são determinados pelas relações:

$$L = \frac{QR}{\omega_0} \tag{4-7}$$

e

$$C_s = \frac{1}{L\omega_0^2} \tag{4-8}$$

Com a parte imaginária, podemos obter ω_p , que é a frequência em que a parte imaginária vai à zero, $\text{Im}\{Y(\omega_p)\} = 0$. Com ω_p , tiramos a capacitância total C_T e, então, a capacitância parasítica C_p , pelas relações:

$$C_T = \frac{1}{L\omega_p^2} \tag{4-9}$$

$$\frac{1}{C_p} = \frac{1}{C_T} - \frac{1}{C_s}$$

Na Figura 4.11 podemos ver as curvas para as partes real e imaginária para um QTF, tanto em ar como em vácuo. Vemos comportamento semelhante ao esperado pela formulação feita no Capítulo 2. A parte real (em azul) apresenta um comportamento lorentziano, e a parte imaginária (em vermelho) apresenta máximo e mínimo em torno de f_0 .

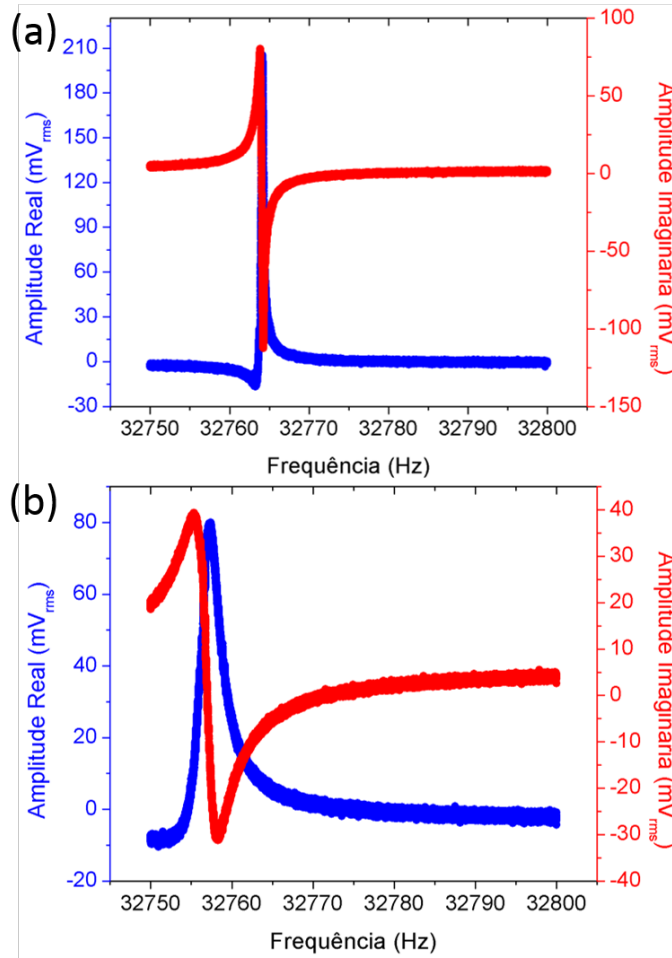


Figura 4.11: Partes X e Y para um QTF em (a) vácuo; e (b) em ar.

Fabricante	f_0	R (k Ω)	L (kH)	C_s (fF)	C_p (pF)
Fox	32764,23	13,9	7,65	3,08	4,76
AEL	32763,82	13,9	7,63	3,09	5,11
Piezo	32765,03	12,2	7,44	3,17	3,90
Abracon	32763,58	14,5	7,45	3,17	5,23

Tabela 4.2: Parâmetros equivalentes em vácuo para diferentes fabricantes.

Nas Tabelas 4.2 e 4.3, vemos os valores obtidos para os parâmetros do Circuito de BvD para QTFs de diferentes fabricantes.

Fabricante	f_0	R (k Ω)	L (kH)	C_s (fF)	C_p (pF)
Fox	32753,29	109	7,86	3,00	3,78
AEL	32749,40	122	8,31	2,84	3,18
Piezo	32749,96	111	7,63	3,09	3,48
Abracon	32744,53	129	7,71	3,06	2,74

Tabela 4.3: Parâmetros equivalentes em ar para diferentes fabricantes.

4.3

Discussão

4.3.1

Constante Elástica e Estimativa da Amplitude de vibração

A constante elástica k_{QTF} , da ordem de kN/m, apresenta um valor muito maior do que a constante k de *cantilevers* retangulares de AFM, estes podendo ser em décimos de N/m. De fato, embora a largura e comprimento dos *cantilevers* sejam facilmente mensuráveis, a espessura é muito pequena, de difícil medição, geralmente sendo determinada pela frequência de ressonância [45].

4.3.2

Linearidade e Estimativa da Amplitude

A resposta do QTF apresenta uma boa relação linear com a tensão de entrada. Faz-se necessário verificar essa resposta pois ela está diretamente associada à amplitude de oscilação do cristal, assim evitando efeitos inesperados na operação com o QTF. Os pontos experimentais na Figura 4.5 (a) começam a se distanciar do ajuste linear em torno de ~ 1 V, por isso faz-se necessária a excitação com tensões menores. Como visto na Figura 4.5 (b), o ajuste até $250 \text{ mV}_{\text{rms}}$ é muito bom. Portanto, a operação com até $250 \text{ mV}_{\text{rms}}$ é garantida que se tem uma amplitude de vibração diretamente proporcional à tensão de excitação.

O alto valor de k_{QTF} garante baixas amplitudes de vibração. Porém, como esta também depende de Q , o alto fator de qualidade pode contrabalançar esta relação. Para se ter, de fato, uma baixa amplitude de vibração no QTF, da ordem de dezenas de nm, é esperado que se use uma baixa tensão de excitação, de poucas dezenas de mV_{rms} .

4.3.3

Amplitude e Fase

A amplitude de oscilação do QTF apresenta grande diferença entre as operações em vácuo e em ar. O pico da amplitude máxima de oscilação em ar é muito menor que em vácuo, enquanto a largura de banda $\Delta\omega$ é maior, causando uma diminuição significativa em Q . Para ambientes em vácuo, o Q do QTF é da ordem de 10^5 à 10^6 , enquanto em ar é da ordem de 10^3 à 10^4 . A frequência de ressonância sofre uma diminuição considerável, com um $\Delta f_0 = 7,88$ Hz.

Isso é explicado pelo fato de que no ar, o QTF interage com mais partículas, o que causa uma maior resistência ao movimento, diminuindo, então, a amplitude de vibração e a qualidade do movimento. Assim, o sensor é suscetível a alterações no seu comportamento em função do ambiente a ser usado.

Comparando com um *cantilever* retangular usualmente empregado em AFM, o fator de qualidade do QTF mostra-se entre uma à duas ordens de grandeza superior à estes. Quanto à frequência de ressonância, os *cantilevers* variam bastante, podendo estar em dezenas ou centenas de kHz. A combinação desses dois fatores, Q e f_0 é essencial na otimização da aquisição de imagens num AFM. Com Q tão mais alto para os QTFs, é possível que se obtenha imagens em maior resolução com seu uso.

Na Figura 4.12, temos uma comparação entre uma curva de ressonância para um *cantilever* TESP [42], modelo muito usado por nosso grupo em modos dinâmicos de AFM, e um QTF. Vê-se que a largura de banda para o *cantilever* é da ordem de kHz, com $Q \approx 200$; enquanto o do QTF mostra $\Delta\omega < 10$ Hz, garantindo um fator de qualidade uma ordem de grandeza maior.

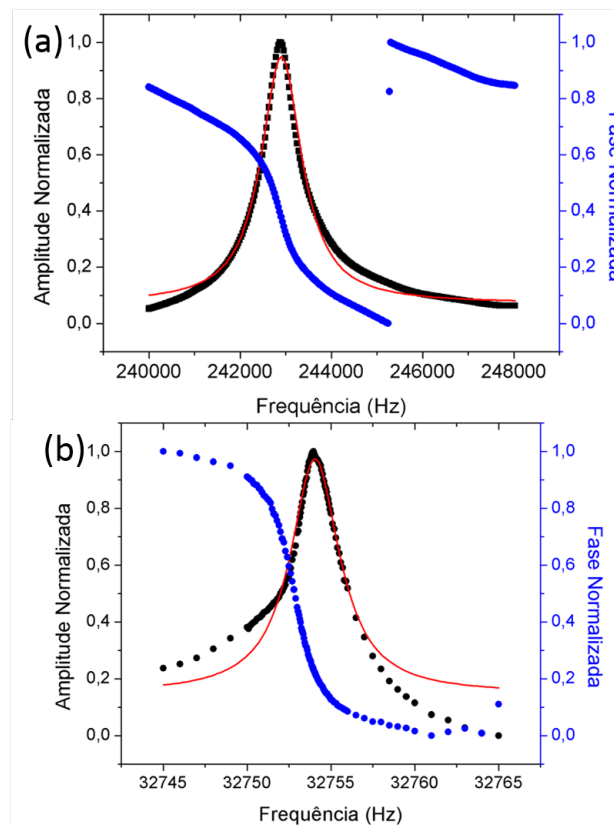


Figura 4.12: (a) Curva de ressonância de um *cantilever* TESP [42]; (b) Curva de ressonância de um QTF.

4.3.4 Impedância

O estudo da impedância é importante no projeto do circuito a ser utilizado. O amplificador operacional utilizado no circuito garante uma baixa impedância de saída, e $Z_{\text{QTF}}(\omega_0)$ permanece quase contante, em centenas de $k\Omega$, independente da resistência de realimentação. É interessante notar que o estudo da impedância não é reportado na literatura. Com uma impedância muito alta, a aquisição dos sinais pode ser dificultada, motivo pelo qual a operação de um AFM com um QTF como sensor deve ser feita com uma frequência próxima ou igual à frequência de ressonância.

4.3.5 Parâmetros do Circuito Equivalente de Butterworth–van Dyke

Os valores determinados para R , L , C_s e C_p seguem as mesmas ordens de grandeza – $k\Omega$, kH , fF e pF , respectivamente – encontradas na literatura [39, 64]. Porém, na literatura só se encontra os valores obtidos para o QTF em vácuo. No entanto, pelas Tabelas 4.2 e 4.3, vemos que a única mudança essencial no circuito está na resistência, mudando de dezenas de $k\Omega$ para centenas de $k\Omega$, enquanto os outros parâmetros permanecem praticamente iguais.

Com os valores determinados, fizemos um ajuste da curva de amplitude real de um QTF, visto na Figura 4.13. Podemos ver que existe uma diferença em f_0 entre ambos os casos, e também uma diferença no formato da curva após o pico de ressonância. A curva experimental apresenta uma queda mais acentuada, apresentando uma maior assimetria.

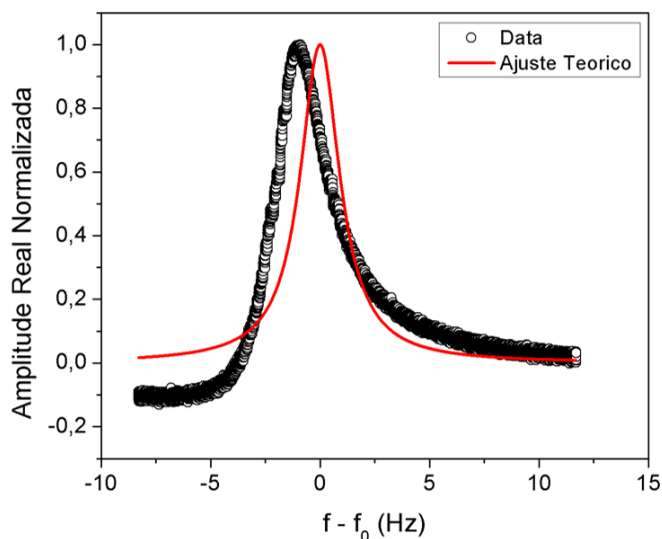


Figura 4.13: Curva da amplitude real de um QTF e um ajuste com os valores obtidos.

4.4

Sumário e Conclusões

Neste capítulo, realizamos a caracterização do QTF, sensor a ser empregado no AFM. Para tal, tentamos determinar importantes características como frequência de ressonância f_0 , fator de qualidade Q , impedância Z_{QTF} e constante elástica k_{QTF} . Para a aquisição dos sinais, a resposta do QTF passa por um amplificador de transimpedância, e é enviada à um LIA, o qual compara a resposta com um valor de referência que, no caso, é a própria tensão de excitação do sensor. Também dentro da caracterização está a determinação dos parâmetros para o Circuito Equivalente de Butterworth–van Dyke.

Vimos que o QTF apresenta uma resposta linear em função de sua tensão de excitação, garantindo, portanto, uma amplitude de vibração proporcional à esta tensão.

A amplitude de oscilação do QTF apresenta um comportamento lorentziano em relação à frequência ω de excitação, como esperado pelos modelos descritos no Capítulo 2. Também foi possível observar a assimetria causada pela capacitância parasítica descrita no modelo do Circuito de BvD.

A fase de oscilação apresenta um comportamento instável após o pico de ressonância, sendo conveniente operá-lo com uma frequência $f \leq f_0$. O fator de qualidade apresenta sensibilidade quanto ao ambiente de operação, sendo uma ordem de grandeza maior em vácuo comparado ao ar. Ainda assim, comparado aos *cantilevers* retangulares de AFM, Q do QTF pode chegar a ser 10^2 maior.

A impedância do QTF apresenta valores da ordem de $k\Omega$, e tem seu mínimo na frequência de ressonância, o que faz com que a operação ideal do microscópio seja feita em f_0 , ou em valores próximos. Apesar de uma dependência em R_f , a impedância é praticamente constante com a variação da resistência usada realimentação do amplificador operacional.

Com uma lupa estereoscópica, conseguimos medir as dimensões l , w e t dos braços do QTF, podendo estimar então a sua constante elástica k_{TF} , a qual obtemos cerca de $37,0 \pm 2,3$ kN/m. Com essa constante elástica, estimamos a amplitude de vibração do braço, a qual depende também da tensão de excitação e do fator de qualidade. Exemplos de valores obtidos foram de $A_M \approx 170 \pm 6,0$ nm para $V_{\text{in}} = 50$ mV_{rms} e $A_M = 87,5 \pm 2,8$ nm para $V_{\text{in}} = 25$ mV_{rms}.

Com o uso de um LIA, podemos separar os sinais de resposta do QTF nas partes reais e imaginárias, obtendo então os parâmetros R , L , C_s e C_p para o circuito equivalente. Analisamos os casos para o QTF em vácuo e em ar, e a única mudança significativa está em R , a qual aumenta de ~ 10 k Ω em vácuo para ~ 100 k Ω , enquanto os outros parâmetros permanecem praticamente

inalterados.

5

Influência da Adição de Massa no Comportamento do QTF

Uma vez caracterizado o QTF, podemos fazer sua implementação no AFM. Porém, para que isso seja feito, é necessário colar uma ponta num dos braços do QTF, de modo que esta permita a realização da medida das forças de interação da ponta com a superfície e confira alta resolução espacial para a formação de uma imagem. Portanto, antes da implementação devemos estudar como esta ponta extra influencia no comportamento do QTF. A maneira mais apropriada para se fazer este estudo é baseado na adição controlada de massa nos braços do QTF.

Em 1993, J. P. Cleveland e colaboradores mostraram que a adição de uma massa conhecida num *cantilever* permite a determinação de sua constante elástica k_{eff} [65]. Em 2009, A. Castellanos-Gomez e colaboradores adaptaram tal método para os QTFs, levando em conta um modelo de osciladores acoplados [27]. Outro estudo, feito por J. Zhang e S. O'Shea, mede a sensibilidade (S) do QTF à massa adicional, calculando a relação entre a massa adicionada ao QTF e a mudança em sua frequência de ressonância [66].

Nesta dissertação, o estudo da influência da adição de massa no comportamento do QTF foi feito para dois limites diferentes: (a) o de grandes massas – caracterizando massas entre centenas de μg à dezenas de mg ; e (b) o de pequenas massas – massas da ordem de ng à décimos de μg . É importante ressaltar que na literatura apenas ensaios com pequenas massas foram reportados, no entanto, o limite de grandes massas se mostra importante, pois as pontas usualmente empregadas nos QTFs podem pesar entre $\sim 0,5 \text{ mg}$ e $\sim 6,0 \text{ mg}$.

5.1

Metodologia

Para o caso de grandes massas, as massas de teste usadas foram gotas de cola (Loctite Super Bonder). Estas eram dispersas numa lâmina de microscópio, e com um fio ou agulha, eram colhidas e transferidas para a extremidade final do braço de um QTF. Esse processo é feito na base de tentativa e erro, portanto levando um certo tempo até ser completado; além disso, o controle da massa adicionada é dificultado.

Os cristais eram, então, pesados numa balança de precisão antes e após esta adição de massa. Na Figura 5.1, podemos ver tanto o QTF com a cola adicionada, como também a balança de precisão usada nas medidas.

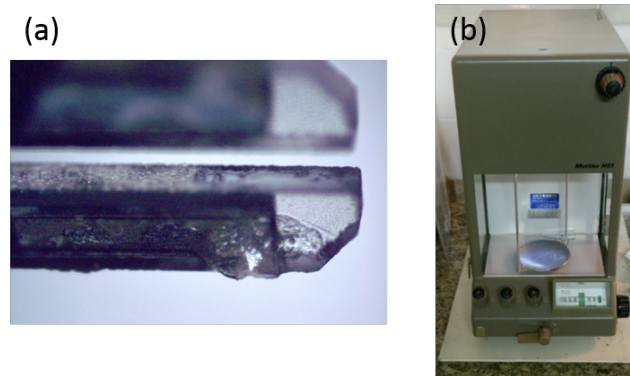


Figura 5.1: (a) QTF com cola adicionada num de seus braços. (b) Balança de precisão usada nas medidas.

Para pequenas massas, foram usadas esferas de Sn-Pb (63%-37%), provenientes de uma pasta de solda. A pasta, composta por pequenas esferas, era depositada numa lâmina de microscópio, de forma que diversas esferas ficassem espalhadas pela lâmina. As esferas eram observadas em um microscópio ótico (Zeiss AxioImager M2m), onde foi possível determinar o diâmetro de cada esfera utilizada. Com uma agulha, as esferas eram colhidas, e, então, transferidas para um dos braços do QTF, em processo similar ao realizado com a cola.

Em ambos os casos, esse processo de adição de massa requer certa habilidade e paciência do pesquisador para ser realizado com eficiência. O acerto da parte em que a esfera se conecta ao braço do QTF é de grande dificuldade e bastante aleatório. Durante o processo, foram observadas esferas presas tanto na extremidade dos braços quanto no meio, o que resulta numa diferença no comportamento consequente em função da massa adicionada.

Para se ter uma estimativa da massa extra adicionada pelas esferas, um QTF com um número grande o suficiente de esferas para serem pesados pela balança foi usado. Com a medida da massa extra, podemos estipular a massa das esferas de acordo com o diâmetro de cada. No caso, foram adicionadas seis esferas, de aproximadamente 15 μm de raio, causando um peso total adicional de 20 μg . A partir desta relação, calculamos o volume $\text{Vol} = (4/3)\pi r^3$ de cada esfera e a densidade $\rho = m/V$. A Figura 5.2 mostra a relação entre o raio das esferas e sua massa. Aqui é importante ressaltar que não usamos a densidade do conjunto Sn-Pb pois além dos dois elementos, a pasta de solda também é composta por uma substância ligante, denominada fluxo, usada como adesivo, estabelecendo a conexão física entre os objetos.

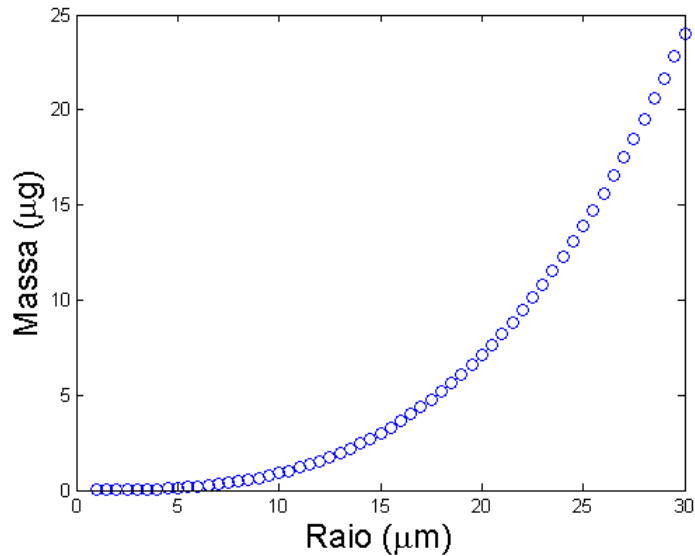


Figura 5.2: Relação de dependência entre a massa de cada esfera e seu raio.

Na Figura 5.3, temos a imagem de uma dessas esferas numa agulha usada para transferência, e também de esferas adicionadas num braço de um TF.

Os sinais de resposta do QTF são medidos através de um LIA, que tem como referência a tensão de excitação do QTF. O sistema é o mesmo apresentado no Capítulo 4. O QTF é excitado por um gerador de funções e a corrente gerada passa por um amplificador de transimpedância. A corrente de saída é medida pela relação $I_{\text{rms}} = V_{\text{out}}/R_f$, onde V_{out} é a tensão medida na resistência de feedback R_f do amplificador. A impedância é dada pela relação $Z_{\text{QTF}} = R_f V_{\text{in}}/V_{\text{out}}$, onde V_{in} é a tensão de excitação do QTF. Para as curvas de ressonância, foi usada uma tensão fixa e variava-se a frequência. Parâmetros como f_0 e Q foram medidos através de ajustes por curvas lorentzianas nas curvas de ressonância do QTF.

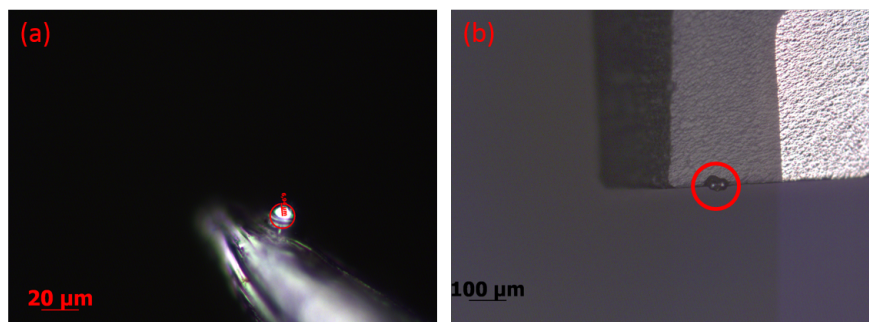


Figura 5.3: (a) Uma agulha com uma esfera de Sn-Pb. (b) Esferas de Sn-Pb adicionadas num dos braços do QTF.

Ao final, para verificarmos os efeitos do banalceamento das massas em ambos os braços do QTF, novos experimentos utilizando-se gotas de cola no

braço livre dos QTFs foram realizados.

5.2 Resultados

5.2.1 Sensibilidade e Frequência de Ressonância

Na Figura 5.4 podemos ver a variação da frequência de ressonância em função da massa adicionada num dos braços do TF, tanto para os casos de pequenas massas adicionadas quanto para o caso de grandes massas. Pode-se observar que no caso para pequenas massas, o declínio da frequência de ressonância tem um comportamento aproximadamente linear. A partir da inclinação desta reta, podemos obter a sensibilidade do cristal, $S = \Delta f_0 / \Delta m$. No caso, a sensibilidade obtida foi de $0,32 \pm 0,03$ Hz/ μ g.

Para o caso de grandes massas, dada a curva indicada na figura, percebe-se que a variação na frequência de ressonância apresenta um comportamento não linear. Para os valores maiores de massa adicional, a mudança na frequência é muito alta, chegando a mudar mais de 10%.

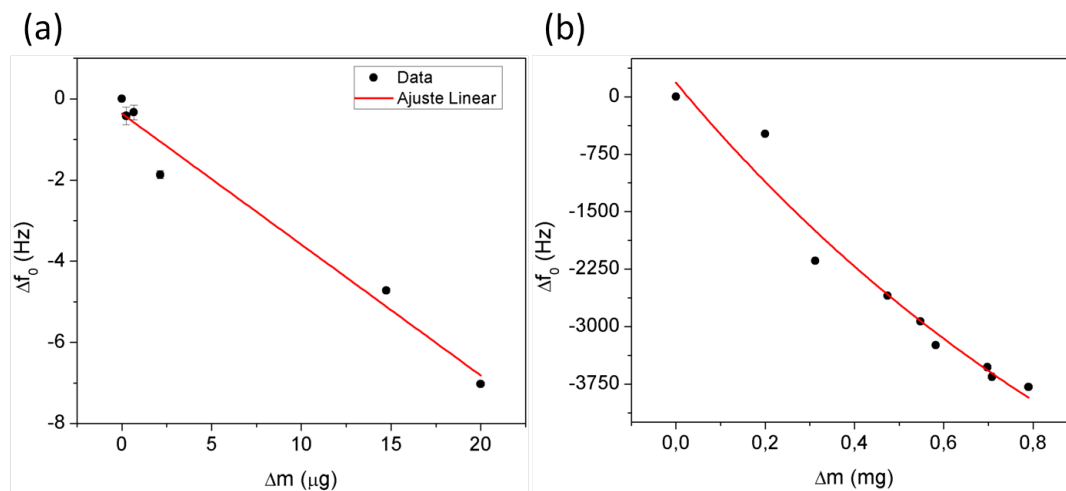


Figura 5.4: Variação da frequência de ressonância com a adição de massa num dos braços do TF (a) Limite de pequenas massas; (b) Limite de grandes massas.

5.2.2 O Método de Cleveland Modificado

As medidas na variação da frequência de ressonância do QTF servem também para determinação da constante elástica efetiva k_{eff} , pelo uso do *Método de Cleveland Modificado* [27], baseado no cálculo da constante elástica de cantilevers desenvolvido por J. P. Cleveland e colaboradores em 1993 [65]. O

cálculo é dado pela relação entre a massa adicionada e a variação na frequência de ressonância

$$\Delta m = k(2\pi f)^{-2} - m^* \tag{5-1}$$

onde Δm é a variação de massa e m^* a massa efetiva de uma barra, dada por $m^* = \rho w t l$, onde ρ é a densidade do material, e w , t e l são as dimensões da barra, como visto no Capítulo 4.

A. Castellanos-Gomez e colaboradores [27] modificaram essa relação, adaptando a para um conjunto de osciladores harmônicos acoplados, escrevendo-a como:

$$\Delta m = k_{\text{eff}}(2\pi f)^{-2} - 2m^* \tag{5-2}$$

Onde a frequência f é a frequência do modo *fora de fase* do cristal. A massa efetiva é multiplicada pelo fator 2 devido ao fato de que ambos os braços vibram durante o processo.

Na Figura 5.5, podemos ver os gráficos para ambas as relações de pequenas (a) e grandes (b) massas. Ajustando uma curva linear aos dados, podemos estabelecer k_{eff} pela inclinação da reta, e m^* pelo intercepto. É importante notar que nas pequenas massas, os testes foram feitos com diferentes cristais. Para as grandes massas, as medidas foram realizadas em um mesmo cristal, adicionando mais massa a cada medição feita.

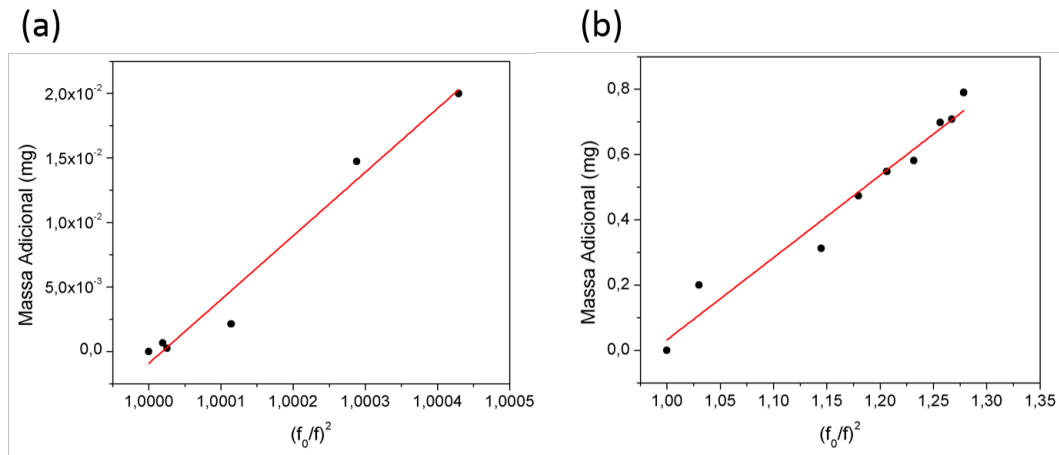


Figura 5.5: Curvas para o Método de Cleveland Modificado. (a) Limite de pequenas massas; (b) Limite de grandes massas.

Pela inclinação da curva (a), obtemos uma constante elástica efetiva em $k_{\text{eff}} = 49,4 \pm 0,4$ kN/m e massa efetiva $m^* = 24,7$ mg. Já na curva (b), obtemos $k_{\text{eff}} = 2,52 \pm 0,19$ kN/m e $m^* = 1,25 \pm 0,22$ mg.

5.2.3 Fator de Qualidade

Como visto no Capítulo 2, além da frequência de ressonância e da constante elástica, outro parâmetro importante para compreendermos a dinâmica do QTF é o seu Fator de Qualidade Q . A influência da massa extra pode ser vista na Figura 5.6. A queda em Q com a massa adicional Δm segue um comportamento exponencial.

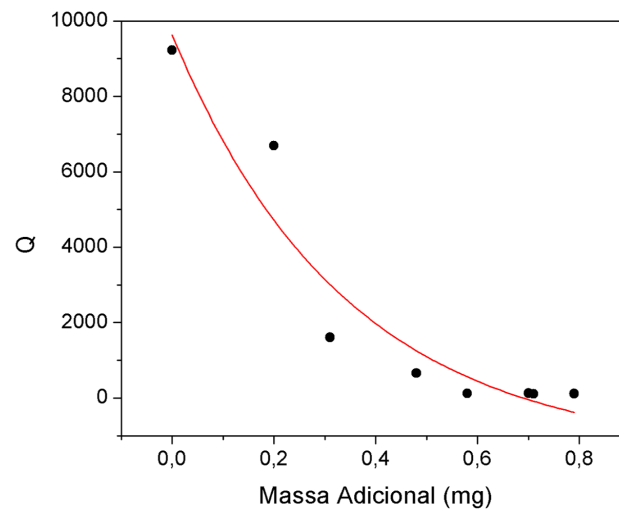


Figura 5.6: Queda no fator de qualidade com a adição de massa

Podemos ver que inicialmente Q é muito alto ($Q \approx 10000$) e vai se estabilizando a medida em que massas maiores são adicionadas. Os valores foram calculados de ajustes lorentzianos para cada medida feita com uma massa diferente.

Para o caso de pequenas massas, a análise é mais complicada. Na Figura 5.7 podemos ver uma variação de Q em função da massa, onde Q_0 é o fator de qualidade antes do acoplamento das esferas, e Q_1 depois. É mostrado a variação em Q para cada adição de massa diferente. Podemos ver que, em alguns casos, após a adição das esferas no braço do QTF o fator Q é maior do que sem as esferas.

5.2.4 Sinais elétricos – Corrente e Impedância

Também é importante um estudo de como a massa extra influencia nos sinais elétricos passíveis de detecção do QTF, sendo estes a corrente de saída, I_{rms} e a impedância Z_{TF} . Tais parâmetros podem ser vistos na Figura 5.8. Como no caso de f_0 , ambos os parâmetros tem um comportamento não-linear. A corrente, medida inicialmente em cerca de $0,55 \mu\text{A}_{\text{rms}}$, tem um alto decaimento, obtendo o valor de aproximadamente $0,1 \mu\text{A}_{\text{rms}}$; já a impedância

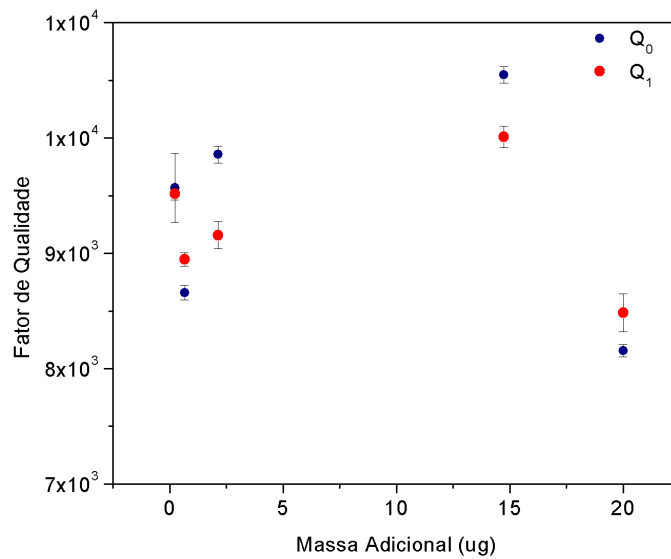


Figura 5.7: Variação em Q para cada inserção de esfera no braço do QTF.

tem um aumento súbito, subindo de seu valor regular em aproximadamente 150 k Ω para valores entre 400 k Ω e 500 k Ω .

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412796/CA

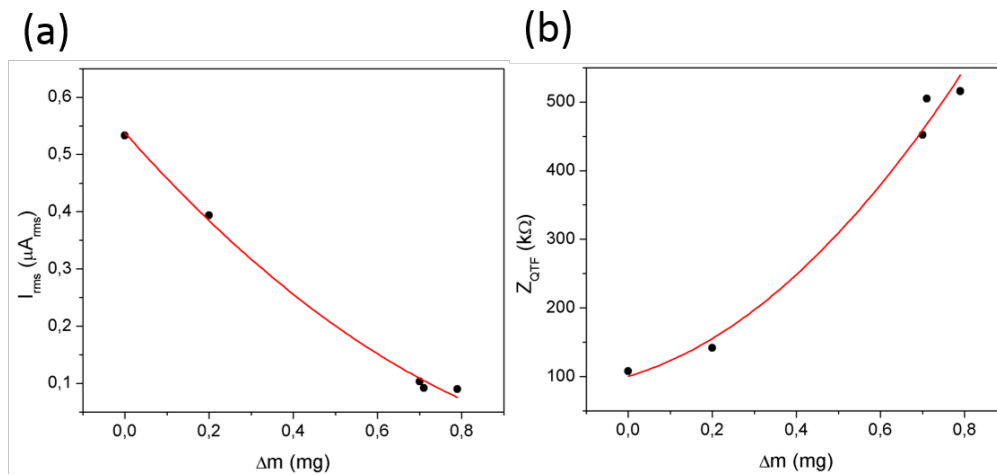


Figura 5.8: (a) Variação da corrente de saída com adição de massa; (b) Aumento da impedância com a massa adicionada.

5.2.5 Balanceamento do QTF

Uma vez visto que a adição de massa num dos braços do QTF resulta na piora em sua performance, decrescendo f_0 e Q , podemos tentar compensar essa perda balanceando o cristal, colocando massa no outro braço.

Pela Figura 5.9, podemos ver uma grande melhora nas curvas de ressonância do QTF. A Figura 5.9 (a) mostra uma curva de ressonância de um

QTF com muita massa adicionada em um de seus braços, enquanto as Figuras (b) e (c) são as curvas depois de alguma massa adicionada no outro braço. Nota-se que a resposta às excitações se tornam mais estáveis, provocando um sinal mais limpo e mais intenso. O ajuste lorentziano também vai se ajustando melhor à medida em que a massa do outro braço é aumentada, e a largura de banda $\Delta\omega$ vai se estreitando, portanto aumentando Q .

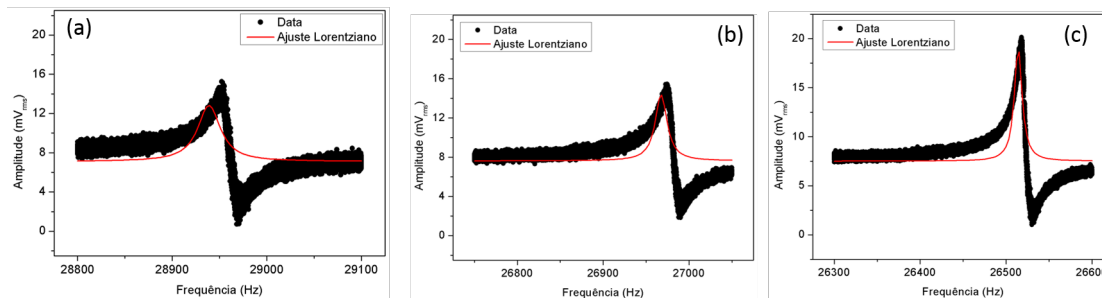


Figura 5.9: Curvas de ressonância de um QTF. (a) Sem balanceamento no outro braço; (b) Uma primeira tentativa de balanceamento; (c) Mais massa adicionada no outro braço.

Alguns parâmetros obtidos pelo balanceamento do QTF podem ser vistos na Tabela 5.1.

Balanceamento	f_0 (kHz)	$\Delta\omega$ (Hz)	Q
0	28,9	29,1	994,12
1	27,3	14,4	1902,4
2	26,5	10,9	2430,2

Tabela 5.1: Balanceamento do QTF. Note que Balanceamento 0 indica que nenhuma massa foi adicionada no braço livre do cristal.

5.3 Discussão

5.3.1 Sensibilidade e Frequência de Ressonância

O valor obtido para a sensibilidade difere muito do que se tem relatado na literatura [66], onde S é cerca de 0,752 Hz/ng. Tamanha diferença pode ser explicada pelo modo como a adição de massa é feita no braço do QTF. Na referência citada, o processo é feito através de filmes de poliestireno dissolvidos em tolueno, os quais são acrescentados ao longo de toda a extensão do braço do QTF, enquanto em nosso método tentamos acoplar as massas de teste apenas na extremidade final de um dos braços.

Portanto, verificamos que a forma com que a massa de teste é espalhada pelo QTF influencia diretamente na sua sensibilidade. De fato, ao espalhar

a massa adicional ao longo do braço do QTF, há uma mudança na sua massa efetiva e, conseqüentemente, na sua constante elástica efetiva k_{eff} . Esta constante elástica tende a aumentar à medida em que a massa teste é afastada da extremidade final do braço [30], tornando-o mais rígido. Ao espalhar o filme por todo o braço, cria-se uma barreira, impedindo o QTF de vibrar.

Também podemos ver que o erro na medida é maior para os valores menores de massa. Isso indica que é mais difícil de se medir as propriedades do cristal neste limite.

5.3.2 Método de Cleveland Modificado

A constante elástica do QTF é motivo recente de muita discussão na literatura [27, 29, 33], e não há um consenso sobre o método mais eficaz de sua medida. No entanto, o *Método de Cleveland Modificado* tem sido um dos meios mais aceitos para se obter este parâmetro [27, 33].

Os valores de k_{eff} diferem entre si nos casos de grandes e pequenas massas. É previsto na literatura que, para grandes massas, a relação da variação da frequência de ressonância com a massa adicionada seja não-linear [27, 33]. Em nosso estudo, também obtivemos um comportamento não-linear para este limite, portanto, a reta traçada na Figura 5.5 (b) não é o melhor ajuste para a curva apresentada, provocando essa discrepância no valor de k_{eff} obtido.

Para o *Método de Cleveland Modificado*, os valores se distanciam da constante elástica k calculada pelo método geométrico, usando as dimensões do braço do sensor, apresentado no Capítulo 4. Porém, no caso de pequenas massas, ainda se mostram na mesma ordem de grandeza, em dezenas de kN/m. Ainda assim, o método geométrico demonstra a ineficácia do modelo em que o QTF é tratado como um cantilever comum. Ao ser excitado eletricamente, o único modo de vibração possível do cristal é o modo fora de fase, em que os braços oscilam em sentidos opostos, e o QTF não apresenta um acoplamento mecânico entre os braços [33], de tal forma que não pode ser tratado como um oscilador mecânico simples.

5.3.3 Fator de Qualidade

A queda de Q implica que não apenas a massa efetiva do cristal está aumentando, uma vez que a variação de massa provocaria apenas uma mudança em f_0 , mas também o fator de amortecimento γ_i está aumentando, o que diminui substancialmente a performance de oscilação do QTF. Como exemplo, podemos ver na Figura 5.10 que a resposta do QTF fica mais instável, assim

como a largura de pico $\Delta\omega$ se estende, em $\Delta\omega = 15,4$ Hz, um aumento de $\sim 400\%$.

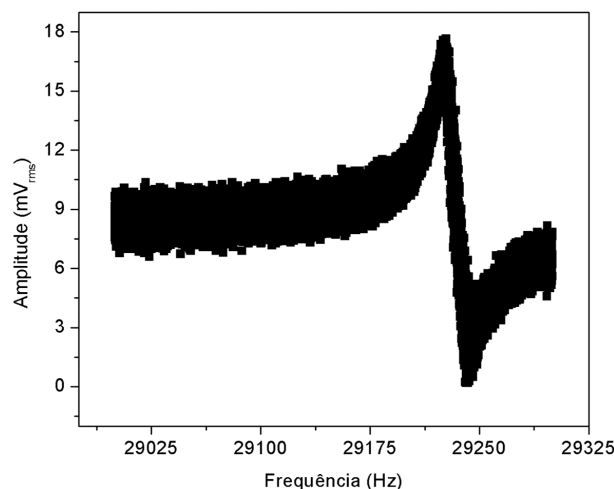


Figura 5.10: Curva de ressonância para um QTF com massa adicionada em um dos braços. $\Delta m = 7,0$ mg

Este resultado tem comportamento semelhante ao resultado apresentado por B. P. Ng e colaboradores [26], e apresenta diferenças do resultado obtido por A. Castellanos-Gomez e colaboradores [28], confirmando a diferença causada pelo modo de excitação do QTF. Tanto neste trabalho, quanto o trabalho de B. P. Ng, o QTF é excitado por uma tensão elétrica, variando-se a frequência, enquanto no trabalho por A. Castellanos-Gomez, o QTF é excitado por uma cerâmica piezoelétrica.

Para as pequenas massas, acreditamos que o resultado de termos valores de Q mais altos após a adição de massa se deve ao posicionamento das esferas. Assim, alguns QTFs apresentam esferas na extremidade final e outros possuem esferas mais para o meio do braço. Isto pode alterar o modo de flexão na vibração do braço do cristal. S. Dohn e colaboradores [67] mostraram que modos flexurais mais altos de um cantilever possuem Q maior que o primeiro modo. Como os braços do QTF também se comportam como barras oscilando, acreditamos que o mesmo fenômeno ocorre nesse caso.

5.3.4 Sinais Elétricos

A variação em I_{rms} e Z_{QTF} indica que a adição de massa no QTF não apenas causa um desbalanceamento na sua oscilação, mas também piora sua performance. Neste caso, a adição de massa num dos braços se comporta como um aumento da resistência do QTF, R_{TF} , visto anteriormente. Isto é, quanto mais massa temos num dos braços, mais difícil é de se oscilar o cristal e,

consequentemente, gerarmos uma corrente. Portanto, esse processo dificulta a detecção dos sinais os quais estamos interessados, dificultando a implementação do QTF ao AFM.

Vale ressaltar que o estudo da variação da impedância não foi reportado na literatura, enquanto a corrente de saída normalmente é estudada apenas em função da tensão de excitação [68], e não em função da massa adicionada. No entanto, o estudo da variação da impedância é importante não apenas para a detecção de forças de interação, uma vez que o aumento do parâmetro dificultaria as medições, mas também na montagem do sistema de operação do AFM com o QTF, para o tratamento de casamento de impedâncias.

5.3.5

Balanceamento do QTF

Como visto na seção 5.2.3, a adição das massas de teste provoca uma alteração no fator de amortecimento γ na oscilação dos braços do QTF. Ao equilibrar os dois braços, tentando colocá-los com a mesma massa efetiva, estamos também normalizando o fator de amortecimento, o que resulta na melhora apresentada na oscilação do QTF.

5.4

Conclusões e Sumário

Neste capítulo vimos como a adição de massa num dos braços do QTF, simulando uma ponta para uso em SPM, afeta seu comportamento. A influência desta adição de massa foi estudada em diferentes parâmetros do comportamento do QTF, como a variação da frequência de ressonância, o fator de qualidade, a corrente de saída e a impedância. Vimos que a adição de massa não apenas muda a massa efetiva do QTF, diminuindo sua frequência de ressonância, como também influencia a constante elástica efetiva k_{eff} , calculada pelo *Método de Cleveland modificado*, e influi no fator de amortecimento da oscilação, o qual pode ser normalizado pelo balanceamento do QTF, ao se adicionar massa no outro braço.

Pela variação em f_0 , podemos determinar a sensibilidade S do cristal, a qual encontramos o valor $S = 0,32 \pm 0,03$ Hz/ μg . Este resultado está relacionado ao modo em que as massas são acopladas ao longo da extensão dos braços do QTF, o que pode afetar não apenas a massa efetiva do braço, como também o modo flexural.

Ainda pela variação em f_0 de acordo Δm , podemos usar o *Método de Cleveland modificado* para estabelecer uma constante elástica efetiva, a qual encontramos $k_{\text{eff}} = 49,4 \pm 0,4$ kN/m para o caso de pequenas massas e $k_{\text{eff}} =$

$2,52 \pm 0,19$ N/m para o caso de grandes massas. Tal resultado mostra uma ineficácia do modelo geométrico, no qual todo o QTF é tratado como um cantilever.

A adição de massa também afeta o fator de amortecimento γ_i do cristal, provocando uma queda no fator de qualidade Q . Nosso resultado mostra um decaimento exponencial de Q , concordando com a literatura, e evidenciando a diferença entre os modos de excitação do QTF, estes por excitação elétrica ou por uma cerâmica piezolétrica.

Os sinais de resposta do QTF também são fortemente afetados pela massa extra. A corrente de saída tem uma queda de $0,55 \mu\text{A}_{\text{rms}}$ para cerca de $0,10 \mu\text{A}_{\text{rms}}$; enquanto a impedância aumenta de $150 \text{ k}\Omega$ para aproximadamente $450 \text{ k}\Omega$.

Essa perda de performance na oscilação do QTF pode ser compensada por um balanceamento do mesmo, adicionando massa no outro braço, inicialmente livre. À medida em que o equilíbrio vai sendo reestabelecido, temos uma melhora em Q e também nos sinais de resposta do QTF.

6

Implementação do QTF no AFM

Tendo visto o comportamento do QTF, partimos para sua implementação no AFM. O AFM usado é um MultiMode da Digital Instruments, com a eletrônica Nanoscope IIIa. Ao longo do capítulo, veremos que essa eletrônica ainda será usada para a operação do microscópio, mudando apenas o sistema de detecção.

6.1

Sistema de Feedback Proposto

Antes de descrever a implementação do QTF no AFM, descreveremos primeiro o sistema de feedback usado no AFM convencional. O Multi Mode trabalha no modo AM-AFM, como visto na seção 3.2.2. Nele, a ponta é aproximado da amostra, a qual está apoiada numa cerâmica piezoelétrica. A deflexão do *cantilever* é feita através de um laser, que é incidido nele. O feixe é então refletido para um espelho que, por sua vez, o reflete para o fotodetector. A posição do laser no fotodetector é variada à medida em que o *cantilever* é defletido. O sinal medido A_{int} é então comparado com um sinal de referência A_{set} , chamado de *setpoint*. O resultado da comparação é um sinal de erro $\varepsilon = A_{\text{set}} - A_{\text{int}}$, o qual tenta-se manter o menor possível, idealmente em zero.

Este sinal então passa por um sistema de ganhos, sendo eles um ganho proporcional, um integral e um diferencial (PID). O controlador PID é quem tenta manter o erro ε o menor possível. O ganho proporcional nada mais faz do que multiplicar ε por uma constante K_P ; o ganho integral realiza uma integração no tempo sobre o sinal ε , amplificando-o; e o ganho diferencial realiza uma derivada temporal em ε , onde o sinal também é amplificado. No final, a saída do controlador tem a forma

$$u(t) = K_P \varepsilon(t) + K_I \int_0^t \varepsilon(t') dt' + K_D \frac{d}{dt} \varepsilon(t) \quad (6-1)$$

onde K_P , K_I e K_D são constantes ajustáveis, de modo a otimizar a saída do controlador PID, a qual será usada para realimentar a fonte de alta tensão e a cerâmica piezoelétrica do microscópio, como visto na Figura 6.1.

Nossa proposta para um sistema de feedback faz uso do controlador PID integrado à eletrônica Nanoscope IIIa. Essencialmente, pretendemos mudar

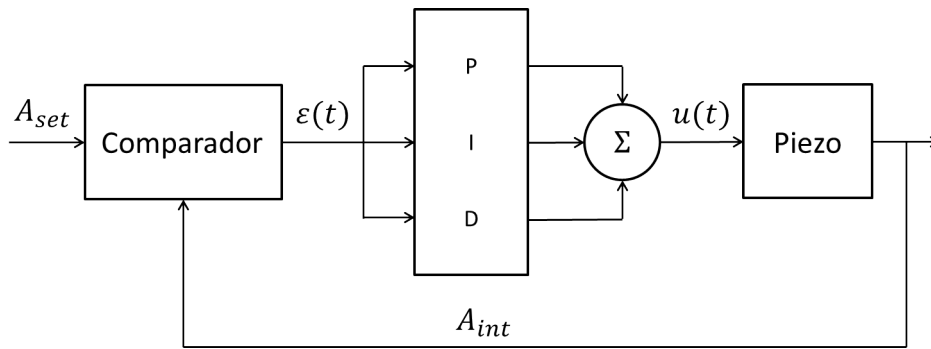


Figura 6.1: Diagrama de blocos do sistema de ganhos PID. O sinal de interação A_{int} é comparado com um valor de referência A_{set} . O erro $\varepsilon(t)$ resultante é amplificado pelo controlador PID e direcionado à cerâmica piezoelétrica onde a amostra é colocada.

apenas o sistema de detecção. Como visto ao longo deste trabalho, os QTFs são autossensíveis, não precisando de um sistema externo para medição, como o laser diodo descrito anteriormente. Nosso sistema utiliza um gerador de frequências, servindo tanto para a excitação do QTF como para referência para um LIA, modelo SR844 RF da Stanford Research Systems. O LIA mede a amplitude e a fase do sinal proveniente do QTF, retornando uma tensão DC, V_{LIA} , proporcional à diferença entre amplitude medida e amplitude de referência e a diferença de fase entre a interação e a referência. Esta saída V_{LIA} é então enviado para um amplificador comparador, onde é comparado com um valor de referência (*set-point*) variável. A saída do amplificador é integrada ao AFM através do Módulo de Acesso (SAM) do microscópio. O diagrama de blocos pode ser visto na Figura 6.2.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412796/CA

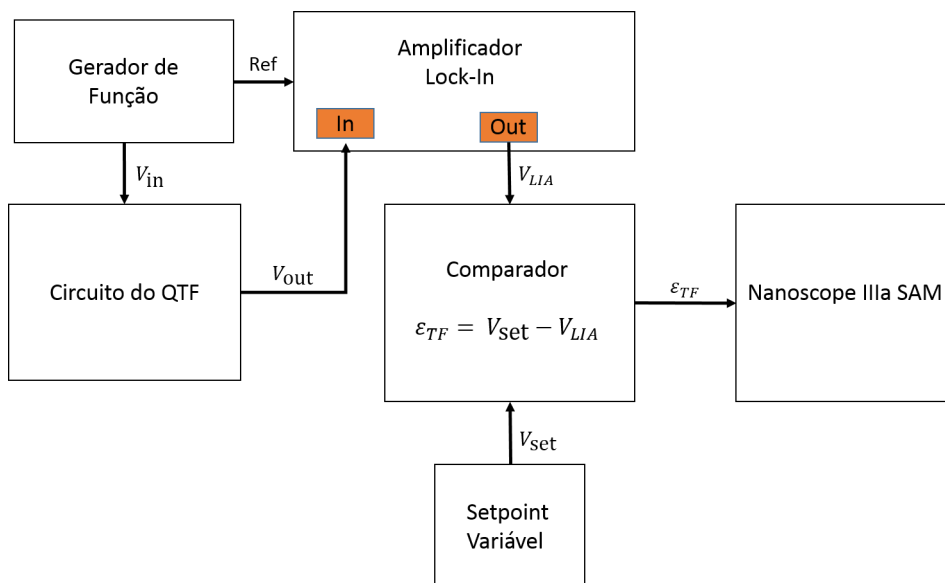


Figura 6.2: Diagrama de blocos do sistema de feedback.

6.1.1

O Circuito do QTF

Para a aplicação do QTF excitado eletricamente, através do gerador de funções, a tensão de excitação usada está em $50 \text{ mV}_{\text{rms}}$, porém, como visto no Capítulo 4, o QTF mantém uma resposta linear para uma vasta faixa de tensões de excitação, assim podendo usar tensões mais altas.

A corrente de saída do QTF é amplificada por um amplificador de transimpedância, transformando a corrente gerada em tensão elétrica, como visto na Figura 6.3. Os amplificadores escolhidos, LF356J e CA3140E, são do tipo JFET ou MOSFET, com alta impedância de entrada (da ordem de $\text{T}\Omega$), baixa corrente de entrada (10 pA à 30 pA) e alta velocidade de performance. A resistência usada para feedback pode variar entre $150 \text{ k}\Omega$ até ordem de $\text{M}\Omega$. Para o caso de centenas de $\text{k}\Omega$, a saída apresenta um ganho quase unitário, facilitando a entrada para o LIA, porém, perde-se qualidade do sinal, sendo mais sensível à ruídos. Com o ganho alto, na ordem de $\text{M}\Omega$, o sinal de saída é mais limpo, porém é necessário algum tipo de atenuação para que este entre no LIA, já que o limite de tensão do LIA é de $\pm 5 \text{ V}$.

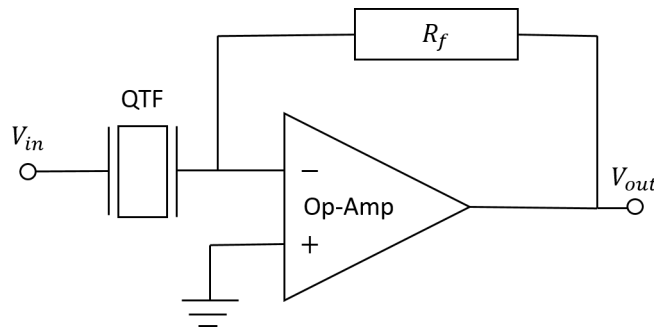


Figura 6.3: Esquema de QTF e amplificador de transimpedância.

6.1.2

O Circuito de Feedback

A saída do amplificador de transimpedância é enviada para o LIA, que compara o sinal medido pelo QTF com uma referência. Este é o início do sistema de controle para feedback. A saída do LIA, uma tensão DC entre $\pm 10 \text{ V}$, é comparada com um valor de referência, o qual podemos ajustar.

Para simplificação do sistema, a *setpoint* usado é uma bateria convencional de 9 V , a qual controlamos a saída com um potenciômetro de $100 \text{ k}\Omega$. Assim, conseguimos controlar a tensão de saída da bateria, V_{set} , entre 0 e 9 V . Esta saída V_{set} é então direcionada à um amplificador seguidor (*buffer*), usado para garantir um bom casamento de impedâncias de um circuito para outro, e para evitar perdas em corrente na saída.

Após o *buffer*, a saída V_{set} serve como entrada à um amplificador comparador, usado para comparar as tensões de *setpoint* com a saída do LIA. Como num AFM convencional, usamos V_{set} com cerca de $2/3$ do valor de V_{LIA} quando o QTF tem sua amplitude máxima. Tanto no buffer como no comparador, é usado um amplificador LM741C, provavelmente o mais versátil e mais usado amplificador disponível [69]. Um esquema do sistema, assim como uma foto da placa montada, pode ser visto na Figura 6.4.

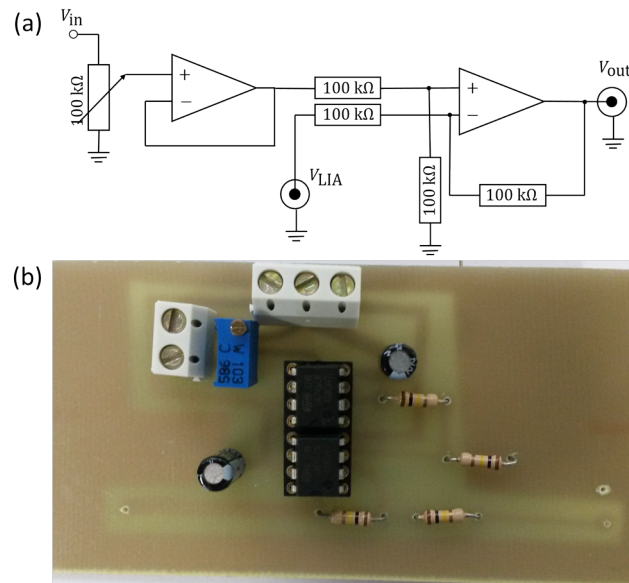


Figura 6.4: (a) Esquema do sistema proposto; (b) Foto da placa impressa.

6.2

Desenvolvimento de uma nova cabeça para o AFM

A implementação do QTF no AFM vai além da parte eletrônica e para tal, precisamos desenvolver uma nova cabeça para o microscópio, uma vez que não conseguimos montar o cristal na cabeça original do MultiMode, como visto na Figura 6.5.

Nosso modelo é baseado na cabeça de STM do MultiMode, como visto na Figura 6.6. Para isso, medimos as dimensões da cabeça usada no modo STM do microscópio, e então projetamos os objetos usando o software SolidWorks Student Edition. A peça completa é formada por uma nova cabeça (Peça 1) e por uma peça suporte (Peça 2), onde o QTF é acoplado.

O esquema da cabeça é demonstrado na Figura 6.7. O material usado escolhido para construí-la foi aço inoxidável, tal qual a estrutura do microscópio. A cabeça é feita de duas partes, uma base e uma *parede* vertical. A base contém um furo no meio, com diâmetro de 19 mm, para se encaixar no lugar em que as amostras são colocadas; duas hastes laterais de 10 mm, usados para

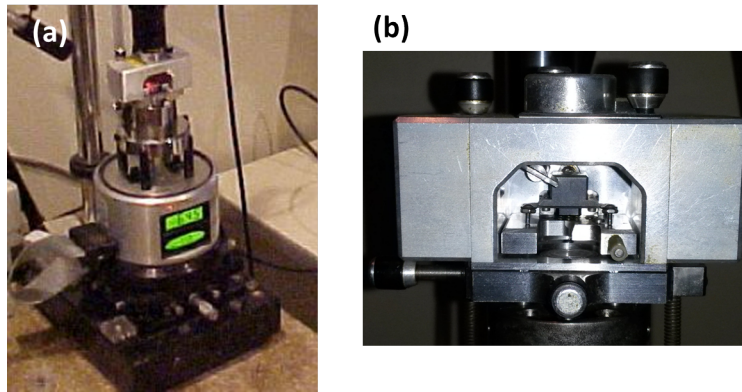


Figura 6.5: (a) AFM MultiMode disponível no Laboratório de Nanoscopia da PUC-Rio. (b) Cabeça do MultiMode.

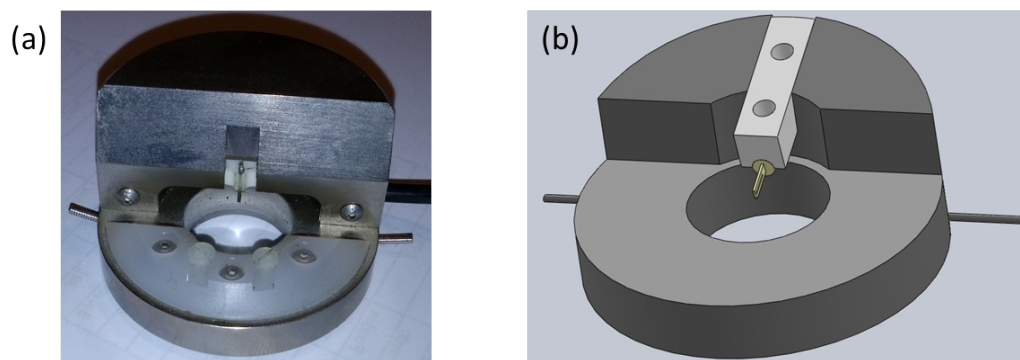


Figura 6.6: (a) Cabeça usada no modo STM do MultiMode; (b) Desenho da nova cabeça para o AFM.

prender uma mola do microscópio, garantindo maior equilíbrio na operação. Na parte inferior são feitos dois buracos de 5,70 mm, de modo à encaixá-la aos parafusos que fazem a aproximação até a amostra.

A parede tem uma altura de 21,26 mm, e possui uma abertura no meio, a qual serve para acoplar a outra peça, onde o QTF será colocado. Nesta abertura, há um furo de 3,0 mm para parafusar a Peça 2. Seu topo é inclinado em 12° , de forma que, durante a aproximação, temos garantia de que a ponta do QTF é quem vai interagir com a amostra, e não a lateral, podendo prejudicar tanto a amostra como o cristal. Todos as dimensões são baseadas nas dimensões da cabeça de STM.

A Peça 2 é feita de um material isolante, para não ocorrer interferência de sinais ao acoplá-la na cabeça. Inicialmente projetada para ser feita de acrílico, tivemos de mudar a composição para PVC. Ao encaixar o QTF na peça, usamos cola (Loctite Super Bonder), e para trocar de cristal, usamos acetona para retirá-lo. Isso inviabiliza o uso de acrílico na peça, pois a acetona o danifica.

A peça tem forma retangular, para se adequar à cabeça. Em sua parte superior, possui dois furos de 3,0 mm de diâmetro; o de trás para colocar o

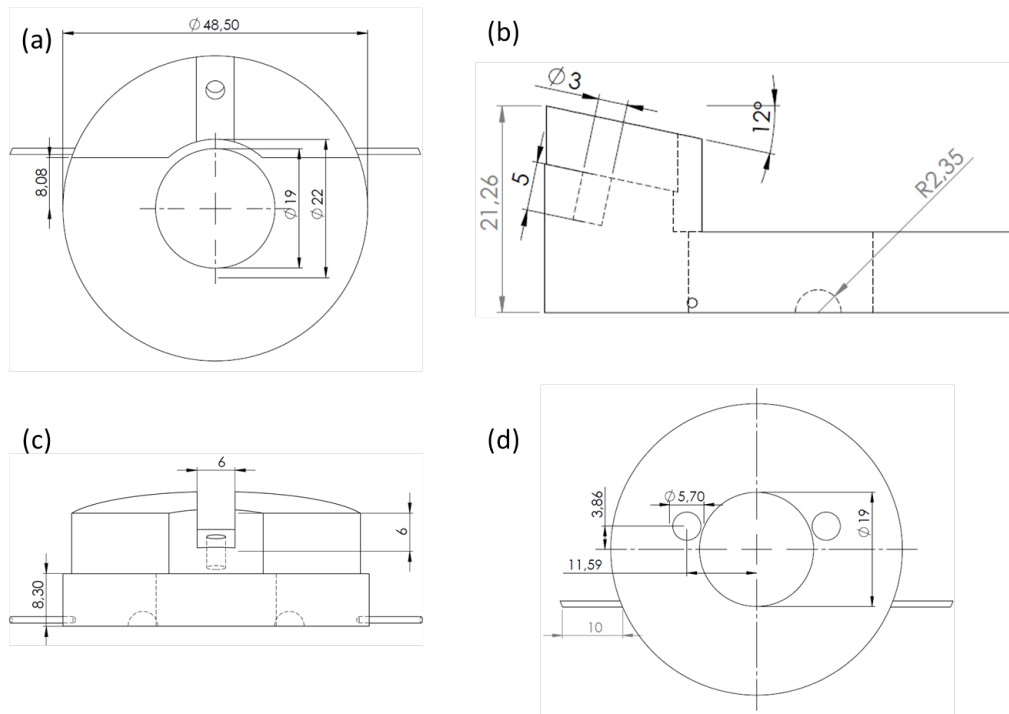


Figura 6.7: Nova cabeça para o microscópio. (a) Vista superior; (b) Vista lateral; (c) Vista frontal; (d) Vista inferior.

parafuso e prendê-la na cabeça, e o da frente para a passagem dos fios que servem para aplicar a tensão elétrica ao QTF. A parte da frente contém uma meia abertura de 1,50 mm de raio, que se une ao furo, onde o QTF é colado na peça. O desenho da Peça 2 é mostrado na Figura 6.8.

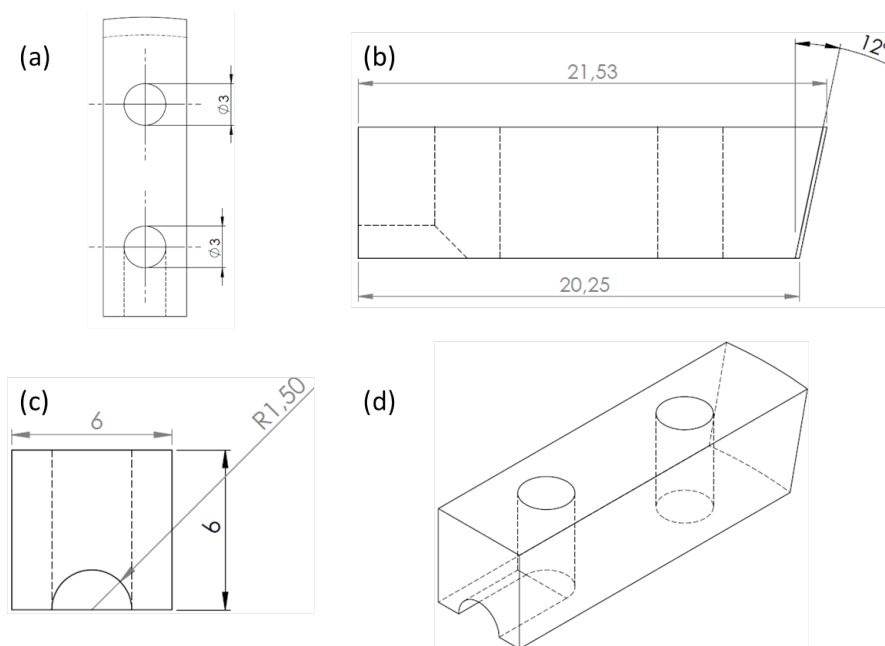


Figura 6.8: Peça de encaixe do QTF. a) Vista superior; (b) Vista lateral; (c) Vista frontal; (d) Vista inferior.

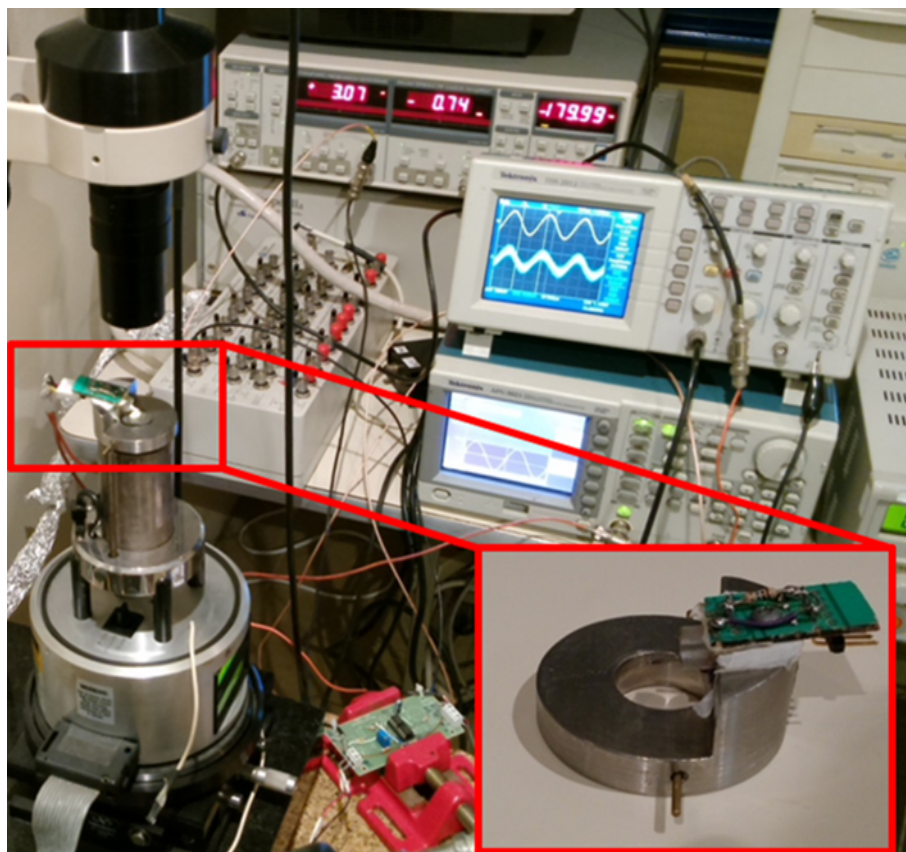


Figura 6.9: Montagem completa do sistema.

Na Figura 6.9, podemos ver a nova cabeça acoplada ao AFM. Nela, podemos ver a cabeça colocada em cima da cerâmica piezoelétrica onde fica a amostra, assim como todo o sistema usado para operação, incluindo um gerador de funções para excitação do QTF, um osciloscópio para monitoramento, o amplificador *Lock-In* para medições, o circuito de feedback e o módulo de acesso do MultiMode. No detalhe, é destacado a nova cabeça com o QTF colado, assim como um circuito de excitação acoplado à Peça 2.

6.3 Resultados

Definidos o novo sistema para operação do microscópio, assim como novas instalações para que esta seja possível, tentamos então a implementação do QTF. Primeiramente, tentamos analisar o comportamento do QTF ao ser colado na cabeça desenvolvido, o que pode ser visto na Figura 6.10. Pode-se observar uma queda significativa no Fator Q , como indicado. A largura de banda aumenta e a amplitude é atenuada. Acreditamos que isso acontece por causa da conexão com os cabos, os quais podem prejudicar a geração e aquisição de sinais devido à extensão e interferências com outros cabos.

Apesar da queda na qualidade, o QTF montado na cabeça ainda mostra

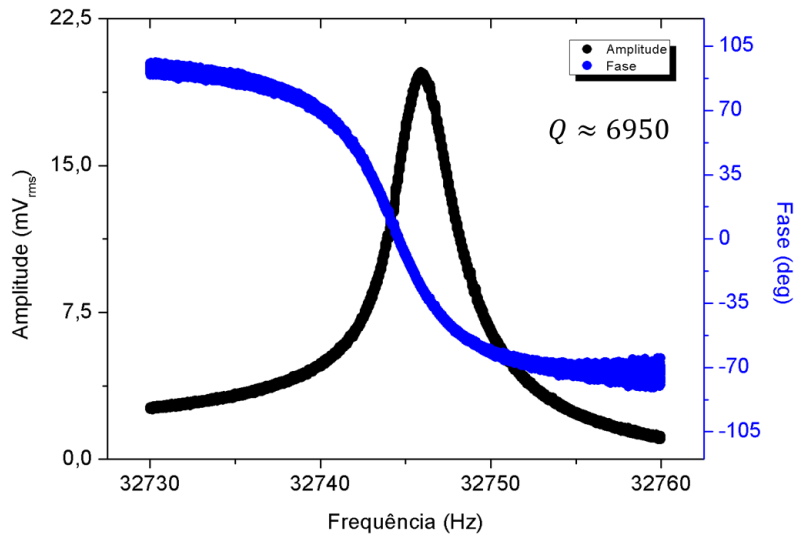


Figura 6.10: Amplitude e fase do QTF colado na cabeça.

melhorias em relação aos *cantilevers* tradicionais de AFM. Uma comparação entre os sensores pode ser vista na Tabela 6.1.

Sensor	Q
QTF livre	$1,0 \times 10^4$
QTF na cabeça	$6,9 \times 10^3$
<i>Cantilever</i>	$2,0 \times 10^2$

Tabela 6.1: Comparação do fator de qualidade entre os diferentes sensores.

6.3.1 Curvas de Aproximação

Além do comportamento do QTF na nova cabeça, fizemos também curvas de aproximação do QTF. A curva foi adquirida medindo a amplitude de saída e a fase de oscilação do cristal à medida em que uma superfície era aproximada do mesmo, onde a distância entre ambos era controlada por um parafuso micrométrico. As curvas podem ser vistas na Figura 6.11

Na Figura 6.11 (a), observamos a variação de amplitude e fase para um QTF vibrando com cerca de 78 nm de amplitude. Vemos que a amplitude de saída passa a ser atenuada mais fortemente a partir de $\sim 100 \mu\text{m}$ de distância entre o cristal e a base. À distâncias menores, a interação é mais forte, e a amplitude apresenta uma queda quase linear. A fase passa a ter um comportamento inconstante, mostrando uma leve oscilação para valores maiores de distâncias. À distâncias menores, a fase também apresenta um decaimento mais rápido e, como na amplitude, de forma aproximadamente linear. Porém, ao entrar em contato, há um grande salto da fase de oscilação.

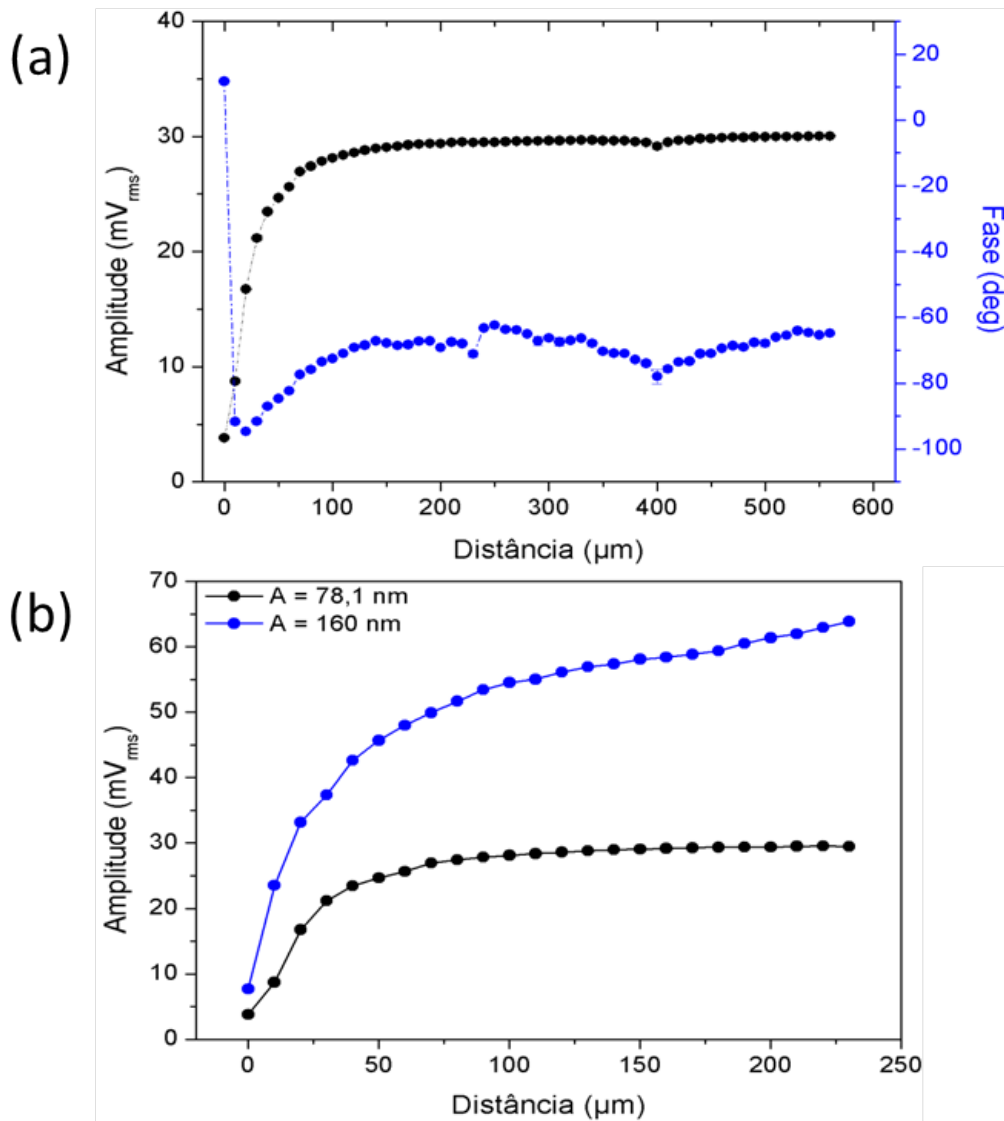


Figura 6.11: (a) Curvas de amplitude (preto) e fase (azul) de acordo com a distância entre a base e o QTF. A tensão de excitação do QTF usada foi $V_{in} = 25,0 \text{ mV}_{rms}$, e uma amplitude de oscilação estimada em $A_M = 78,1 \text{ nm}$ (b) Atenuação da amplitude de acordo com a distância para duas tensões de excitação diferentes. Foram usados $V_{in} = 25,0 \text{ mV}_{rms}$ (preto) e $V_{in} = 50,0 \text{ mV}_{rms}$ (azul). As amplitudes de oscilação foram estimadas de acordo com o cálculo exemplificado no Capítulo 4. Estas estão indicadas na figura.

Na Figura 6.11 (b), observamos a atenuação da amplitude de saída para duas diferentes tensões de excitação e, conseqüentemente, amplitudes de vibração. Percebe-se que com uma amplitude maior, a interação ocorre em distâncias maiores, ainda que de forma fraca. À medida em que a distância vai encurtando, a queda na amplitude fica mais acentuada. Para o caso da amplitude de 78,1 nm, a interação passa a ter maior efeito em distâncias efetivamente mais curtas que para o caso de alta amplitude de vibração.

Acreditamos que a queda da amplitude de vibração à grandes distâncias

se dê pela área de contato/interação entre o cristal e a superfície a qual era aproximada. Pela montagem do experimento, não foi possível que apenas a extremidade do sensor fosse posta interagindo com a superfície, como se é esperado num AFM. Ao invés, não só a extremidade, mas também parte da extensão de um dos braços do diapasão interagem com a amostra, provocando a atenuação na amplitude.

6.4

Sumário e Conclusões

Neste capítulo foi visto a proposta feita para a operação do QTF no AFM usado no Laboratório de Nanoscopia da PUC-Rio. Para tal, foi pensado um novo sistema de feedback, composto por um gerador de funções para a excitação elétrica do QTF; um Amplificador *Lock-In* usado para medir a resposta do QTF devido às interações com a amostra. Esta interação é comparada com um sinal de *setpoint* ajustável, gerando um sinal de erro, que é enviado ao módulo de acesso do microscópio, possibilitando uma operação externa.

Para completar a implementação, tivemos de desenvolver uma nova cabeça para o AFM, de modo a acoplar o QTF. A cabeça é feita de aço inoxidável, assim como a estrutura externa do microscópio. Na cabeça, encaixamos outra peça, onde o QTF é colado. A peça de material isolante (acrílico ou PVC) para evitar interferências elétricas no sinal.

Vimos que o comportamento do QTF acaba sendo prejudicado com o acoplamento, porém, ainda assim, possui um fator de qualidade significativamente maior que cantilevers regulares de AFM.

Por fim, foram feitas curvas de aproximação do sensor com uma superfície de interação, verificando a amplitude em função da distância entre ambos. A variação da amplitude de oscilação do cristal depende da tensão de excitação e, conseqüentemente, da amplitude de vibração do sensor. A queda na amplitude se dá já em grandes distâncias, em cerca de 100 μm . Acreditamos que esta queda se dá pela área de interação entre o cristal e a superfície, uma vez que tal área não se configura apenas como a extremidade dos braços do diapasão, mas também incluindo parte da extensão do braço.

7

Conclusões

Nesta dissertação foi estudado em detalhes um diapasão de quartzo – o *Quartz Tuning Fork* – com o objetivo de implementá-lo como sensor de um Microscópio de Força Atômica. A princípio, este sensor pode ser implementado em qualquer AFM, mas nosso objetivo inicial é usá-lo num MultiMode (Digital Instruments) instalado no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da PUC-Rio.

Antes de implementá-lo, porém, foi necessário entender seu funcionamento. Para isso, vimos os modelos teóricos usados para modelá-lo, e cada uma de suas vantagens. O primeiro modelo trata o QTF como um oscilador harmônico amortecido, assim como os sensores regularmente empregados em AM, com uma massa efetiva m e uma constante elástica k_{TF} . A partir desse modelo, importantes parâmetros da oscilação podem ser obtidos, como a frequência de ressonância f_0 e o fator de qualidade Q .

Vimos também que o QTF pode ser moldado como um circuito elétrico equivalente ao oscilador harmônico, sendo este um circuito RLC conhecido como *Circuito Equivalente de Butterworth-van Dyke*. A principal diferença deste modelo está na presença de uma capacitância em paralelo C_p , causando uma assimetria na curva de amplitude do QTF, a qual segue um comportamento lorentziano, e uma diminuição no ganho após o pico de ressonância.

Ainda tratando o diapasão como uma barra extensa, realizamos o tratamento originado da Teoria da Elasticidade, útil para obter a constante elástica do QTF por suas dimensões. Para se entender o comportamento dinâmico do QTF, é necessário levar em consideração o movimento dos dois braços. Inicialmente realizamos um tratamento em que as duas barras do QTF oscilam livremente sem atrito e sem serem forçados. Apesar de básico, este tratamento traz informações úteis para a compreensão do QTF. Primeiramente, podemos distinguir dois modos de vibração principais, o modo *em fase*, em que ambos os braços vibram na mesma direção com a mesma intensidade, e o modo *fora de fase*, em que os braços vibram em direções opostas com a mesma amplitude. Com esses dois modos, é possível extrair uma constante de acoplamento k_c entre os dois braços.

Em seguida, tratamos o par de osciladores considerando o atrito e usando

um movimento forçado. Esta força aplicada ao movimento se difere caso o QTF seja excitado por uma tensão elétrica AC, usando o efeito piezoelétrico para se movimentar, ou se o QTF é excitado indiretamente sendo preso numa cerâmica piezoelétrica e, então, a cerâmica é posta para vibrar. Tal diferença causa comportamentos diferentes, principalmente na forma com que o fator Q decai com o acréscimo de massa em um dos braços.

A caracterização do QTF foi reportada no Capítulo 4. Para a aquisição dos sinais, dois circuitos foram usados, um com o QTF em série com uma resistência e um com o QTF passando por um amplificador de transimpedância. Como o primeiro circuito apresenta um crescimento linear com da impedância do QTF com a resistência usada, decidimos usar o amplificador de transimpedância. A aquisição é feita variando a frequência de excitação do QTF, e a tensão sa saída do amplificador é enviada para um Amplificador *Lock-In* (LIA), comparando a resposta do QTF com a própria tensão de excitação, usada como referência para o LIA.

O QTF apresenta uma resposta linear em relação à excitação até para tensões mais altas, da ordem de ~ 2 V. Já na variação de frequência, vimos que a amplitude tem um comportamento lorentziano, como previsto no Capítulo 2, e também é possível ver a assimetria causada por C_p . A amplitude sofre grande atenuação de acordo com o ambiente de operação do QTF, em vácuo ou em ar; e o Fator de Qualidade chega a cair uma ordem de grandeza quando operado em ar. Ainda assim, os valores são significativamente mais altos que o de um cantilever regular de AFM. Com o LIA, também é possível obter os parâmetros R , L , C_s e C_p do circuito equivalente, através dos canais de Parte Real e Parte Imaginária. Estes são da ordem de $k\Omega$, kH , fF e pF , respectivamente.

Para a caracterização mecânica, as dimensões do QTF foram medidas por um microscópio Ótico. O comprimento dos braços é da ordem de mm, enquanto a largura e a espessura são da ordem de décimos de milímetros. Tais dimensões resultam numa alta constante elástica k_{TF} , em cerca de $\sim 37,0$ kN. Com k_{TF} , estimamos a amplitude de vibração dos braços com um método usando a variação de energia. Esta amplitude varia entre ~ 80 nm e 160 nm, dependendo da amplitude de excitação.

A influência da adição de massa foi estudada visando simular o comportamento do QTF com uma ponta acoplada em dos braços. A adição com *massas de teste*, sendo esferas de Pb-Sn ou gotas de cola (Loctite Super Bonder). A massa adicional causa uma mudança em f_0 , cujo comportamento depende do limite de massa adicionada. Para massas pequenas, a mudança em f_0 é linear, enquanto com massas grandes, este comportamento já não é presente. Pela mudança em f_0 calculamos a sensitiaviade S do sensor, em $S = 3,2 \pm 0,3$

Hz/ μg .

Pelo *Método de Cleveland Modificado* calculamos uma constante elástica k_{eff} . Para o limite de pequenas massas, obtemos k_{eff} na ordem de 10^4 N/m, enquanto em grandes massas em ordem de 10^5 N/m. Tais valores mostram uma ineficiência no modo geométrico para a constante elástica do sensor.

A massa adicional também causa mudanças significativas no Fator de Qualidade, na corrente de saída e na impedância elétrica do QTF. O Fator Q tem um decaimento exponencial para o limite de grandes massas; enquanto para as pequenas massas registramos valores de Q maiores após a adição. Acreditamos que isso ocorre pelos locais em que as esferas de Sn-Pb são adicionadas, podendo mudar os modos flexurais do cristal. A queda exponencial segue o reportado na literatura para um QTF excitado eletricamente. A corrente de saída tem uma queda significativa de forma não-linear, causando um aumento na impedância de ~ 100 k Ω para ~ 500 k Ω .

Vimos que esta perda de qualidade na oscilação pode ser compensada com o balanceamento do QTF, adicionando massa no outro braço. Este processo torna a oscilação mais estável e, embora f_0 diminua, Q volta a aumentar.

Por fim, tentamos a implementação do QTF no AFM. Para isso, precisamos fazer um novo sistema de *feedback*, parecido com o sistema do microscópio, onde um sinal de erro gerado pela diferença de amplitude de *setpoint* com a amplitude do cantilever durante a interação com a amostra. Este sinal de erro passa por um sistema de ganhos PID para então formar a imagem. Nossa proposta constitui de um circuito em que ajustamos a tensão de *setpoint* e a comparamos com uma tensão devido a interação do QTF com a amostra.

Também criamos uma nova cabeça para o microscópio, de modo a acoplar o QTF. A cabeça é composta por duas peças distintas, uma base e uma barra onde o QTF é colocado. A base é feita de aço inoxidável, assim como a estrutura do AFM, e a barra é feita por um material isolante, o qual usamos PVC ou acrílico. Vimos que o QTF tem o comportamento levemente modificado pelo acoplamento na peça, provavelmente pelo sistema de cabeamento envolvido. Também foram feitas curvas de aproximação do cristal, medindo a amplitude em função da distância de interação entre o sensor e uma superfície.

A alta sensibilidade do QTF faz com que seja um bom candidato para sensor do microscópio, podendo obter imagens com maior qualidade e detectar forças de menor intensidade. Dentre as perspectivas futuras, pretendemos realizar medidas diretas da amplitude de vibração do cristal, usando-o como amostra num AFM convencional; assim como novas curvas de aproximação, levando em conta a interação apenas da extremidade de um dos braços do cristal com uma superfície.

Dentre outros modos de operação, pretendemos usar o modo EFM com o sensor, o que pode ser facilmente obtido ao aplicar um potencial DC ao excitar o QTF. Um sistema de *feedback* baseado em modulação FM também pode melhorar o sistema de aquisição, o que pode ser obtido com o uso de um *Phase-Locked Loop*.

Referências Bibliográficas

- [1] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C. ; WEIBEL, E.. **Tunneling through a controllable vacuum gap.** Applied Physics Letters, 40(2):178–180, 1982.
- [2] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C. ; WEIBEL, E.. **Surface studies by scanning tunneling microscopy.** Phys. Rev. Lett., 49:57–61, Jul 1982.
- [3] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C. ; WEIBEL, E.. **7x7 reconstruction on si(111) resolved in real space.** Phys. Rev. Lett., 50:120–123, Jan 1983.
- [4] **Press release: The 1986 nobel prize in physics.** http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.htm, year = 2014.
- [5] BINNIG, G.; ROHRER, H.. **Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence.** Rev. Mod. Phys., 59:615–625, Jul 1987.
- [6] BENNIG, G.. **Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution,** Feb. 9 1988. US Patent 4,724,318.
- [8] BINNIG, G.; QUATE, C. F. ; GERBER, C.. **Atomic force microscope.** Phys. Rev. Lett., 56:930–933, Mar 1986.
- [8] GIESSIBL, F. J.. **Atomic resolution of the silicon (111)–(7x7) surface by atomic force microscopy.** Science, 267(5194):68–71, 1995.
- [9] TAMAYO, J.; ; GARCÍA, R.. **Deformation, contact time, and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy.** Langmuir, 12(18):4430–4435, 1996.
- [10] MARTIN, Y.; WICKRAMASINGHE, H. K.. **Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution.** Applied Physics Letters, 50(20):1455–1457, 1987.
- [11] NONNENMACHER, M.; O´BOYLE, M. P. ; WICKRAMASINGHE, H. K.. **Kelvin probe force microscopy.** Applied Physics Letters, 58(25):2921–2923, 1991.

- [12] N. GMBH. Piezoelectric quartz tuning fork for scanning probe microscopy. Nanonis GmbH, 2003.
- [13] GÜNTHER, P.; FISCHER, U. C. ; DRANSFELD, K.. Scanning near-field acoustic microscopy. Applied Physics B, 48(1):89–92.
- [14] KARRAI, K.; GROBER, R. D.. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. Applied Physics Letters, 66(14):1842–1844, 1995.
- [15] EDWARDS, H.; TAYLOR, L.; DUNCAN, W. ; MELMED, A. J.. Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor. Journal of Applied Physics, 82(3):980–984, 1997.
- [16] KARRAI, K.; TIEMANN, I.. Interfacial shear force microscopy. Phys. Rev. B, 62:13174–13181, Nov 2000.
- [17] SEO, Y.; JHE, W. ; HWANG, C. S.. Electrostatic force microscopy using a quartz tuning fork. Applied Physics Letters, 80(23):4324–4326, 2002.
- [18] RUITER, A.; VAN DER WERF, K.; VEERMAN, J.; GARCIA-PARAJO, M.; RENSEN, W. ; VAN HULST, N.. Tuning fork shear-force feedback. Ultramicroscopy, 71(1–4):149 – 157, 1998.
- [19] RENSEN, W. H. J.; VAN HULST, N. F.; RUITER, A. G. T. ; WEST, P. E.. Atomic steps with tuning-fork-based noncontact atomic force microscopy. Applied Physics Letters, 75(11):1640–1642, 1999.
- [20] GIESSIBL, F. J.. Atomic resolution on si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. Applied Physics Letters, 76(11):1470–1472, 2000.
- [21] GIESSIBL, F., 1998. Offenlegungsschrift DE 196 33 546 C2.
- [22] GIESSIBL, F. J.. High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork. Applied Physics Letters, 73(26):3956–3958, 1998.
- [23] RENSEN, W. H. J.; VAN HULST, N. F. ; KÄMMER, S. B.. Imaging soft samples in liquid with tuning fork based shear force microscopy. Applied Physics Letters, 77(10):1557–1559, 2000.
- [24] KAGESHIMA, M.; JENSENIUS, H.; DIENWIEBEL, M.; NAKAYAMA, Y.; TOKUMOTO, H.; JARVIS, S. P. ; OOSTERKAMP, T. H.. Noncontact

- atomic force microscopy in liquid environment with quartz tuning fork and carbon nanotube probe. *Applied Surface Science*, 188(3–4):440 – 444, 2002. Proceedings of the 4th International Conference on Noncontact Atomic Microscopy.
- [25] NABER, A.. **The tuning fork as a sensor for dynamic force distance control in scanning near-field optical microscopy.** *Journal of Microscopy*, p. 307–310, May 1999.
- [26] NG, B. P.; ZHANG, Y.; KOK, S. W. ; SOH, Y. C.. **Improve performance of scanning probe microscopy by balancing tuning fork prongs.** *Ultramicroscopy*, 109(4):291 – 295, 2009.
- [27] CASTELLANOS-GOMEZ, A.; AGRAÏT, N. ; RUBIO-BOLLINGER, G.. **Dynamics of quartz tuning fork force sensors used in scanning probe microscopy.** *Nanotechnology*, 20(21):215502, 2009.
- [28] CASTELLANOS-GOMEZ, A.; AGRAÏT, N. ; RUBIO-BOLLINGER, G.. **Force-gradient-induced mechanical dissipation of quartz tuning fork force sensors used in atomic force microscopy.** *Ultramicroscopy*, 111(3):186 – 190, 2011.
- [29] SIMON, G. H.; HEYDE, M. ; RUST, H.-P.. **Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude.** *Nanotechnology*, 18(25):255503, 2007.
- [30] VAN VÖRDEN, D.; LANGE, M.; SCHMUCK, M.; SCHMIDT, N. ; MÖLLER, R.. **Spring constant of a tuning-fork sensor for dynamic force microscopy.** *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3:809 – 816, 2012.
- [31] FALTER, J.; STIEFERMANN, M.; LANGEWISCH, G.; SCHURIG, P.; HÖLSCHER, H.; FUCHS, H. ; SCHIRMEISEN, A.. **Calibration of quartz tuning fork spring constants for non-contact atomic force microscopy: direct mechanical measurements and simulations.** *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5:507 – 516, 2014.
- [32] ORIA, R.; OTERO, J.; GONZÁLEZ, L.; BOTAYA, L.; CARMONA, M. ; PUIG-VIDAL, M.. **Finite element analysis of electrically excited quartz tuning fork devices.** *Sensors*, 13(6):7156, 2013.
- [33] GONZÁLEZ, L.; ORIA, R.; BOTAYA, L.; PUIG-VIDAL, M. ; OTERO, J.. **Determination of the static spring constant of electrically-driven quartz tuning forks with two freely oscillating prongs.** *Nanotechnology*, 26(5):055501, 2015.

- [34] FRIEDT, J.-M.; CARRY, .. **Introduction to the quartz tuning fork**. American Journal of Physics, 75(5):415–422, 2007.
- [35] GROBER, R. D.; ACIMOVIC, J.; SCHUCK, J.; HESSMAN, D.; KINDLE-MANN, P. J.; HESPANHA, J.; MORSE, A. S.; KARRAI, K.; TIEMANN, I. ; MANUS, S.. **Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks**. Review of Scientific Instruments, 71(7):2776–2780, 2000.
- [36] SYMON, K. R.. **Mechanics**. Addison–Wesley, 3 edition, Jan 1971.
- [37] JACKSON, R. G.. (Series in Sensors) **Novel Sensors and Sensing**. CRC Press, 1 edition, Sep 2004.
- [38] RYCHEN, J.; IHN, T.; STUDERUS, P.; HERRMANN, A. ; ENSSLIN, K.. **A low-temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields**. Review of Scientific Instruments, 70(6):2765–2768, 1999.
- [39] SONG, S.-H.. **Electrical characterization of a tuning fork crystal oscillator using dual-phase lock-in technique**. Review of Scientific Instruments, 80(3), 2009.
- [40] LANDAU, L.; LIFSHITS, E.. **Theory of Elasticity**. Butterworth–Heinemann, 3 edition, 1986.
- [41] BUTT, H. J.; JASCHKE, M.. **Calculation of thermal noise in atomic force microscopy**. Nanotechnology, 6(1):1, 1995.
- [42] **Tesp silicon afm probe**. <http://www.brukerafmprobes.com/p-3394-tesp.aspx>.
- [43] GIESSIBL, F. J.. **Advances in atomic force microscopy**. Rev. Mod. Phys., 75:949–983, Jul 2003.
- [44] ISRAELACHVILI, J. N.. **Intermolecular and Surface Forces**. Academic Press, 3 edition, 1992.
- [45] MEYER, E.; HUG, H. J. ; BENNEWITZ, R.. **Scanning Probe Microscopy – The Lab on a Tip**. Springer–Verlag, 1 edition, 2004.
- [46] SCHWARZ, U. D.; ZWÖRNER, O.; KÖSTER, P. ; WIESENDANGER, R.. **Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. i. carbon compounds**. Phys. Rev. B, 56:6987–6996, Sep 1997.

- [47] SANG, Y.; DUBÉ, M. ; GRANT, M.. **Thermal effects on atomic friction.** *Phys. Rev. Lett.*, 87:174301, Oct 2001.
- [48] MACHADO, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; FERREIRA MORGADO, A.; CALDAS, P. G.; PTAK, F. ; PRIOLI, R.. **Influence of cellulose fibers and fibrils to nanoscale friction in kraft paper.** *Cellulose*, 23(4):2653–2661, 2016.
- [49] VOIGTLAENDER, B.. **Scanning Probe Microscopy – Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy.** Springer–Verlag, 1 edition, 2015.
- [50] ALBRECHT, T. R.; GRÜTTER, P.; HORNE, D. ; RUGAR, D.. **Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity.** *Journal of Applied Physics*, 69(2):668–673, 1991.
- [51] GARCÍA, R.. **Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy.** Wiley–VCH, 1 edition, 2010.
- [52] REITER, G.; CASTELEIN, G.; SOMMER, J.-U.; RÖTTELE, A. ; THURN-ALBRECHT, T.. **Direct visualization of random crystallization and melting in arrays of nanometer-size polymer crystals.** *Phys. Rev. Lett.*, 87:226101, Nov 2001.
- [53] TAMAYO, J.; GARCÍA, R.. **Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy.** *Applied Physics Letters*, 73(20):2926–2928, 1998.
- [54] GIESSIBL, F. J.. **Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy.** *Phys. Rev. B*, 56:16010–16015, Dec 1997.
- [55] ALLERS, W.; SCHWARZ, A.; SCHWARZ, U. D. ; WIESENDANGER, R.. **Dynamic scanning force microscopy at low temperatures on a noble-gas crystal: Atomic resolution on the xenon(111) surface.** *EPL (Europhysics Letters)*, 48(3):276, 1999.
- [56] CASTELLANOS-GOMEZ, A.; AGRAÏT, N. ; RUBIO-BOLLINGER, G.. **Carbon fibre tips for scanning probe microscopy based on quartz tuning fork force sensors.** *Nanotechnology*, 21(14):145702, 2010.
- [57] RUBIO-BOLLINGER, G.; CASTELLANOS-GOMEZ, A.; BILAN, S.; ZOTTI, L. A.; ARROYO, C. R.; AGRAÏT, N. ; CUEVAS, J. C.. **Carbon-fiber tips for scanning probe microscopes and molecular electronics experiments.** *Nanoscale Research Letters*, 7(1):1–4, 2012.

- [58] RYCHEN, J.; IHN, T.; STUDERUS, P.; HERRMANN, A.; ENSSLIN, K.; HUG, H.; VAN SCHENDEL, P. ; GÜNTHERODT, H.. **Force–distance studies with piezoelectric tuning forks below 4.2 k**. Applied Surface Science, 157(4):290 – 294, 2000.
- [59] RYCHEN, J.; IHN, T.; STUDERUS, P.; HERRMANN, A.; ENSSLIN, K.; HUG, H. J.; VAN SCHENDEL, P. J. A. ; GÜNTHERODT, H. J.. **Operation characteristics of piezoelectric quartz tuning forks in high magnetic fields at liquid helium temperatures**. Review of Scientific Instruments, 71(4):1695–1697, 2000.
- [60] LABARDI, M.; ALLEGRINI, M.. **Noncontact friction force microscopy based on quartz tuning fork sensors**. Applied Physics Letters, 89(17), 2006.
- [61] QIN, Y.; REIFENBERGER, R.. **Calibrating a tuning fork for use as a scanning probe microscope force sensor**. Review of Scientific Instruments, 78(6), 2007.
- [62] VEHO. **Vms-004d**. http://www.veho-uk.com/main/shop_detail.aspx?article=40&mode=overview;
- [63] LIU, J.; CALLEGARI, A.; STARK, M. ; CHERGUI, M.. **A simple and accurate method for calibrating the oscillation amplitude of tuning-fork based {AFM} sensors**. Ultramicroscopy, 109(1):81 – 84, 2008.
- [64] OIKO, V. T. A.. **Desenvolvimento de um sensor para quantificação de forças em experimentos in situ de microscopia eletrônica**. PhD thesis, Instituto de Física Gleb Wataghin – UNICAMP, Jun 2014.
- [65] CLEVELAND, J. P.; MANNE, S.; BOCEK, D. ; HANSMA, P. K.. **A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy**. Review of Scientific Instruments, 64(2):403–405, 1993.
- [66] ZHANG, J.; O'SHEA, S.. **Tuning forks as micromechanical mass sensitive sensors for bio- or liquid detection**. Sensors and Actuators B: Chemical, 94(1):65 – 72, 2003.
- [67] DOHN, S.; SANDBERG, R.; SVENDSEN, W. ; BOISEN, A.. **Enhanced functionality of cantilever based mass sensors using higher modes**. Applied Physics Letters, 86(23), 2005.

- [68] TSAI, D. P.; LU, Y. Y.. **Tapping-mode tuning fork force sensing for near-field scanning optical microscopy**. *Applied Physics Letters*, 73(19):2724–2726, 1998.
- [69] TEXAS INSTRUMENT. **Lm741 operational amplifier**, Oct 2015.

A

O Amplificador Lock-In

Neste apêndice, apresetaremos uma breve discussão sobre o Amplificador *Lock-In* (LIA) usado na aquisição de sinais do QTF. Por causa desta detecção, o LIA é um importante instrumento na nossa proposta de feedback, pois dele resulta um sinal em corrente contínua (CC) proporcional ao sinal medido, o qual é comparado com uma tensão de *setpoint*. A resultante desta comparação é enviada para o módulo de acesso de sinais do microscópio.

A.1 Descrição

Os LIAs são usados para detectar e medir sinais em corrente alternada (CA) de baixa intensidade. Para a detecção, é usada uma técnica denominada *detecção sensível à fase* (PSD), a qual consegue detectar a componente de um sinal numa fase e frequência específica, determinada por um sinal de referência.

O LIA usado é o modelo SR844 da Stanford Research Systems. Este possui uma largura de banda de detecção de 25 kHz à 200 MHz, uma impedância de entrada de 5Ω ou uma combinação de $1 M\Omega$ em paralelo com 30 pF , com sensibilidade entre $100 \text{ nV}_{\text{rms}}$ e 1 V_{rms} . Importante notar que o aparelho tem um limite de entrada do sinal em $\pm 5 \text{ V}$ (em CC + CA). Este modelo tem dois canais de detecção, tal que no Canal 1 é possível medir a amplitude do sinal, R (em V ou dBm) e a parte real do sinal, X ; enquanto no Canal 2, podemos medir a fase, Θ , e a componente imaginária do sinal, Y .

Um diagrama de blocos simplificado de um LIA pode ser visto na Figura A.1. O sinal de entrada é enviado à um pré-amplificador, e, em seguida, por um filtro passa-banda, consistente de um filtro passa-baixa com uma frequência de corte ω_{3dB} em 200 MHz, podendo atenuar o sinal em até 20 dB, e um passa-alta com ω_{3dB} em 20 kHz. Após o passa-banda, existe a opção de se amplificar novamente o sinal, em até 20 dB. O sinal é então multiplicado com um sinal de referência, o qual pode se ajustar a fase, através de um misturador. Do misturador, resulta um produto entre os dois sinais, V_{12} , que então é filtrado por um filtro passa-baixa, com ω_{3dB} em 180 kHz. Após a filtragem, o sinal analógico é convertido em sinal digital, que é processado e convertido para um sinal analógico, o qual é novamente amplificado. Por simplicidade, a parte da

conversão analógica–digital e processamento do sinal foi omitida do diagrama.

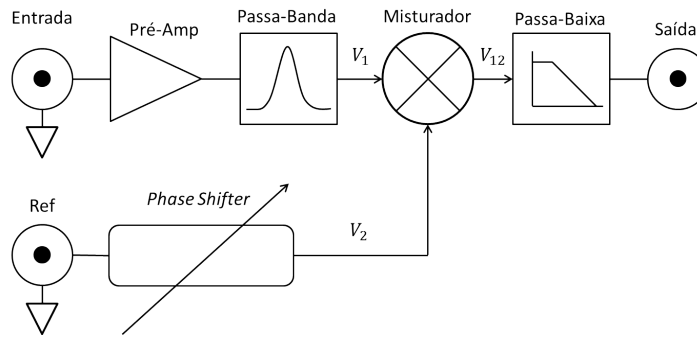


Figura A.1: Diagrama de blocos simplificado de um LIA.

A.2 Da medição sensível à fase

Dado um sinal senoidal de entrada, $V_1 \sin(\omega_R t + \Theta_1)$, onde V_1 é a amplitude, Θ_1 a fase e ω_R a frequência, o LIA o multiplica com um sinal de referência $V_R \sin(\omega_R t + \Theta_R)$, através de um misturador. O sinal gerado é, então, um produto dos dois sinais:

$$V_{M1} = V_1 V_R \sin(\omega_R t + \Theta_1) + \sin(\omega_R t + \Theta_R), \quad (\text{A-1})$$

o qual pode ser reescrito da forma:

$$V_{M1} = \frac{1}{2} V_1 V_R \cos(\Theta_R - \Theta_1) + \frac{1}{2} V_1 V_R \sin(2\omega_R t + \Theta_R + \Theta_1) \quad (\text{A-2})$$

Após o misturador, a componente $\sin(2\omega_R t + \Theta_R + \Theta_1)$ é removida ao passar por um filtro passa-baixa, de tal forma que a resultante é dada por:

$$V_{M1 + \text{FIL}} = \frac{1}{2} V_1 V_R \cos(\Theta_R - \Theta_1). \quad (\text{A-3})$$

Como este sinal de saída depende da diferença de fase entre a referência e o sinal medido, o sistema é chamado de *detecção sensível à fase*. O SR844 possui 2 misturadores, defasados em 90 graus entre si, para uma maior precisão. O sinal de referência no segundo misturador é do tipo $V_R \sin(\omega_R t + \Theta_R - \pi/2)$. Assim, multiplicando-o pelo sinal de entrada, temos:

$$V_{M1} = \frac{1}{2} V_1 V_R \cos(\Theta_R - \Theta_1 - \pi/2) + \frac{1}{2} V_1 V_R \sin(2\omega_R t + \Theta_R + \Theta_1 - \pi/2) \quad (\text{A-4})$$

E, novamente, passando por um filtro passa-baixa, o sinal se reduz à:

$$\begin{aligned} V_{M2 + \text{FIL}} &= \frac{1}{2} V_1 V_R \cos(\Theta_R - \Theta_1 - \pi/2) \\ V_{M2 + \text{FIL}} &= \frac{1}{2} V_1 V_R \sin(\Theta_R - \Theta_1) \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

Dividindo (A-5) por (A-3), é possível detectar a diferença de fase entre o sinal medido e o sinal de referência. As possíveis saídas dos canais do LIA podem ser vistas na Tabela A.1.

Sinal	Símbolo	Expressão
Amplitude	R	$\frac{2}{V_R} \sqrt{(V_{M1 + FIL})^2 + (V_{M2 + FIL})^2}$
Fase	$\Theta_R - \Theta_1$	$\tan^{-1} \left(\frac{V_{M2 + FIL}}{V_{M1 + FIL}} \right)$
Parte Real	X	$R \cos(\Theta_R - \Theta_1)$
Parte Imaginária	Y	$R \sin(\Theta_R - \Theta_1)$

Tabela A.1: Possíveis medições do LIA.

B

Programas escritos em MATLAB

Neste apêndice, serão apresentados alguns códigos escritos no MATLAB usados durante a dissertação. Na parte teórica, apresentamos apenas alguns exemplos, visto que as imagens foram geradas de forma semelhante. Quanto à aquisição, o software foi de grande importância no trabalho, permitindo a comunicação entre os dados medidos pelo LIA com um PC, gerando um arquivo de dados para análise.

B.1

Código para Aquisição de Dados

```
clear
%-----Imput_channel-----%
AI=analoginput ('nidaq',1);
ch=addchannel(AI,0); % Canal de Amplitude ou X
ch1=addchannel(AI,1); % Canal de Fase ou Y
AI.Channel.InputRange=[-10,10];
set(AI,'SampleRate',100) % Dados por segundo
set(AI,'SamplesPerTrigger',30000); % Total de dados
%-----%
%-----aquisição-----%
for i=1:1
    start(AI)
    data=getdata(AI);
end
%-----Write the measured data to file-----%
save E:\Felipe\Linear\I-V\Vin\2000mV.txt data -ASCII
% local onde o arquivo e salvo

plot(data) % Grafico dos dados
```

B.2**Código para gerar a Figura 2.4**

```

clear, clf
fn=32765.03; wn=2*pi*fn; % Frequência de Ressonância
f1=32764.92; f2=32765.18; df=f2-f1; % Largura FWHM

Q1 = 125; Q2 = 250; Q3 = 500; % Fator de Qualidade
y0=1; % Amplitude de oscilação

FREQ=[32E3:0.001:33.5E3]; % Variação em Frequência

for i=1:length(FREQ)

    f = FREQ(i);

    num = y0*(2*pi*fn)^2;

    A = (2*pi*fn)^2 - (2*pi*f)^2;
    D1 = A.^2;
    D21 = (2*pi*f*2*pi*fn/Q1)^2;
    D31 = D1 + D21;
    den1 = D31^0.5;
    \\
    D22 = (2*pi*f*2*pi*fn/Q2)^2;
    D32 = D1 + D22;
    den2 = D32^0.5;

    D23 = (2*pi*f*2*pi*fn/Q3)^2;
    D33 = D1 + D23;
    den3 = D33^0.5;

    tg1 = D21./A;
    tg2 = D22./A;
    tg3 = D23./A;

    x01(i,:) = num/den1;
    x02(i,:) = num/den2;

```

```
x03(i,:) = num/den3;
phi1(i,:) = atan(tg1);
phi2(i,:) = atan(tg2);
phi3(i,:) = atan(tg3);
end

figure(1), plot(FREQ/fn, x01);
grid on
xlabel('Frequencia (Hz)', 'FontSize', 20);
ylabel('Amplitude (u.a.)', 'FontSize', 20);
xlim=[0.99 1.01];
hold on;
plot(FREQ/fn, x02, 'r');
plot(FREQ/fn, x03, 'g');
legend('Q = 125', 'Q = 250', 'Q = 500');

hold off;

figure(2), plot(FREQ/fn, phi1*180);
xlabel('Frequencia (Hz)', 'FontSize', 20);
ylabel('Fase (deg)', 'FontSize', 20);
xlim=[0.99 1.01];
hold on;
plot(FREQ/fn, phi2*180, 'r');
plot(FREQ/fn, phi3*180, 'g');
legend('Q = 125', 'Q = 250', 'Q = 500');

hold off;
```

B.3**Código para gerar a Figura 2.11**

```

% Funcao de Transf. em Massas de Osciladores Acoplados - Ng et al.,
% Ultramicroscopy 2009

clear, clf, clc

m1 = 0.0366; %massa de um dos bracos
m2 = [0.0366 0.1 0.366 0.7 1]; % vetor de variacao de massa de outro braco
k = 10000; % constante elastica
gamma1 = 0.03; a = 0.5; b = 0.6; % fator de amortecimento de um dos bracos
gamma2 = [0.03 0.3 3.5 7 10]; % variacao no fator de amortecimento

wn1 = sqrt(k/m1); % frequencia de ressonancia
s = tf('s'); % atribuicao a s = jw para funcao de tranferencia

for i=1:length(m2);
    dm = m2(i);

    g2 = gamma2(i);
    wn2(i,:) = sqrt(k/dm);

    A1(i,:) = dm.*s^2 + dm.*s*(g2 + b) + k + 2*a;
    A2(i,:) = s^2*m1 + s*(gamma1 + b)*m1 + k + 2*a;
    B(i,:) = (s^2*m1 + s*(gamma1 + (1/2))*b*m1 + k + a);
    C(i,:) = (dm.*s^2 + s*(g2 + dm.*(1/2))*b + k + a);
    D(i,:) = (a + s*(1/2)*b*m1)*(a + s*dm.*(1/2)*b);

    H(i,:) = B(i, :)*C(i, :) - D(i, :);

    X1 = A1(i, :)/H(i, :);
    X2 = A2(i, :)/H(i, :);

    hold on
    figure(1), bode(X1), grid on;
    figure(2), bode(X2), grid on;
end
hold off

```

```
legend('q = 0', 'q = 0.866', 'q = 4.50', 'q = 9.06', 'q = 13.1');
```