

7.2.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

7.2.5.1. Introdução

A microscopia de efeito túnel (STM) tornou-se uma ferramenta útil na caracterização de superfícies de metais e semicondutores em escala atômica. A maior limitação deste método é a necessidade da condutividade da amostra. Em 1986, Binnig, Quate e Gerber, propuseram um novo microscópio para superar este obstáculo, pois ao invés de medir corrente elétrica, mediriam forças em escala atômica. A partir daí, filmes orgânicos frágeis como Langmuir-Blodgett (LB), biomoléculas, cerâmicas, polímeros e vidros foram então alvo de análise por microscopia de força atômica (AFM). A Fig.7.36 ilustra um modelo de AFM comercializado pela Digital Instruments (atualmente Veeco Instruments), que possui maior participação no mercado mundial de microscopia de força atômica.



Figura.7.36. Modelo de microscópio de força atômica (AFM).

O princípio básico desta técnica, de medir forças ou interações entre uma ponteira e a superfície da amostra, resultou na criação de outros microscópios (“Scanning Probe Microscope” - SPM), como microscopia de força magnética (MFM), força de imersão (DFM), força de fricção (FFM) e força eletrostática (EFM). Atualmente existe a tendência de combinar métodos diferentes tais como, STM/AFM, AFM/MFM, AFM/FFM. Isso proporciona a oportunidade de uma caracterização mais completa em escala atômica, através das informações obtidas simultaneamente pelos vários métodos.

O **AFM**, ou microscópio de força atômica, ou ainda, **SFM** (“*Scanning Force Microscope*”), pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (que chamaremos ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. A detecção da superfície realiza-se visando à criação de sua imagem. Há um contínuo de modos possíveis de fazer imagens, devido às diferentes interações em função da distância entre a ponteira e a amostra, assim como ao esquema de detecção utilizado. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer. A Fig.7.36a. mostra um diagrama representativo de funcionamento do microscópio de força atômica.

O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

A grande vantagem do AFM sobre o STM é que permite estudar não apenas materiais condutores, mas também todo tipo de material isolante, já que o método não utiliza corrente de tunelamento para produção de imagens.

7.2.5.2. Forças a distâncias microscópicas

Para entender o funcionamento de um AFM devemos então ter conhecimento das forças que agem entre os sistemas microscópicos a distâncias muito pequenas e cuja interação é o princípio que o microscópio utiliza para funcionar. Na Fig.7.37, estão representadas as forças que agem entre a ponteira e a amostra em função da distância que as separa.

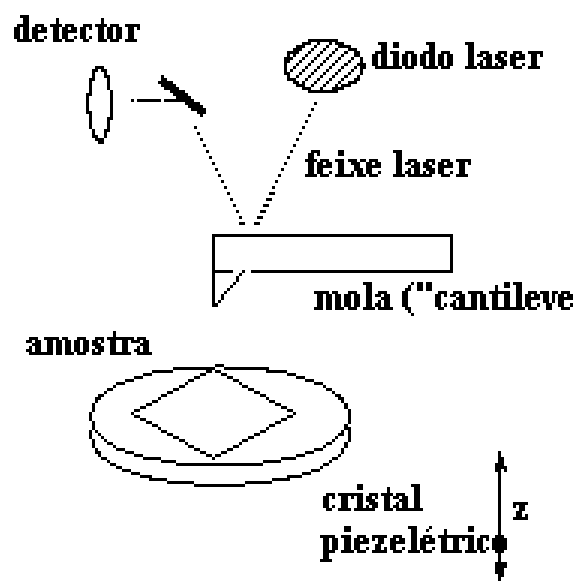


Figura.7.36a. Diagrama representativo de funcionamento do microscópio de força atômica.

Na área abaixo da linha de força nula, as forças são atrativas. Acima da linha do zero, as forças são repulsivas. Este tipo de força é proveniente do potencial de interação entre dois ou mais átomos (que pode ser Lennard-Jones, ou seja, $A/r^{12} - B/r^6$, ou qualquer outro potencial de interação entre átomos, com uma dependência desse tipo em r , sendo r a posição da ponteira em relação à superfície).

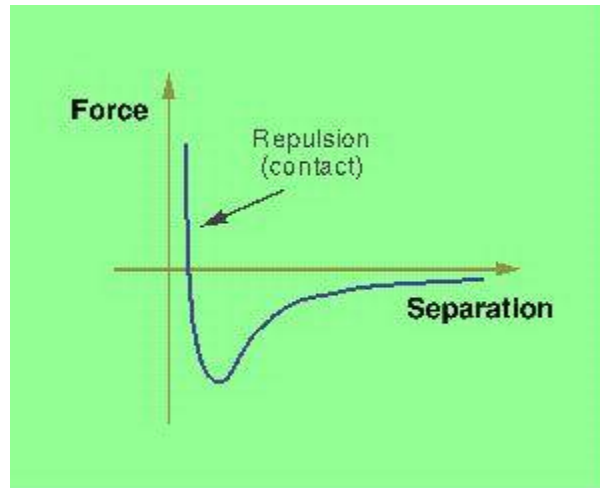


Figura.7.37. Força entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas.

A tentativa de classificação de forças é bem extensa. Por exemplo, as forças intermoleculares podem ser classificadas em três categorias: forças de origem puramente eletrostáticas (forças coulombianas entre cargas, dipolos permanentes ou quadrupolos), forças de polarização (provenientes dos momentos dipolares induzidos nos átomos e nas moléculas por campos elétricos de cargas vizinhas e/ou dipolos permanentes) e forças de natureza mecânica quântica, que dão lugar às ligações covalentes – incluindo as interações de transferência de cargas – e às interações repulsivas de intercâmbio (devidas ao princípio de exclusão de Pauli) e que são as que equilibram as forças atrativas a distâncias muito curtas. Esta classificação não é rígida e, por exemplo, nela não estão incluídas as forças magnéticas pois, se comparadas com as anteriores – dentro de sua região de interação – são muito fracas.

Certas forças, como as de van der Waals, não se enquadram dentro deste tipo de classificação e fala-se delas, como de forças intermoleculares atrativas de longo alcance e repulsivas de curto alcance.

Para dois corpos eletricamente neutros e não magnéticos, mantidos a distâncias entre uma e algumas dezenas de nanômetros, predominam estas forças de atração a "grandes" distâncias. Em 1873 van der Waals postulou a existência das forças intermoleculares, que ficaram conhecidas pelo seu nome. **Fritz London** descreveu a natureza delas e as atribuiu ao movimento dos elétrons dentro das moléculas. As interações das forças de van der Waals devidas especificamente às flutuações dos elétrons em moléculas ficaram conhecidas com o nome de **London**, de flutuação de cargas, eletrodinâmicas, ou de **dispersão**, estão presentes até em moléculas polares permanentes e são, em geral, a maior contribuição para as forças intermoleculares. É por isso que elas têm um papel muito importante em fenômenos diversos tais como adesão, tensão superficial e muitos outros.

A interação repulsiva de distâncias curtas origina-se no princípio de exclusão de Pauli: dois férmions não podem estar no mesmo estado, isto é, com o mesmo spin, o mesmo momento angular, a mesma componente z do momento angular e a mesma localização espacial.

As forças de van der Waals agindo entre dois átomos ou moléculas podem ser classificadas em forças de **orientação**, de **indução** e de **dispersão**, representadas na Fig.7.38. As forças de orientação resultam da interação entre duas moléculas polares com momentos dipolares permanentes (ver Fig.7.38a). As forças de indução se devem à interação de uma molécula polar e uma não polar, onde a polar induz uma polaridade nas vizinhanças da outra. O campo elétrico da molécula polar destrói a simetria da distribuição de cargas da molécula não polar, resultando em uma atração semelhante à registrada entre moléculas polares (ver Fig.7.38b). As moléculas não-polares possuem dipolos flutuantes finitos e momentos multipolares grandes em intervalos de tempo muito curtos, os quais interagem, dando lugar

a forças de dispersão entre eles. Para as moléculas não polares, a distribuição eletrônica é, em média, simétrica. Mas, a cada instante, uma parte da molécula possui mais elétrons que outra. Assim, cada molécula (ou átomo) se comporta como polar, mas esta "polarização" varia constantemente em grandeza e direção. Temos, então, momentos flutuantes (ver Fig.7.38c).

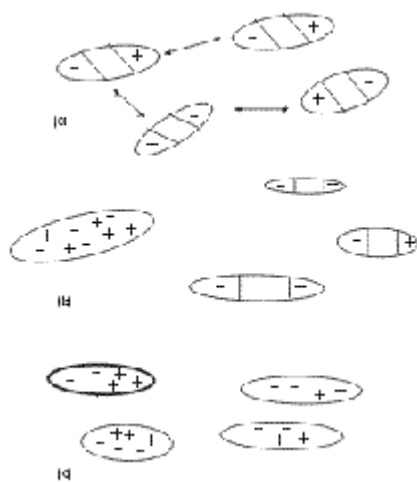


Figura.7.38. Forças de van der Waals. a) Forças de orientação; b) Forças de indução; c) Forças de dispersão.

As forças de dispersão geralmente são maiores que as de orientação e de indução, exceto no caso de moléculas polares muito fortes como as de água. As forças de dispersão ou, em geral, as forças de van der Waals são normalmente atrativas e crescem rapidamente quando as moléculas, átomos ou corpos se aproximam uns dos outros. Este efeito pode ser explicado da seguinte maneira. Quando dois átomos estão separados por uma certa distância, o tempo que leva o campo elétrico de um para chegar no outro e voltar pode ser da mesma ordem do período da própria flutuação do dipolo. Isto se deve a que à distância percorrida pela luz durante uma rotação de um elétron num átomo de Bohr é da ordem de \approx

$10^{-7} \text{ m} = 100 \text{ nm}$. A frequência da órbita de um elétron num átomo de Bohr é de $3,3 \times 10^{15}$ c/s. Assim, na sua volta, o campo encontra o dipolo instantâneo, com uma direção diferente da original e menos favorável para uma interação atrativa. Como consequência do aumento da separação, a energia de dispersão entre os dois átomos começa a decair mais rapidamente que r^{-6} , chegando a r^{-7} para $r > 100 \text{ nm}$. Isto é o que se chama *efeito de retardo* e, por isso, as forças de dispersão entre moléculas e partículas a "grandes distâncias" chamam-se *forças retardadas*. Para duas moléculas no espaço livre, os efeitos de retardo começam a uma distância entre elas de aproximadamente 5 nm e, portanto, não são de muito interesse. Entretanto, num meio onde a velocidade da luz é menor, os efeitos começam a distâncias menores e tornam-se importantes se a interação é num meio líquido. Note-se que apenas a energia de dispersão sofre efeitos de retardo; as energias de indução ou de orientação, a frequência zero, não sofrem este efeito a nenhuma distância, de forma tal que, quando a separação aumenta, as contribuições inicialmente fracas, acabam dominando a interação. Isto significa que, à medida que a distância aumenta, a dependência da energia de van der Waals entre duas moléculas varia como $-1/r^6$. As forças de dispersão retardadas, isto é, a distâncias "muito grandes" são conhecidas pelo nome de forças de **Casimir**. As não-retardadas, levam o nome de forças de **London**.

As forças de van der Waals já foram estudadas experimentalmente durante muito tempo antes da invenção dos microscópios de varredura com sonda. Para isto, foram utilizados aparelhos como o "*surface force apparatus*", instrumento mecânico que utiliza interferometria para medir distâncias e cuja resolução chega a 10^{-8} N. Para este tipo de medidas, o AFM é capaz de conseguir resolução de 10^{-10} N. Em condição ambiente (em ar, a temperatura ambiente), existirá sempre uma pequena camada de contaminação, como se

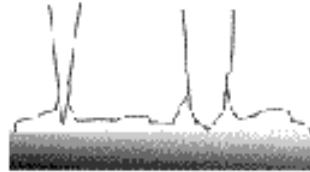
mostra na figura 4, cobrindo a superfície da amostra. Ela é composta por contaminantes do ar ambiente e/ou restos produzidos durante a preparação da amostra, os quais preenchem as irregularidades da superfície. A espessura desta camada pode variar entre 25 e 500 Å, dependendo da umidade ambiente.

Quando a ponteira se move na direção da superfície da amostra contaminada, numa certa altura ela é puxada fortemente para dentro da camada, por atração de capilaridade. Portanto, as forças atrativas são muito mais fortes quando existe camada de contaminação do que quando não há. O efeito disto pode também ser visto quando a ponteira é retraída da superfície. A atração de capilaridade tende a segurar mais fortemente a ponteira. Então, a uma dada distância, as forças podem ser menores quando a ponteira se move na direção da amostra, do que no sentido contrário.

O aspecto da ponteira é fundamental para fazer uma imagem, pois, na realidade, a imagem será a resultante das formas da ponteira e da amostra. Uma ponteira grossa, de raio grande e baixa relação entre comprimento e raio ou diâmetro (“*aspect ratio*”) terá uma grande área de interface com a camada de contaminação, resultando em forças atrativas muito grandes. Uma ponteira fina, de alta relação, terá uma área menor de interface com a camada de contaminação e, portanto, atração menor de capilaridade da amostra. Uma ponteira fina poderá, ainda, entrar e sair mais facilmente da camada de contaminação, como observado na parte inferior da Fig.7.39.



Camada de água e contaminantes



Interação da ponteira com camada de água e contaminantes

Figura.7.39. Contaminação sobre uma amostra e ponteiros dentro dela.

A amostra também afeta a adesão entre ela e a ponteira. Algumas amostras são mais suscetíveis a uma maior contaminação do que outras. É preciso levar em conta ainda que algumas amostras desenvolvem com facilidade cargas elétricas estáticas. Eletricidade estática sobre a superfície da amostra pode ter efeito significativo sobre sua interação com a ponteira, dificultando a produção de uma boa imagem.

A relação entre força e distância também pode depender da dureza da amostra. Uma amostra mole pode deformar-se como resultado das forças exercidas pela ponteira.

7.2.5.2. Princípios Básicos de Operação

No microscópio de força atômica uma ponta é acoplada a uma mola do tipo plana ou denominada ponteira (em inglês “*cantilever*”). Em resposta à força de interação entre a

ponta e a superfície, a mola é defletida. Os valores da constante de deformação da mola estão situados tipicamente na faixa de 0,001 - 100 N/m e os movimentos da ordem de 0,1 Å são detectados. A interação entre duas ligações covalentes é da ordem de 10^{-9} N, com uma distância de separação em torno de $\sim 1\text{Å}$. Esta pequena força de interação permite portanto a obtenção de imagens sem a destruição da superfície da amostra pela técnica AFM.

A técnica de AFM pode ser classificada em 2 modos de força distintos: Contato e não-contato. Quando operado no modo de não-contato, a separação entre a ponta e superfície da amostra é da ordem de 10-100 nm, e as forças como Van der Waals, eletrostática, magnéticas, capilares e outras, podem ser medidas e fornecerem informações sobre a superfície. Com separações menores, da ordem de Å, a ponta está em contato com a superfície da amostra. Neste modo, a força de repulsão iônica permite que a topografia da superfície seja mapeada com alta resolução. O AFM operado em modos distintos, os quais fornecem grande variedade de opções para a construção de imagens de diferentes tipos de amostras, gerando diferentes tipos de informação, dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho é operado na **região atrativa**, o método chama-se **não-contato**. Nesta região, a ponteira do AFM se enverga na direção da amostra. A operação na **região repulsiva** chama-se **contato** e a ponteira se dobra, afastando-se da amostra. Na Fig.7.40 é mostrada a deflexão da mola em ambos modos. No modo de não-contato ele é atraído pelas forças de capilaridade da camada de contaminação ou pelas forças de van der Waals, quando a amostra é limpa. No modo de contato, vê-se como a

deflexão da mola é na direção oposta à da amostra. Na figura.7.41 estão representadas as duas regiões que determinam os modos de operação do AFM.

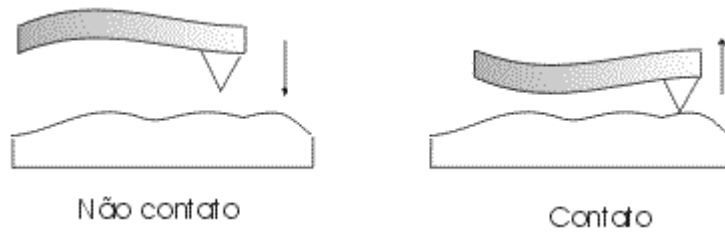


Figura.7.40. Deflexão da mola operando em não-contato e em contato.

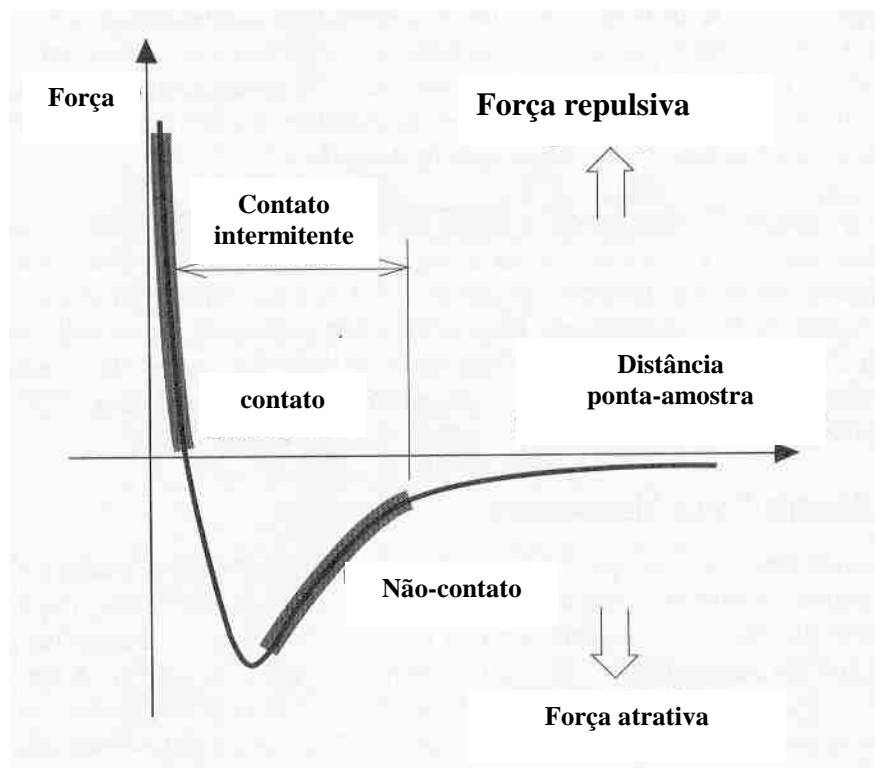


Figura7.41. Regimes de operação.

A técnica de AFM pode também ser classificada quanto ao sistema de análise utilizado. Existem atualmente dois modos básicos de operação dos equipamentos de microscopia de força atômica chamados de modo Estático (DC) e modo Dinâmico (AC).

a) Estático (DC)

No modo estático, a mola é deformada sob a ação de uma força F , que atua na ponta até que o equilíbrio estático seja alcançado. A força atuando sobre a mola é obtida pela lei de Hook, como mostrado nas equações (7.1), (7.2) e (7.3):

$$F = C_B \cdot Z_t \quad (7.1); \quad C_B = 3 \cdot E \cdot I / L^3 \quad (7.2)$$

sendo que, para uma mola de forma retangular, $I = b \cdot d^3 / 12$ (7.3)

definindo os parâmetros, C_B : constante de deformação da mola; Z_t : deformação; E : módulo de Young; I : momento de inércia; L : comprimento do 'braço'; b : largura da mola; d : espessura.

Como exemplo, uma mola retangular de silício, apresenta os seguintes parâmetros:

$E = 1.7 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, $C_B = 0.42 \text{ N/m}$, onde forças de 10^{-10} a 10^{-6} N podem ser medidas.

Para varredura da superfície da amostra para análise, dois modos podem ser utilizados. O primeiro, denominado de deflexão constante, regulando-se a distância entre a amostra e a ponta, obtemos conseqüentemente, uma força constante ($F = C_B \cdot Z_t = \text{constante}$), sendo

este é o modo mais comum. O perfil de altura, obtido geralmente através da medida das forças de Van der Waals e iônicas, são interpretados como topografia. O segundo modo, chamado de modo de deflexão variável, a posição da amostra é mantida constante e a deflexão da mola é monitorada. Este modo permite velocidades de varreduras maiores do que o de força constante.

b) Dinâmico ou “*tapping*” (AC)

No modo chamado dinâmico, a mola oscila perto da sua frequência de ressonância. A força $F(z)$ desloca a curva de ressonância. A equação para descrever o movimento do sistema torna-se mais complexa, como mostrado nas equações (7.4 a 7.6):

$$(\partial\Psi^4 / \partial x^4) + \mu / E.I (\partial\Psi^2 / \partial x^2) = F(x,z) \quad (7.4)$$

$$\Psi=Y(x)T(t); \quad (7.5)$$

$$f_n = (kl)^2 / 2\sqrt{3}\Pi (C_B/m); \quad (7.6)$$

sendo, $\mu = m/l$:densidade linear de massa; C_B :constante de deformação da mola; E : módulo de Young; I :momento de inércia; f_n :enésima solução de frequência;

Como exemplo, a mola de silício mencionada anteriormente no modo estático, apresenta no modo dinâmico, o valor de 138 kHz para a frequência no primeiro modo de vibração. Com o método dinâmico, forças de interação de 10^{-13} a 10^{-7} N, são obtidas à distância de $Z=10\text{nm}$.

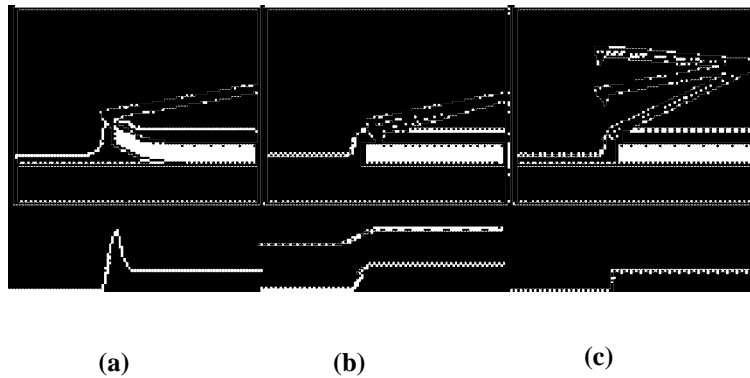


Figura.7.42. Diagrama dos modos de operação do AFM. (a) contato;(b) não-contato;(c) “tapping” ou dinâmico

7.2.5.3. Ponteira defletora (Mola plana ou “cantilever”)

A constante de deformação da mola C_B , está normalmente na faixa de 0,1 a 100 N / m, para a faixa de forças medidas pela técnica. Para medidas no modo dinâmico AC, a massa da mola também deve ser considerada. As dimensões típicas de uma mola (“cantilever”) são de $1 \times 10 \times 100 \mu\text{m}^3$. Os materiais geralmente utilizados para fabricação das pontas são Si, SiO_2 e Si_3N_4 . Dependendo do modo de operação e das características da superfície a ser analisada, a geometria e forma da ponta podem ser alteradas.

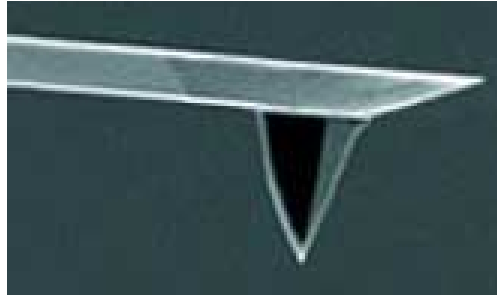


Figura7.43. Imagem da ponteira defletora AFM.

7.2.5.4. Técnicas Derivadas da Microscopia de Força Atômica (AFM)

7.2.5.4.1. Microscopia de Força Magnética (MFM)

Esta técnica derivada da microscopia de força atômica, produz imagens tridimensionais resultantes da interação da amostra da ponteira com a superfície magnética da amostra. O sistema trabalha no modo de não-contato, detectando variações na frequência de ressonância da ponta induzida pelo campo magnético da superfície da amostra, dependendo da distância de separação ponta-superfície. A imagem obtida fornece informações de topografia e propriedades magnéticas da superfície analisada. Com a varredura da ponta sobre a superfície da amostra é possível obter informações de domínios magnéticos existentes. A Fig.7.43 ilustra o sistema de operação da microscopia de força magnética. A

Fig.7.44 mostra um exemplo de utilização desta técnica de caracterização na avaliação de sistemas de armazenamento de dados na indústria de informática, fabricação de discos rígidos.

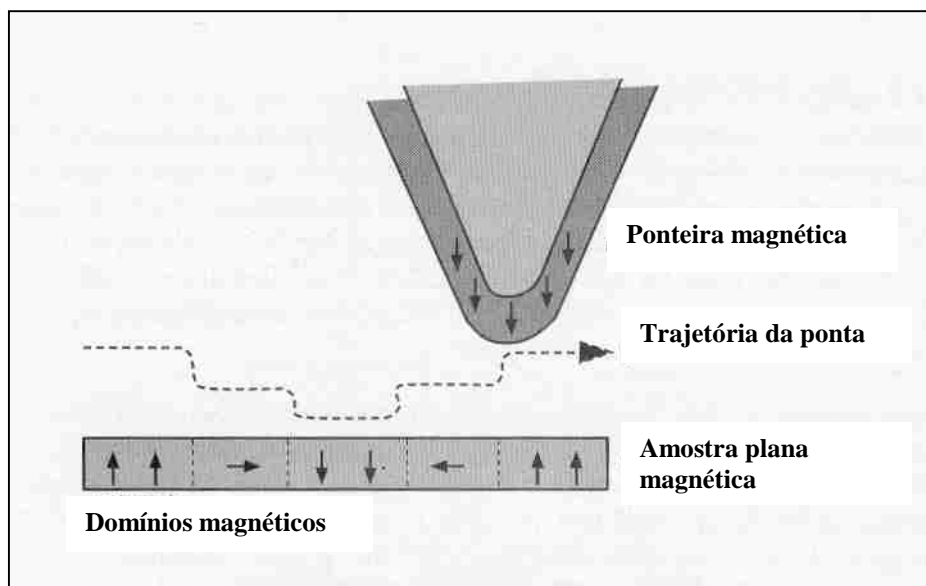


Figura7.43. Diagrama ilustrativo da MFM.

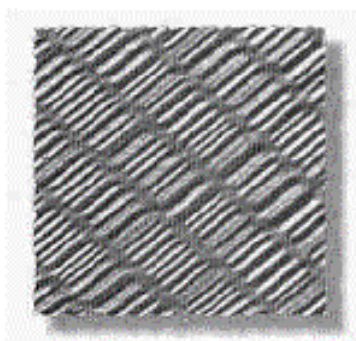


Figura7.44. Exemplo de operação da MFM na obtenção de imagem de Disco Rígido (campo da imagem 30 μm)

7.2.5.4.2. Microscopia de Eletrostática (EFM)

Esta técnica consiste em aplicar uma tensão entre a ponteira e a amostra enquanto o detector varre a superfície, sem contato. O sensor deflete sob efeito da interação da ponta-superfície sob ação de forças eletrostáticas causadas por cargas estáticas. A Fig.7.45 mostra um esquema da técnica de microscopia de força eletrostática. A presença de domínios iônicos e cargas estáticas promove a formação da imagem e simultaneamente avaliação da topografia da superfície da amostra.

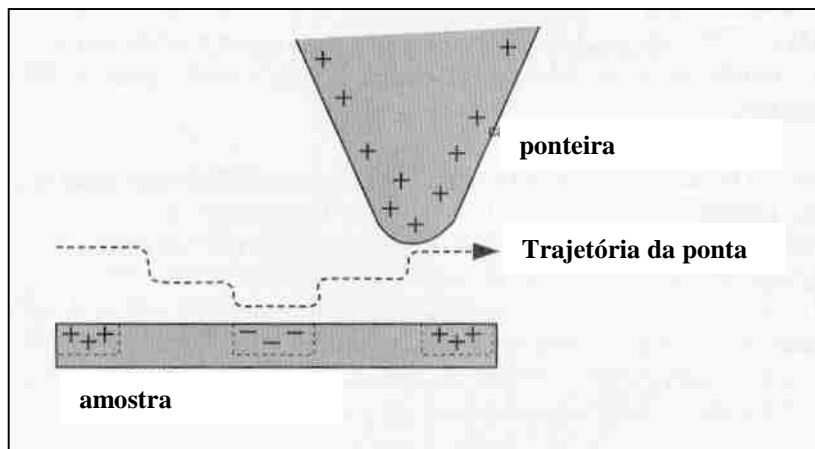


Figura7.45. Diagrama ilustrativo da EFM.

7.2.5.4.3. Outras Técnicas Derivadas da Microscopia de Força Atômica

Existem atualmente dezenas de técnicas de caracterização derivadas das forças de origem atômicas, tais como microscopia de força capilar (CFM), microscopia de força de fricção (FFM), microscopia de varredura térmica (TSM), dentre outras. Estas técnicas utilizam os princípios básicos de deflexão de uma ponteira sob ação de uma ou mais forças de interação

com a superfície da amostra. As imagens obtidas por estas técnicas possibilitam avaliar a topografia da amostra em conjunto com domínios, fases ou componentes específicos de cada sistema.

7.2.5.5. Artefatos da ponteira

As imagens de SPM são uma combinação do feitiço da ponteira e da amostra. Então, é importante que seja usada a ponteira apropriada à imagem que se quer obter. Diferentes geometrias de ponteiras são usadas para obter diferentes tipos de imagens, mas se a ponteira é mais aguda que a corrugação a ser vista teremos, em geral, uma imagem real da amostra. Entretanto, se a ponteira não consegue delinear as rugosidades da amostra por elas serem mais finas, teremos a chamada **convolução da ponteira**. A interação entre a geometria da ponteira e a superfície da amostra pode ser esquematizada como se mostra na Fig.7.46. Os artefatos devidos à ponteira resultam em geral de uma escolha errada dela em relação à amostra que se quer ver.

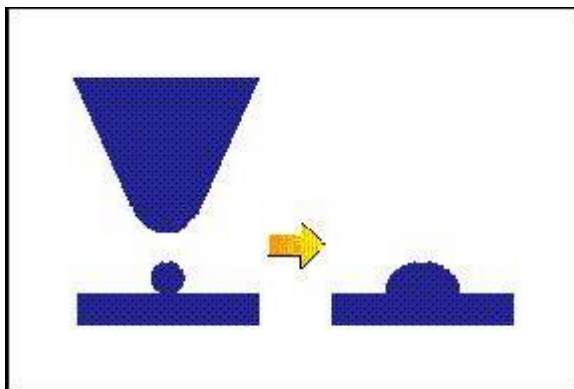
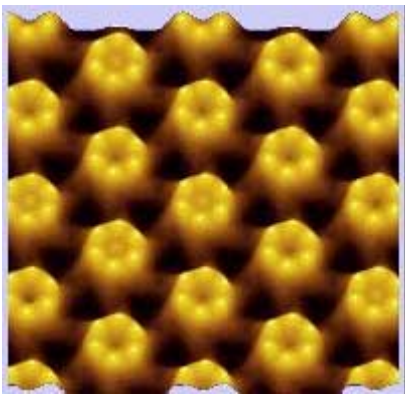


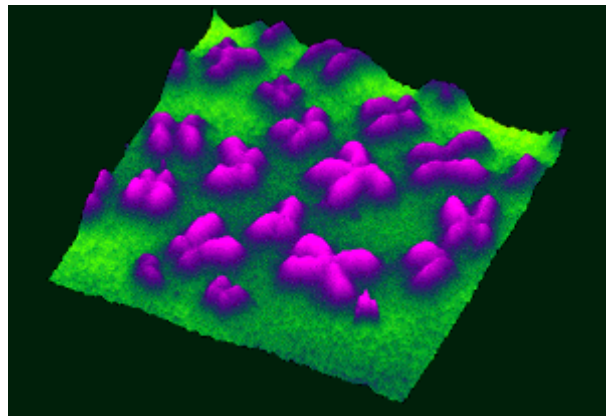
Figura7.46. Imagem dependente do feitiço da ponteira.

7.2.5.6. Aplicações de microscopia de força atômica

As imagens obtidas nos diversos campos da ciência, incluindo biomédicas, ciências dos materiais, física, semicondutores, biologia molecular, medicina, estão exemplificadas nas Fig.7.47 a Fig. 7.50.



(a)



(b)

Figura.7.47. Imagens de Microscopia de Força atômica de (a) proteínas em superfície de mica e (b) cromossomos humanos.

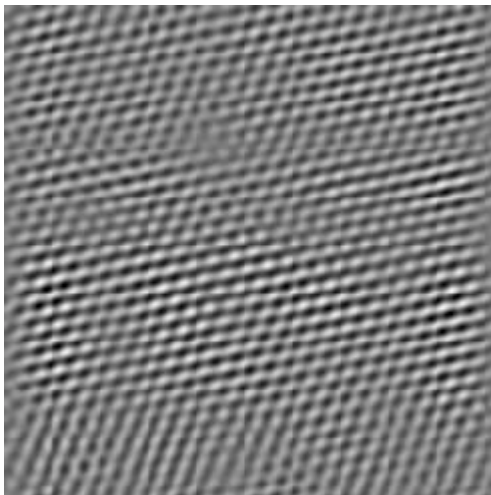


Figura.7.48. Planos cristalinos de mica atômica plana. (225 Å x 225 Å)

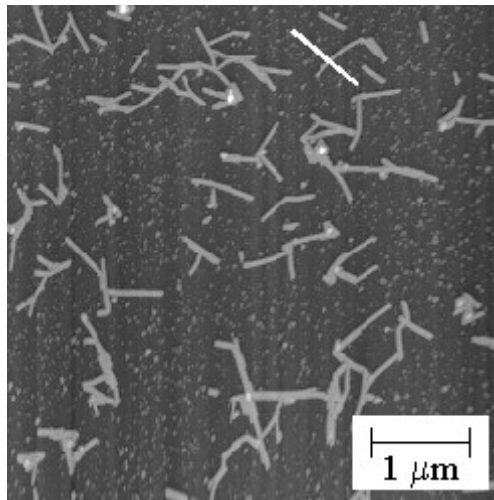


Figura.7.49. Imagem de vírus do mosaico do tabaco adsorvido em mica (“Tobacco Mosaic Virus - TMV ~ 180 Å”)

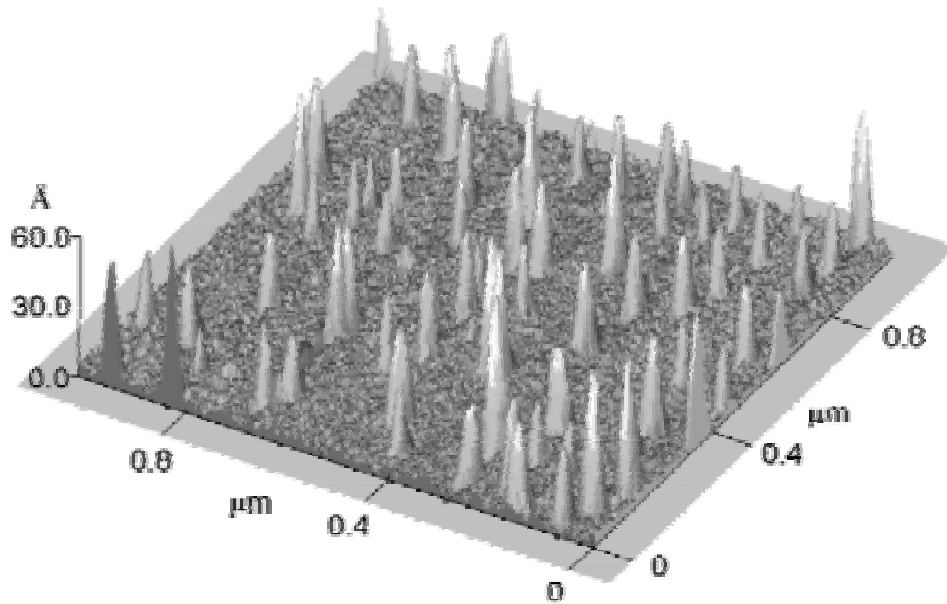


Figura.7.50. Imagem da macromolécula de Concanavalin-A adsorvida em mica.