



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAPÁ  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

ERVETON PINHEIRO PINTO

**MODELO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE A PONTA DO MICROSCÓPIO DE  
FORÇA ATÔMICA (AFM) E UMA SUPERFÍCIE PLANA**

MACAPÁ-AP

2013

ERVETON PINHEIRO PINTO

**MODELO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE A PONTA DO MICROSCÓPIO DE  
FORÇA ATÔMICA (AFM) E UMA SUPERFÍCIE PLANA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
colegiado de Física da Universidade Federal do Amapá  
como requisito para a obtenção do grau de graduação  
em Licenciatura em Física sob orientação do Prof. Dr.  
Robert Ronald Maguiña Zamora.

MACAPÁ-AP

2013

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Biblioteca Central da Universidade Federal do Amapá**

Pinto, Everton Pinheiro.

Modelo teórico da interação entre a ponta do microscópio de força atômica (AFM) e uma superfície plana / Everton Pinheiro Pinto; orientador Robert Ronald Maguiña Zamora. Macapá, 2013.  
44 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Fundação Universidade Federal do Amapá, Coordenação do Curso de Licenciatura em Física.

1. Física – Estudo e ensino. 2. Microscópio de Força Atômica. 3. Geometria. 4. Superfície plana. I. Zamora, Robert Ronald Maguiña (orient.). II. Fundação Universidade Federal do Amapá. III. Título.

CDD (22.ed). 535.332

ERVETON PINHEIRO PINTO

**MODELO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE A PONTA DO MICROSCÓPIO DE  
FORÇA ATÔMICA (AFM) E UMA SUPERFÍCIE PLANA**

BANCA AVALIADORA

---

Orientador: Dr. Robert Ronald Maguiña Zamora  
Universidade Federal do Amapá

---

Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho  
Universidade Federal do Amapá

---

Dr. Yony Walter Milla González  
Universidade Federal do Amapá

Avaliado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Dedicado a Deus, a minha avó Maria Ester, juntamente com a minha família e amigos que sempre me apoiaram. E em especial, a minha filha Emily Sophya.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por renovar a minha vida todas as manhãs, aos meus pais Maria Silvia Pinheiro Pinto e Rivaldo Almeida Pinto pelo incentivo incondicional que ambos me ofertaram, a meus avós e a todos os meus tios que várias vezes me ajudaram.

Agradeço também aos meus amigos e colegas de turma que sempre acreditaram no meu potencial e estiveram ao meu lado nos momentos bons e ruins.

Agradeço a Danizele Ramos Miranda, mãe da minha filha e meu grande amor, por me fazer forte perante as dificuldades.

Agradeço a todos os meus professores que sempre me mostraram o valor dos estudos, em especial, ao professor Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho que, acima de tudo, se tornou um grande amigo para mim. E agradeço ao meu orientador o Dr. Robert Ronald Maguiña Zamora por ter me dado a oportunidade de trabalhar com ele e por estar sempre me incentivando e orientando tanto na pesquisa científica quanto na vida, em fim, nos tornamos grandes amigos.

Por fim, agradeço a Universidade Federal do Amapá por me acolher como acadêmico durante o período da graduação.

“Eu nasci sem saber e tive apenas um pouco de tempo para mudar isso aqui e ali”.

Richard P. Feynman.

## RESUMO

Diversos modelos foram propostos na literatura para relacionar a força e a distância de interação entre os átomos que compõem a ponta do AFM e os átomos que compõem a superfície da amostra analisada (modelada como uma superfície plana, isotrópica e homogênea), porém, ainda não existe até o presente momento uma equação matemática que reúna uma descrição mais completa das grandezas físicas envolvidas nesta interação. Neste trabalho são consideradas regiões com baixa umidade relativa, pois assim a Força de Van der Waals é predominante na interação, fato observado experimentalmente. A relação força-distância é modelada para uma ponta em forma de um cone afiado e o termo atrativo de Van der Waals representa a força de adesão nessa interação. Foram feitas algumas aproximações, de acordo com resultados experimentais revisados na literatura. Com isso, foram encontradas relações para a força de Van der Waals modelada para pontas com diferentes geometrias (cone, esfera, cilindro e pirâmide). Essas relações proporcionaram uma simulação numérica feita no software de análises científica (ORIGIN), a qual ajudou a prever a força de adesão e o ponto de estabilidade mecânica (onde a força de atração é máxima) da ponta do AFM e uma superfície de mica, considerando diferentes geometrias para a ponta. Em seguida, comparando o resultado obtido na simulação numérica com o experimento realizado na PUC-RJ, onde foi utilizada uma amostra de mica e uma ponta de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), observou-se que o resultado teórico da força de adesão para a geometria piramidal ficou bem próximo do resultado experimental, o que confirmou a geometria da ponta informada pelo fabricante.

**Palavras-chave:** AFM. Ponta. Geometria. Adesão. Superfície plana.

## ABSTRACT

Several models have been proposed in the literature to relate the force and the distance of interaction between the atoms that compose the AFM tip and the atoms that compose the surface of the analyzed sample (modeled as flat, homogeneous and isotropic), but there is not until now a mathematical equation which satisfies a more complete description of the physical quantities involved in this interaction. In this work are considered regions with low relative humidity, because in these conditions the Van der Waals force is predominant in the interaction, fact which was observed experimentally. The force-distance relationship is modeled for a tip in the form of a sharp cone and the attractive term of Van der Waals represents the adhesion force in this interaction. Some approximations are made, according to experimental results reviewed in the literature. Thus, relationships were found for the Van der Waals force modeled for tips with different geometries (cone, sphere, cylinder and pyramid). These relationships have provided a numerical simulation done in scientific analysis software (ORIGIN), who helped us foresee the adhesion force and mechanical stability point (where the attractive force is maximum) of the AFM tip and a mica surface, considering different geometries for the tip. Then, comparing the result obtained in the numerical simulation with the experiment made in the PUC-RJ, where was used a sample of mica and a tip of silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), it was observed what the theoretical result of adhesion force for pyramidal geometry kept right off of experimental result, confirming the geometry of tip informed by the maker.

**Keywords:** AFM. Tip. Geometry. Adhesion. Flat surface.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Easyscan2 AFM/STM da empresa Nanosurf usado no Laboratório de Ciências dos Materiais (LabMat) do Departamento de Física da UNIFAP.....	6
Figura 2: Imagens feitas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). a) um <i>cantilever</i> de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) em forma de “V”. b) um <i>cantilever</i> de silício (Si) em forma de haste.....	6
Figura 3: analogia da dinâmica do cantilever com o sistema massa-mola.....	7
Figura 4: Imagens feitas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	8
Figura 5: esquema de funcionamento do AFM.....	10
Figura 6: curva de força que descreve a aproximação e o afastamento do <i>cantilever</i> em função da distância <i>cantilever</i> -amostra.....	12
Figura 7: átomo isolado perto de uma superfície plana (adaptado de [8]).....	13
Figura 8: átomo isolado perto a um anel retirado da superfície da figura 7 (adaptado de [8]).....	14
Figura 9: cone afiado a uma distância $D$ de uma superfície plana.....	15
Figura 10: ilustração de um disco analisado dentro do cone da figura 9.....	16
Figura 11: relação entre a geometria cônica e a esférica. a) esfera de raio $r$ . b) cone de raio $R$ e altura $h$ . c) cone de raio $R$ e altura $D$ inscrito na esfera de raio $r$ .....	19
Figura 12: relação entre a geometria cônica e a piramidal. a) cone de raio $R$ circunscrito em uma pirâmide de base quadrada de lado $L$ . b) base da pirâmide inscrita na base do cone.....	20
Figura 13: gráficos experimentais da força de adesão em função da umidade relativa do ar, ambos com uma amostra de mica. a) experimento feito no Laboratório de Nanoscopia da PUC-RJ. b) experimento encontrado na referência [9], onde foi usada uma ponta piramidal de nitreto de silício com raio do ápice igual a $15\text{ nm}$ .....	21
Figura 14: gráfico teórico comparando a interação ponta-amostra nas quatro geometrias analisadas.....	22
Figura 15: tabela teórica de comparação da adesão e do ponto estabilidade para cada geometria analisada.....	22
Figura B.1: esfera próxima de uma superfície plana.....	29
Figura B.2: cilindro, com um disco de espessura infinitesimal $dz$ inscrito, próximo de uma superfície plana.....	30
Figura B.3: pirâmide de base quadrada e com triângulos equiláteros como faces perto de uma superfície plana.....	31

Figura C.1: entrega da premiação do 3º Congresso Amapaense de Iniciação Científica, VII Mostra de TCC's e 3º Exposição de Pesquisa Científica..... 32

Figura C.2: certificado do 3º Congresso Amapaense de Iniciação Científica, VII Mostra de TCC's e 3º Exposição de Pesquisa Científica..... 32

## SIMBOLOGIA

$A$  e  $B$  - Constantes características do potencial de Lennard-Jones.

$x$  e  $z$  - Coordenadas de posição.

$N/m$  - Newton por metro.

$\mu m$  e  $nm$  – Micrometro e nanômetro, respectivamente.

$D$  - Distância ponta-amostra.

$r$  – Distância entre dois átomos.

$W(r)$  - Potencial de Lennard-Jones (energia potencial entre dois átomos).

$d\Omega$  - Número de átomos contido em um volume.

$W_a(D)$  – Energia potencial entre um átomo isolado e uma superfície plana.

$\rho_s$  – Densidade de átomos por volume da superfície plana.

$W_c(D)$  - Energia potencial entre um cone afiado e uma superfície plana.

$\rho_c$  – Densidade de átomos por volume do cone afiado.

$h$  - Altura do cone afiado.

$\alpha$  - Semi-ângulo de abertura do cone afiado.

$nN$  e  $H(\%)$  – Nanonewton e umidade relativa do ar, respectivamente.

$\varepsilon$  – Energia potencial mínima entre dois átomos.

$\sigma$  – Distância da energia potencial mínima entre dois átomos.

$H$  - Constante de Hamaker

$R$  – Raio da base do cone afiado.

$F_c(D)$ ,  $F_s(D)$ ,  $F_{cil}(D)$  e  $F_p(D)$  – Força de interação cone-superfície, esfera-superfície, cilindro-superfície e pirâmide-superfície, respectivamente.

$F_{Ac}(D)$ ,  $F_{AE}(D)$ ,  $F_{Acil}(D)$  e  $F_{Ap}(D)$  - Força de adesão cone-superfície, esfera-superfície, cilindro-superfície e pirâmide-superfície, respectivamente.

$F_{Rc}(D)$ ,  $F_{RE}(D)$ ,  $F_{Rcil}(D)$  e  $F_{Rp}(D)$  - Contribuição repulsiva da força de interação cone-superfície, esfera-superfície, cilindro-superfície e pirâmide-superfície, respectivamente.

$F_{adh}$ - Força de adesão total.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1: O MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA</b> .....	5
1.1 O <i>CANTILEVER</i> .....	6
1.2 A PONTA (OU SONDA) .....	7
1.3 FORÇAS ENTRE A PONTA E A AMOSTRA .....	8
1.4 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO AFM .....	9
<b>CAPÍTULO 2: MODELO CÔNICO</b> .....	13
2.1 INTERAÇÃO ÁTOMO-SUPERFÍCIE .....	13
2.2 INTERAÇÃO CONE-SUPERFÍCIE .....	15
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	17
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	24
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	25
<b>APÊNDICE A</b> .....	27
<b>APÊNDICE B</b> .....	29
<b>APÊNDICE C</b> .....	32

## INTRODUÇÃO

Atualmente são conhecidos diversos tipos de microscópios de varredura por sonda ou SPM (do inglês *Scanning Probe Microscope*) entre os quais é possível citar o Microscópio de Tunelamento ou STM (do inglês *Scanning Tunneling Microscope*) e o Microscópio de Força Atômica ou AFM (do inglês *Atomic Force Microscope*). Essa classe de microscópios tem como componente essencial uma ponta ou sonda que varre a superfície da amostra detectando mudanças em seu relevo através de variações de grandezas físicas que dependem da variante do SPM escolhida.

O princípio de funcionamento do STM, por exemplo, é baseado em um fenômeno quântico chamado de efeito túnel ou tunelamento. A ponta ou sensor de tunelamento mede a corrente elétrica que passa entre a amostra e a ponta metálica posicionada quase tocando a superfície da amostra (que deve ser condutora). Quando a distância ponta-amostra é de aproximadamente 10 angstroms (que equivale a  $1\text{ nm}$  ou  $10^{-9}\text{ m}$ ), os elétrons da amostra começam a tunelar na direção da ponta ou vice-versa dependendo da polaridade da voltagem aplicada entre a ponta e a amostra, gerando uma corrente elétrica conhecida como corrente de tunelamento. A corrente elétrica detectada é diretamente proporcional à voltagem aplicada e exponencialmente proporcional à distância de separação entre a amostra e a ponta, de maneira que a resolução do STM é reduzida com o aumento da distância ponta-amostra. Essas variações de corrente elétrica detectadas são enviadas para um computador onde a topografia (imagem gráfica) da superfície da amostra é construída [1].

Por outro lado, o princípio de funcionamento do AFM está baseado na interação que ocorre, ao longo da varredura, entre os átomos que compõem a sua ponta e os átomos que compõem a superfície da amostra. Por isso, ao comparar o STM com o AFM é fácil perceber que o segundo possui a vantagem de fazer imagens tanto de superfícies condutoras quanto isolantes, já que todos os materiais são compostos por átomos [2,3,4]. O funcionamento do AFM é descrito com mais detalhes no capítulo 1 deste trabalho.

Os instrumentos citados acima estão presentes no Laboratório de Ciências dos Materiais (LabMat) do Departamento de Física da Universidade Federal do Amapá (UNIFAP) e são ambas ferramentas importantes na caracterização de superfícies, pois são capazes de gerar imagens com resolução atômica. Neste trabalho é dada ênfase à Microscopia de Força Atômica que, além de ajudar na descrição da estrutura superficial da amostra, é também uma técnica bastante utilizada para o estudo de propriedades mecânicas e tribológicas

(propriedades relacionadas com movimento relativo) de superfícies na escala nanométrica (da ordem de  $10^{-9}$  m).

Para a interação ponta-amostra existem alguns modelos teóricos que ajudam a prever resultados para medidas de adesão, de rugosidade, de atrito, de dureza e rigidez, entre outras grandezas que podem ser medidas através da interação entre a ponta e a superfície da amostra [5,6,7,8]. Entretanto, os modelos mais utilizados não conseguem descrever de maneira satisfatória todos os resultados experimentais adquiridos com o AFM, por isso é preciso aprimorá-los.

Neste trabalho o foco está voltado para a força de adesão (força que surge ao separar duas superfícies em contato), considerando regiões com baixa umidade relativa, pois assim, a contribuição da força de capilaridade (que surge devido à formação de camadas de água na interface ponta-amostra) é desprezível, e a interação ponta-amostra é dominada pelas forças de Van der Waals [9]. Serão dados mais detalhes das forças de Van der Waals na seção 1.3.

O entendimento da adesão entre superfícies na escala nanométrica é extremamente importante para o desenvolvimento da nanotecnologia e da nanociência, pois nesta escala qualquer tipo de interação influencia de forma considerável o sistema físico. Peter Eaton et al mostraram que a força de adesão aumenta quando a área efetiva de contato aumenta. Isso foi observado através de um mapa da adesão num filme composto pelos polímeros PDDMA/PMMA, indicando que as regiões de maior adesão encontram-se nas interfaces de regiões heterogêneas [10]. Sergei N. Maganov mostrou o que se pode fazer usando um AFM no estudo de superfícies de polímeros, incluindo a análise da adesão [11]. D. Erts et al combinaram o AFM com o MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) para estudar interações, tal como a adesão, entre uma ponta de ouro e uma amostra coberta por uma camada também de ouro [12]. Hartmut Gliemann et al investigaram como ocorre à adesão de partículas esféricas do polímero polyelectrolyte brushes sobre um substrato de mica usando o AFM [13].

Com relação aos modelos para a adesão ponta-amostra, a importância de existir uma descrição analítica para esta interação surge devido ao fato de sempre existir certo desgaste tanto da ponta quanto da amostra, provenientes do movimento relativo entre as duas superfícies. Desgastes da ponta modificam esta interação, já que a força de adesão depende da geometria das superfícies em contato, assim, podem surgir traços falsos nas imagens conhecidos como artefatos de imagens, podendo gerar confusão com as características superficiais da amostra, o que levaria a uma caracterização errada da mesma.

Assim, com uma descrição analítica para a força de adesão é possível prever a adesão máxima entre a ponta e a superfície da amostra, algo que pode ser confirmado experimentalmente com o AFM. Dessa forma, esta previsão evitaria que o pesquisador ao programar sua varredura utilize uma força muito grande, causando danos à superfície da amostra. Claro que para isto é necessário que haja um modelo teórico que consiga fornecer resultados bem próximos dos observados nos experimentos, o que faz a própria Física exigir o aprimoramento dos modelos ao longo dos anos, para que estes possam descrever e prever fenômenos com a melhor aproximação possível.

No livro “Intermolecular and Surface Forces” de Jacob N. Israelachvili a relação força-distância de Van der Waals é apresentada para a interação entre diferentes corpos homogêneos e isotrópicos, como por exemplo, entre uma esfera e uma superfície plana [8]. Este é o modelo mais utilizado para descrever a interação ponta-amostra, pois apesar das pontas de AFM geralmente possuírem geometria piramidal ou cônica, nelas existe um ápice aproximadamente esférico e, além disso, as forças de Van der Waals só são significativas para distâncias da ordem de alguns angstroms (múltiplos de  $10^{-10}$  m), por isso é no ápice das pontas que se localizam os átomos que mais influenciam na interação ponta-amostra. Hans-Jürgen Butt et al apresentaram de forma geral a técnica da Microscopia de Força Atômica e, entre outras coisas, falaram do modelo de Van der Waals para a relação força-distância [5], o que traz a ideia de uma possível relação analítica entre as diferentes geometrias propostas para a ponta do AFM, que surgiram através de observações utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), já que estas pontas possuem dimensões muito pequenas.

Para o modelo aqui apresentado, primeiramente é considerada uma ponta em forma de um cone afiado interagindo com uma superfície plana (ambos homogêneos e isotrópicos) para depois serem feitas algumas aproximações, de acordo com os parâmetros experimentais e teóricos observados em pesquisas anteriores [5,6], na tentativa de relacionar com o modelo cônico outras geometrias como a esférica, a cilíndrica e a piramidal. A base teórica utilizada para entender como cada átomo da ponta se comporta perto dos átomos que compõem a superfície plana é fundamentada no potencial de Lennard-Jones (potencial de origem Quântica), onde a interação entre um par de átomos é descrita em função da distância entre ambos [2,5,8].

Dessa forma, no capítulo 2 calcula-se a energia potencial entre um átomo isolado e uma superfície plana e em seguida considera-se um cone afiado composto por átomos

semelhantes ao átomo isolado citado anteriormente. Assim, a energia potencial entre o cone afiado e a superfície plana pode ser calculada a partir do resultado átomo-superfície.

Outro fator muito importante para a construção do modelo é entender detalhadamente como funciona o AFM, pois todo o trabalho está baseado no modo de operação deste microscópio. Assim, no capítulo 1 é apresentada uma breve descrição do surgimento e funcionamento do Microscópio de Força Atômica.

De modo geral, este trabalho foi desenvolvido com o intuito de aprimorar o modelo analítico proposto à interação da ponta do AFM com superfícies consideradas planas. Têm-se como objetivos específicos: prever a força de adesão máxima entre a ponta e a superfície plana, calcular o ponto de estabilidade mecânica (ponto onde a adesão é máxima) na interação ponta-amostra e relacionar no modelo analítico as diferentes geometrias propostas para a ponta do AFM, com a intenção de investigar quantitativamente a influência da geometria da ponta na interação com a superfície da amostra.

É preciso ressaltar também que o trabalho aqui apresentado está fundamentado no experimento realizado no Laboratório de Nanoscopia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), no qual a força de adesão ponta-amostra foi medida em função da umidade relativa do ar para uma ponta de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e uma amostra de mica.

Ao longo do desenvolvimento do modelo foram utilizadas algumas ferramentas matemáticas como o cálculo diferencial e integral e a expansão em série de Taylor [14]. Além disso, alguns princípios da Física Atômica também foram necessários como o potencial de Lennard-jones e o Teorema de Hellmann-Feynman [8,15]. Após o cálculo analítico utilizou-se ainda, o *software* Origin, para a realização de uma simulação numérica da curva de força-distância entre a ponta do AFM e a superfície da amostra de mica. Esta simulação foi comparada com o resultado experimental e está descrita com detalhes no capítulo 3 deste trabalho.

O trabalho descrito nestas laudas foi premiado como o melhor Trabalho de Conclusão de Curso na área de Ciências Exatas no 3º Congresso Amapaense de Iniciação Científica, VII Mostra de TCC's e 3º Exposição de Pesquisa Científica realizado no período de 14 a 16 de novembro de 2012, nos auditórios da Universidade Federal do Amapá e no Complexo Meio do Mundo, Macapá-AP (ver apêndice C).

## CAPÍTULO 1: O MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA

Um dos feitos mais importantes da nanociência foi à invenção do STM em 1981 pelos pesquisadores Gerd Binnig e Heinrich Rohrer do laboratório da IBM (International Business Machines) em Zurique na Suíça, pois este microscópio possibilitou pela primeira vez a geração de imagens de superfícies com resolução atômica [2].

Após a invenção do STM vários outros equipamentos foram construídos para o estudo da matéria na escala nanométrica, fazendo surgir uma nova classe: os microscópios de varredura por sonda. Em 1986, os inventores do STM ganharam o Prêmio Nobel de Física e, neste mesmo ano, a partir de uma modificação do STM, combinado com um Perfilômetro Stylus (aparelho usado para medir rugosidade em escala microscópica), Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber desenvolveram o Microscópio de Força Atômica [2,3,4].

O Microscópio de Força Atômica surgiu para resolver uma limitação do STM, no qual é exigido que a amostra seja semicondutora ou condutora, pois com o AFM é possível estudar também todo o tipo de material isolante, já que este não utiliza corrente de tunelamento para produzir imagens.

O primeiro AFM comercial, com produção em série, foi apresentado em 1989 [4]. A partir desta data, os trabalhos publicados utilizando a Microscopia de Força Atômica (como ferramenta essencial ou de suporte) aumentaram em grande número por todo o mundo [1,5,6].

Atualmente pode-se dizer que o AFM é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de superfícies na escala nanométrica, mas o funcionamento deste depende de um conjunto de outros instrumentos. Assim, é possível dizer que o AFM, além de seus componentes internos básicos, como por exemplo, a sonda ou ponta que fica presa em um suporte chamado de *cantilever*, cerâmicas piezelétricas para posicionar a amostra e fazer varreduras, também necessita de outros instrumentos acoplados a ele como circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da ponta e um computador para mover os scanners de varredura, armazenar dados e os converter em imagens por meio de *softwares* específicos para isso [2,5]. Na figura 1, tem-se uma imagem do AFM utilizado no Labmat do Departamento de Física da UNIFAP.



Figura 1: Easyscan2 AFM/STM da empresa Nanosurf usado no Laboratório de Ciências dos Materiais (LabMat) do Departamento de Física da UNIFAP.

Além de conhecer os componentes básicos do AFM e suas funções, para entender o funcionamento deste microscópio também é necessário ter conhecimento a respeito das forças que agem entre sistemas microscópicos, em distâncias da ordem na qual a ponta do AFM interage com a amostra.

### 1.1 O CANTILEVER

O suporte que sustenta a ponta do AFM é chamado de *cantilever* (que no inglês significa balanço ou viga) pode ter forma de “V” ou de haste, em geral retangular [2,5]. Na figura 2, são apresentadas duas imagens feitas com o MEV dos dois tipos de *cantilevers* mais utilizados nos experimentos com o AFM.

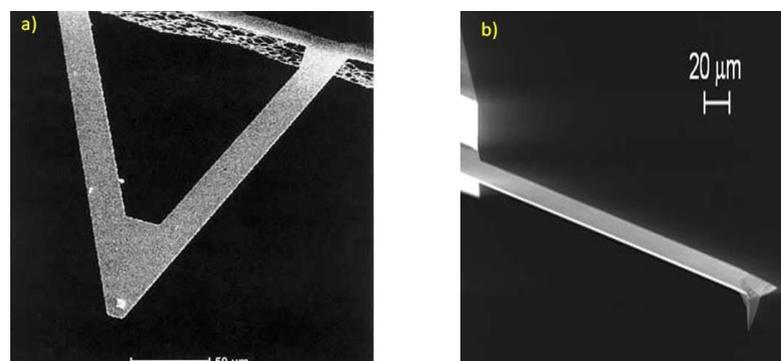


Figura 2: Imagens feitas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). a) um *cantilever* de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) em forma de “V”. b) um *cantilever* de silício (Si) em forma de haste.

Durante a varredura o *cantilever* sofre deflexões devido à interação ponta-amostra. Na região de forças atrativas o suporte se curva na direção da amostra e na região de forças

repulsivas ele se curva na direção contrária (será mais bem entendida a ideia de regiões de força na seção 1.3).

O estudo da dinâmica do *cantilever*, já que ele é facilmente deformável, pode ser feito fazendo analogia com um sistema massa-mola segundo a lei de Hooke  $F = -kx$ , sendo  $x$  a deflexão do suporte e  $k$  a sua constante elástica (determinada pelo material do qual o *cantilever* é feito e pela geometria deste) [2]. Na figura 3 é mostrada uma ilustração desta analogia.

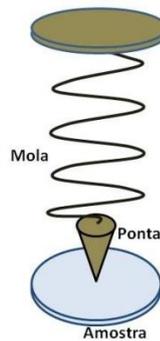


Figura 3: analogia da dinâmica do cantilever com o sistema massa-mola.

A constante elástica do *catilever* deve ser tão pequena quanto possível, para poder atingir alta sensibilidade e não permitir que a ponta danifique a amostra. Por outro lado, ele necessita de uma alta frequência de ressonância para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas, tais como: trânsito na rua, barulho de outros equipamentos, balanço de prédios altos, entre outros.

A frequência de ressonância do sistema massa-mola é dada por  $w_0 = (k/m)^{1/2}$ , onde  $m$  é a massa efetiva que carrega a mola [16]. Assim, para conseguir um valor grande de  $w_0$  basta fabricar pontas tão pequenas quanto possível, o que levou diretamente a ideia da utilização de técnicas de microfabricação na produção de *catilevers*, geralmente, feitos de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou silício puro e, podendo serem feitos já com uma ponta fixada em suas extremidades.

## 1.2 A PONTA (OU SONDA)

Para obter um entendimento adequado da interação ponta-amostra é muito importante conhecer o material do qual a amostra é feita tal como o material que compõem a ponta e, além disso, conhecer a geometria da ponta utilizada. A ponta de AFM mais comum é uma

pirâmide de nitreto de silício como na figura 4(a), sua base quadrada possui um lado de aproximadamente  $5 \mu m$  e o raio do ápice é aproximadamente  $100 nm$ . Outra geometria muitas vezes utilizada é a da ponta em forma de um cone afiado feita de silício como na figura 4(b), com raio da base variando de  $3$  a  $6 \mu m$  e raio do ápice de aproximadamente  $20 nm$ . As alturas das pontas de AFM variam entre  $10$  e  $20 \mu m$  [2,5,6].

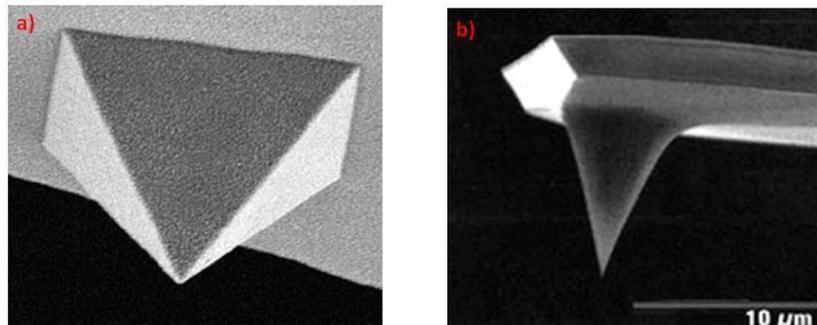


Figura 4: Imagens feitas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Deve-se ressaltar ainda, que em condições ambiente (em ar e a temperatura ambiente) existe sempre uma camada de contaminação proveniente da umidade relativa do ar, nesta camada podem existir resíduos que preenchem as irregularidades da superfície da amostra e, além disso, esta camada faz com a interação ponta-amostra se torne mais intensa devida à capilaridade. Assim, uma ponteira fina pode entrar e sair mais facilmente da camada de contaminação, evitando que a ponta seja danificada.

### 1.3 FORÇAS ENTRE A PONTA E A AMOSTRA

No momento em que está ocorrendo à varredura, todos os átomos da ponta do AFM interagem com todos os átomos da superfície da amostra e, dependendo da distância ponta-amostra, essas interações podem ser atrativas ou repulsivas. A repulsão acontece quando os átomos dos dois materiais estão tão próximos (na distância de uma ligação química) que as nuvens eletrônicas destes começam a se repelir enfraquecendo a força atrativa, esta repulsão é consequência direta do Princípio de Exclusão de Pauli, o qual afirma que dois férmions idênticos, como por exemplo, dois elétrons, não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente (interação de origem quântica) [2,17,18]. Por outro lado, a atração, que é o foco deste trabalho, está diretamente relacionada com as Forças de Van der Waals.

As Forças de Van der Waals têm uma natureza elétrica e surgem devido à polarização das moléculas que ocorrem através de campos elétricos de cargas vizinhas ou dipolos permanentes. Estas forças podem ser classificadas em forças de orientação, de indução e de dispersão [2,18,19]:

- I. Forças de orientação: resultam da interação entre duas moléculas polares com momentos dipolares permanentes.
- II. Forças de indução: se devem à interação de uma molécula polar e uma apolar, onde a molécula polar induz uma polaridade nas vizinhanças da outra. O campo elétrico da molécula polar destrói a simetria da distribuição de cargas da molécula apolar, resultando em uma atração semelhante à registrada entre moléculas polares.
- III. Forças de dispersão: resultam da interação entre dipolos flutuantes que ocorrem em moléculas apolares, esses dipolos são finitos com intervalos de tempo muito curtos. Para as moléculas apolares 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, dando origem a momentos dipolares flutuantes.

Deve-se ressaltar, por fim, que existem outros tipos de interação que podem ser consideradas neste estudo, como forças magnéticas e atração gravitacional, entretanto, dentro da região de interação ponta-amostra elas são muito fracas quando comparadas com as forças citadas anteriormente, sendo assim é possível desprezá-las.

#### 1.4 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO AFM

De modo geral, quando a ponta do AFM se aproxima da amostra (a uma distância da ordem de alguns angstroms), os primeiro átomos da ponta interagem com os átomos que compõe a superfície da amostra. Ao longo da varredura, o suporte que sustenta a ponta (o *cantilever*) sofre deflexões por causa da interação atômica, desviando o laser que incide sobre ele, por sua vez, o laser é detectado por um fotodiodo que envia essas informações para o controle de realimentação que ajusta a posição da amostra e para o computador onde é construída a topografia da amostra. Uma ilustração do esquema de funcionamento do AFM está exposta na figura 5.

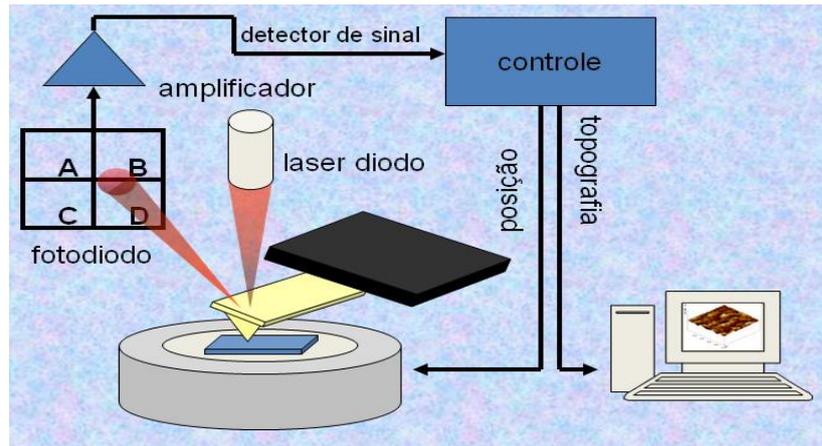


Figura 5: esquema de funcionamento do AFM.

O AFM opera medindo as forças de interação entre a ponta do microscópio e a amostra, as quais causam a deflexão do cantilever (como já foi mencionado na seção 1.1, a força exercida pelo *cantilever* sobre a amostra pode ser calculada pela lei de Hooke) com o intuito de gerar imagens. Assim, a partir do que já foi mencionado até aqui, é fácil perceber que existem vários aspectos que podem interferir na interação ponta-amostra, como por exemplo: a existência de sujeira na amostra, a umidade relativa do ar, os materiais que compõem a amostra e a ponta, e ainda a geometria da ponta [9,20].

Com relação à geração de imagens em AFM, existem três modos de operação: o modo contato, o modo *tapping* e o modo não contato.

- I. Modo contato: é o modo mais utilizado para fazer imagens, porém, é recomendável usá-lo, de preferência, em amostras parcialmente duras. Atua na região de forças repulsivas, por isso a constante elástica do *cantilever* deve ser de menor valor possível, para conseguir boa flexão e não danificar a amostra. O *cantilever* utilizado neste modo é, geralmente, em forma de “V” (consultar seção 1.1) para minimizar as forças laterais de atrito, que poderiam degradar as imagens. E a ponta para o modo contato possui, em geral, a forma piramidal (ver seção 1.2).
- II. Modo *tapping*: neste modo o *cantilever* oscila quase na sua frequência de ressonância (por isso precisa de uma constante elástica grande o suficiente), com alta amplitude, mantendo um contato intermitente com a amostra (tocando a superfície da amostra periodicamente). Assim, dependendo da distância média entre a ponta e a amostra, a amplitude de oscilação é reduzida. No modo *tapping*, como o contato é intermitente, as forças de atrito da ponta sobre a amostra são desprezíveis. E com relação às pontas utilizadas neste modo, elas geralmente possuem forma cônica (ver seção 1.2). Este modo

vem sendo muito utilizado para o estudo de polímeros e materiais biológicos, pois além de dificilmente danificar a amostra, ele é capaz de fornecer a imagem de contraste de fase, onde é possível obter informações sobre a heterogeneidade da amostra.

- III. Modo não contato: neste modo o *cantilever* oscila na sua frequência de ressonância com baixa amplitude, assim a amostra não é tocada e não existe preocupação em relação à contaminação da ponta. Atua na região de forças atrativas, por isso exige que o *cantilever* seja suficientemente rígido com constante elástica de valor alto. O modo não contato é utilizado para a realização de imagens de amostras muito moles, e na prática é muito semelhante ao modo *tapping* (por isso é pouco utilizado), porém, fornece imagens com menos detalhes devido à ponta estar sempre com certo afastamento da amostra ao longo da varredura.

Outro conceito muito importante na utilização do AFM como ferramenta na caracterização de materiais são as curvas de força.

Para obter experimentalmente uma curva de força, a qual permite quantificar propriedades da amostra como elasticidade e adesão, a ponta do AFM é bruscamente aproximado da amostra, fazendo com que a interação ponta-amostra fique intensa, e em seguida é afastada. Na figura 6, tem-se um exemplo fictício de uma curva de força típica de AFM, na qual é possível observar que no ponto A o *cantilever* não sofre deflexão devido à ponta está muito afastada da amostra, ao se aproximar a ponta da amostra, no ponto B, o *cantilever* começa a sentir uma interação. Com a ponta praticamente em contato com a amostra, a deflexão do *cantilever* aumenta consideravelmente devido as forças repulsivas (ver seção 1.3), se o *cantilever* for suficientemente rígido a ponta indenta (penetra) a superfície da amostra e informações sobre a elasticidade da amostra podem ser retiradas da inclinação no ponto C da curva de força. Quando está ocorrendo o afastamento, a força de adesão entre os átomos da ponta e da amostra fazem com que o *cantilever* se curve bruscamente na direção da amostra, o que está indicado no ponto D. No momento em que a adesão ponta-amostra é rompida, o AFM fornece uma medida local de adesão, como é mostrado no ponto E da curva de força. A deflexão do *cantilever* é fornecida pelo AFM em volts, devido à cerâmica piezelétrica que controla o movimento do suporte na direção vertical.

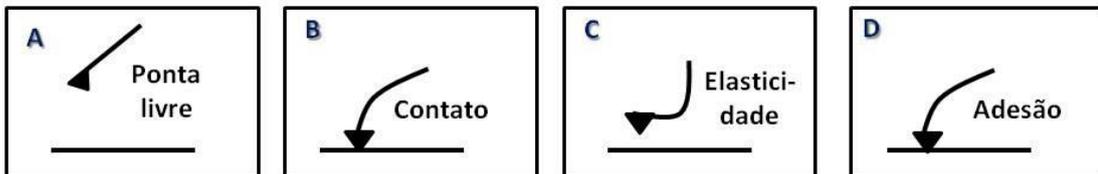
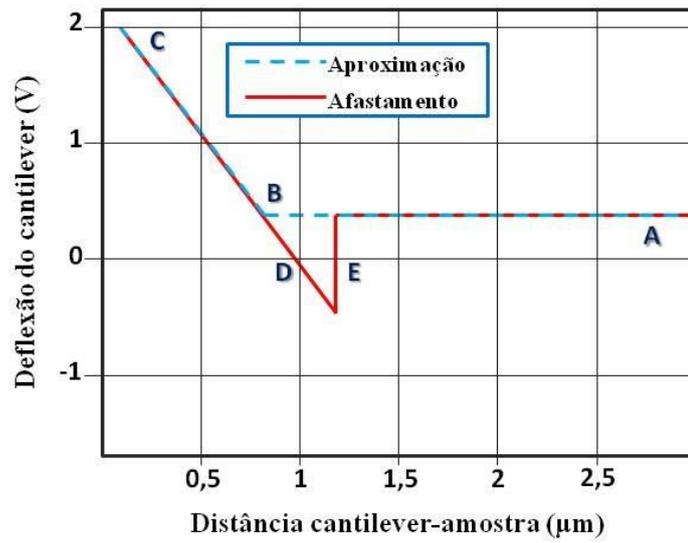


Figura 6: curva de força que descreve a aproximação e o afastamento do *cantilever* em função da distância *cantilever*-amostra.

## CAPÍTULO 2: MODELO CÔNICO

### 2.1 INTERAÇÃO ÁTOMO-SUPERFÍCIE

Sabe-se que tanto a ponta do AFM quanto a amostra são constituídos de átomos, assim, a interação entre ambos é proveniente das interações entre esses átomos. Para entender melhor esse comportamento, primeiramente, é necessário analisar como se comporta um átomo isolado próximo de uma superfície plana, homogênea e isotrópica (fig. 7).

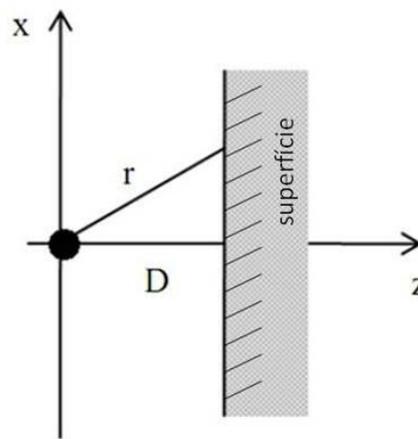


Figura 7: átomo isolado perto de uma superfície plana (adaptada de [8]).

Ao analisar um átomo isolado perto de uma superfície, deve-se observar o fato de que este interage com todos os átomos que compõem a superfície. Consideram-se estas interações aditivas por pares, isto é, como se cada par de átomos (formados entre o átomo isolado e os átomos da superfície) interagindo, não fosse afetado pela presença de outros átomos vizinhos, fazendo cada par de interações serem independente de outro, pois assim, é possível somar cada um desses pares de interações através de uma integral. Para isso, usa-se o Potencial de Lennard-Jones, eq. (1), que ajuda a entender como acontece cada par de interações:

$$W(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes e  $r$  é a distância entre dois átomos. Nesta expressão tem-se um termo atrativo, com o sinal negativo, e um termo repulsivo, com o sinal positivo.

Agora, seja uma secção infinitesimal em forma de anel dentro da superfície da fig. 7, o qual possui volume igual a  $2\pi x dx dz$ , com densidade de átomos por volume  $\rho_s$  contida nele (fig. 8).

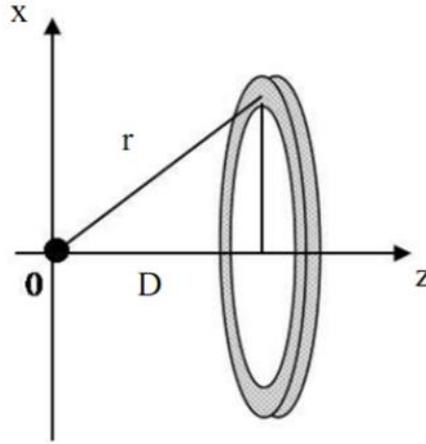


Figura 8: átomo isolado perto a um anel retirado da superfície da fig.7 (adaptado de [8]).

Para somar os pares de interações entre o átomo isolado e todos os átomos que compõem a superfície, pode-se estender o anel da fig. 8 de acordo com a eq. (2):

$$W_a = \iint W(r) 2\pi\rho_s x dx dz \quad (2)$$

onde  $W(r)$  é dado pela eq. (1) e  $2\pi\rho_s x dx dz$  é o número de átomos contidos no anel (multiplicou-se a interação de um par de átomos pelo número de átomos contidos no anel).

Entretanto, antes de estender o anel sobre toda a superfície, deve-se observar o fato de que a superfície parece muito grande perto de um único átomo, assim, é possível considerá-la como semi-infinita em relação ao referencial do átomo, e então, para encontrar a energia potencial átomo-superfície basta resolver a integral da eq. (3), fazendo variar o raio do anel e a sua profundidade.

$$W_a = -2\pi A\rho_s \int_D^\infty dz \int_0^\infty \frac{x}{(z^2+x^2)^3} dx + 2\pi B\rho_s \int_D^\infty dz \int_0^\infty \frac{x}{(z^2+x^2)^6} dx \quad (3)$$

Após a integração, tem-se a energia potencial entre um átomo isolado e uma superfície plana, mostrada na eq. (4):

$$W_a(D) = -\frac{2\pi A\rho_s}{12D^3} + \frac{2\pi B\rho_s}{90D^9} \quad (4)$$

onde  $A$  e  $B$  são as mesmas constantes da eq. (1) e  $\rho_s$  é a densidade de átomos por volume da superfície.

## 2.2 INTERAÇÃO CONE-SUPERFÍCIE

Imagens feitas com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) revelam que as pontas de AFM geralmente possuem a forma de um cone afiado ou de uma pirâmide de base quadrada [7,21,22,23]. De acordo com essas observações, pode-se modelar uma ponta de AFM como um cone afiado e homogêneo, constituído de átomos semelhantes ao átomo isolado da figura 7.

Para calcular a energia potencial entre um cone afiado e uma superfície plana, basta somar as interações de cada átomo do cone com todos os átomos da superfície. Dessa forma, considera-se inicialmente um cone de altura  $h$ , raio da base  $R$ , semi-ângulo de abertura  $\alpha$  e que está situado a uma distância  $D$  da superfície, como na figura 9.

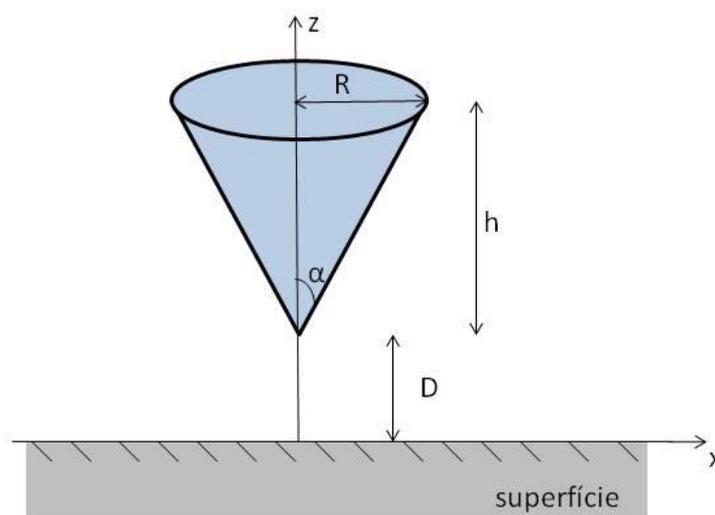


Figura 9: cone afiado a uma distância  $D$  de uma superfície plana.

Para facilitar o cálculo analisa-se primeiramente, um disco infinitesimal desse cone com densidade volumétrica de átomos  $\rho_c$  e volume  $dv = \pi x^2 dz$ , onde  $x$  é o raio do disco e  $dz$  é sua espessura, de acordo com a figura 10.

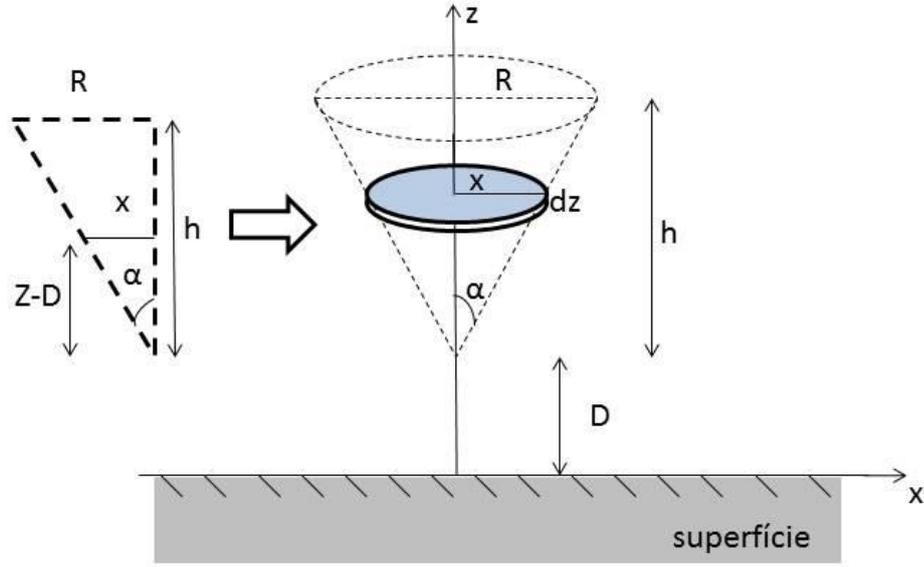


Figura 10: ilustração de um disco analisado dentro do cone da figura 9.

Pode-se encontrar a energia potencial do cone estendendo o disco da figura 10 através de uma integral, da mesma forma como foi feito para a interação átomo-superfície. Ao realizar esta integração usa-se a eq. (4) multiplicada pelo número de átomos do disco (já que o cone é homogêneo). Assim, tem-se:

$$dW_c = W_a(D) \cdot d\Omega \quad (5)$$

onde  $d\Omega = \rho_c dv$  é o número de átomos do disco (observando que de acordo com o triângulo da figura 10 o raio do disco pode ser escrito como  $x = (z - D) \tan \alpha$ ). Assim, pode-se aplicar a integração na eq. (5) de acordo com o limite descrito na figura 9.

$$W_c(D) = -\frac{2\pi^2 A \rho_s \rho_c \tan^2 \alpha}{12} \int_D^{D+h} \frac{(z-D)^2}{z^3} dz + \frac{2\pi^2 B \rho_s \rho_c \tan^2 \alpha}{90} \int_D^{D+h} \frac{(z-D)^2}{z^9} dz \quad (6)$$

Resolvendo as integrais obtêm-se a energia potencial cone-superfície:

$$W_c(D) = -\frac{\pi^2 A \rho_s \rho_c \tan^2 \alpha}{6} \left[ \ln \left( 1 + \frac{h}{D} \right) + \frac{2D}{D+h} - \frac{D^2}{2(D+h)^2} - \frac{3}{2} \right] \\ + \frac{\pi^2 B \rho_s \rho_c \tan^2 \alpha}{45} \left[ -\frac{1}{6(D+h)^6} + \frac{1}{168D^6} + \frac{2D}{7(D+h)^7} - \frac{D^2}{8(D+h)^8} \right] \quad (7)$$

onde  $\rho_c$  é a densidade de átomos por volume do cone.

### CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da eq. (7) é possível encontrar, fazendo uso do teorema de Hellmann-Feynman [15], a componente vertical da força de Van der Waals que age sobre a ponta do AFM. Entretanto, ainda é possível observar o fato de que a altura da ponta é muito grande quando comparada com a distância ponta-amostra ( $h \gg D$ ). Assim, é possível expandir alguns termos da eq. (7) em série de Taylor para encontrar uma solução aproximada. Uma série de Taylor está definida de acordo com a eq. (8) [14]:

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} (x - x_0)^k = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!} (x - x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^n + \dots \quad (8)$$

onde a expansão é feita em torno de  $x_0$ . Porém, devido à simetria do modelo proposto que está descrito na figura 9, é possível expandir alguns termos da eq. (7) em torno de  $x_0 = 0$  com  $x = D/h$  (pois sendo  $h \gg D$ , tem-se  $D/h \ll 1$ ). Assim, usando a eq. (8) em primeira aproximação para alguns termos da eq. (7), obtêm-se:

$$W_c(D) \approx -\frac{\pi^2 A \rho_s \rho_c \tan^2 \alpha}{6} \left[ \ln \left( \frac{h}{D} \right) + \frac{3D}{h} - \frac{3D^2}{h^2} + \frac{D^3}{h^3} - \frac{3}{2} \right] \\ + \frac{\pi^2 B \rho_s \rho_c \tan^2 \alpha}{45} \left[ -\frac{1}{6h^6} + \frac{1}{168D^6} + \frac{9D}{7h^7} - \frac{17D^2}{8h^8} + \frac{D^3}{h^9} \right] \quad (9)$$

onde pode-se desprezar termos em que aparecem o fator  $x = D/h$ , pois este é muito próximo de zero. Com isso, tem-se a eq. (10):

$$W_c(D) \approx -\frac{\pi^2 A \rho_s \rho_c \tan^2 \alpha}{6} \left[ \ln \left( \frac{h}{D} \right) - \frac{3}{2} \right] \\ + \frac{\pi^2 B \rho_s \rho_c \tan^2 \alpha}{45} \left[ -\frac{1}{6h^6} + \frac{1}{168D^6} \right] \quad (10)$$

Assim, a componente vertical da força de Van der Waals pode ser encontrada derivando a eq. (10) em função de  $D$  de acordo com a eq. (11).

$$F_c(D) = -\frac{\partial W_c}{\partial D} \quad (11)$$

Para facilitar os cálculos do modelo deve-se introduzir uma constante puramente energética  $H = \pi^2 A \rho_s \rho_c$  chamada de constante de Hamaker [8]. Além disso, usa-se a relação  $B = A \sigma^6$  que surge da generalização do potencial de Lennard-Jones (ver apêndice A), onde  $\sigma$

corresponde a distância da energia potencial mínima entre dois átomos e tem como valor aproximado 0,32 nm. Dessa forma, usando a eq.(10) na eq. (11), obtêm-se:

$$F_c(D) \approx -\frac{H \tan^2 \alpha}{6D} + \frac{H \sigma^6 \tan^2 \alpha}{1260D^7} \quad (12)$$

onde observa-se que o termo repulsivo decai muito rápido comparado com o termo atrativo. Logo, a parte atrativa é predominante e representa a força de adesão ponta-amostra. O resultado obtido na eq. (12) corresponde ao modelo existente na literatura [5], o que mostra a coerência do método de cálculo escolhido.

Por outro lado, é preciso observar o fato de que devido às forças de Van der Waals serem significativas apenas para distâncias muito pequenas, quem interage significativamente com os átomos da superfície da amostra são os primeiros átomos da ponta, mais próximos da amostra (no ápice da ponta), assim, ao considerar toda a extensão da ponta, informações importantes são perdidas sobre a interação ponta-amostra, pois os átomos da base do cone (onde tem-se a maior densidade de átomos) possuem contribuição desprezível para a interação da ponta com a amostra. Devido a este fato, é necessário fazer outra aproximação na equação (7), considerando a altura da ponta da mesma ordem que a distância ponta-amostra ( $h \approx D$ ). Assim, lembrando que  $\tan \alpha = R/h$ , chega-se a eq. (13).

$$W_c(D) \approx -\frac{HR^2}{6D^2} [0,06] + \frac{H\sigma^6 R^2}{1260D^8} [0,14] \quad (13)$$

E derivando a eq. (13) em função de D, de acordo com a eq. (11), tem-se:

$$F_c(D) \approx -\frac{HR^2}{6D^3} [0,12] + \frac{H\sigma^6 R^2}{45D^9} [0,04] \quad (14)$$

O termo atrativo da eq. (14) é 0,12 vezes o modelo cilíndrico de Van der Waals para a força de adesão e o termo repulsivo é aproximadamente 0,04 vezes o termo desprezado no modelo descrito na literatura [4,7] (ver apêndice B). Para isso, o raio da base do cone tende a ser o raio da base do cilindro.

Por outro lado, pode-se relacionar o modelo cônico com o modelo esférico descrito na literatura [5], observando a figura 11.

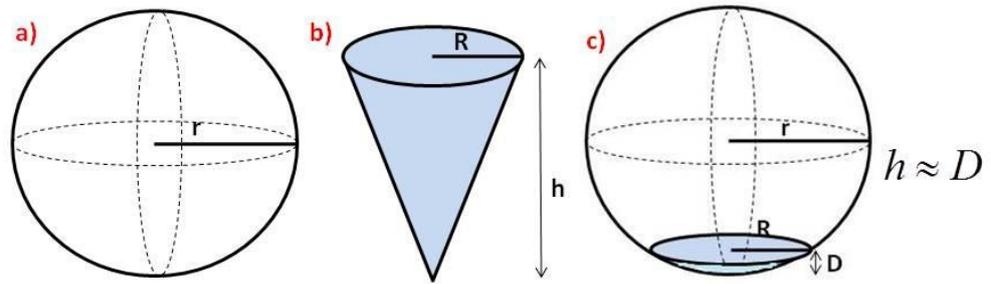


Figura 11: relação entre a geometria cônica e a esférica. a) esfera de raio  $r$ . b) cone de raio  $R$  e altura  $h$ . c) cone de raio  $R$  e altura  $D$  inscrito na esfera de raio  $r$ .

Se  $r$  for muito maior que  $D$  ( $r \gg D$ ) a figura 11 é uma boa aproximação para relacionar o raio da base do cone inscrito com o raio da esfera. Assim, utilizando geometria básica e desprezando termos da ordem de  $D^2$ , tem-se:

$$R^2 \approx 2rD \quad (15)$$

E substituindo a eq. (15) na eq. (14) obtêm-se outra relação muito importante para o modelo proposto neste trabalho:

$$F_c(D) \approx -\frac{Hr}{6D^2} [0,24] + \frac{H\sigma^6 r}{180D^8} [0,32] \quad (16)$$

O termo atrativo da eq.(16) é aproximadamente 0,24 vezes o modelo esférico de Van der Waals para a força de adesão e o termo repulsivo é aproximadamente 0,32 vezes o termo desprezado no modelo descrito na literatura [5,8] (ver apêndice B).

Pode-se obter também uma relação entre o modelo cônico e o modelo piramidal, considerando uma pirâmide de base quadrada inscrita em um cone como na figura 12.

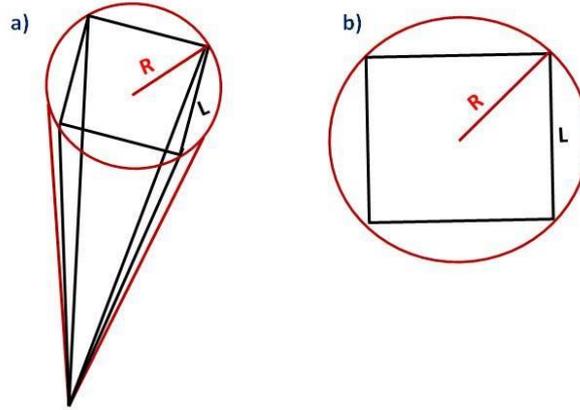


Figura 12: relação entre a geometria cônica e a piramidal. a) cone de raio  $R$  circunscrito em uma pirâmide de base quadrada de lado  $L$ . b) base da pirâmide inscrita na base do cone.

Pela geometria básica, é possível relacionar o raio da base do cone com o lado da base da pirâmide através da eq. (17):

$$R = \frac{\sqrt{2}}{2} L \quad (17)$$

Dessa forma, substituindo a eq. (17) na eq. (14), obtêm-se:

$$F_c(D) \approx -\frac{H}{6D^3} \cdot \frac{2L^2}{4} [0,12] + \frac{H\sigma^6}{45D^9} \cdot \frac{2L^2}{4} [0,04] \quad (18)$$

Reescrevendo a eq.(18) e substituindo o parâmetro  $\beta = L/2D$ , tem-se:

$$F_c(D) \approx -\frac{2H\beta^2}{3\pi D} [0,2] + \frac{H\sigma^6\beta^2}{315\pi D^7} [1,76] \quad (19)$$

O termo atrativo da eq. (19) é aproximadamente 0,2 vezes o modelo piramidal de Van der Waals para a força de adesão e o termo repulsivo é aproximadamente 1,76 vezes o termo desprezado na literatura [7] (ver apêndice B).

Assim, fazendo  $h \approx D$  na eq. (7) é possível relacionar quatro geometrias diferentes propostas para a ponta do AFM. Com essas relações pode-se analisar de maneira quantitativa como a geometria da ponta do AFM pode influenciar na adesão com uma amostra parcialmente plana em baixas umidades relativas, pois nessa região a força de adesão é praticamente constante e dominada pelas forças de Van der Waals.

No experimento realizado no Laboratório de Nanoscopia da PUC-RJ (experimento mencionado na introdução do trabalho) foi usada uma ponta piramidal de raio do ápice igual a 100 nm e um *cantilever* de constante elástica 0,0746 N/m. A constante de Hamaker entre a

ponta de nitreto de silício e a amostra de mica é aproximadamente  $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ nJ}$  [24]. O resultado deste experimento está exposto na figura 13, juntamente com um resultado retirado da literatura [9], para que possam ser comparados.

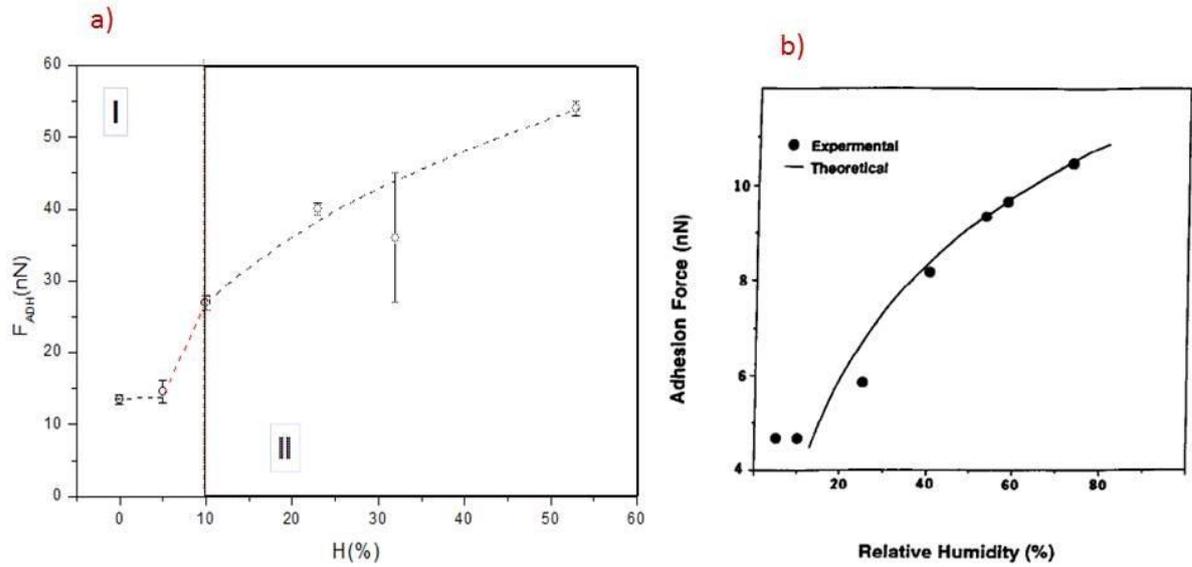


Figura 13: gráficos experimentais da força de adesão em função da umidade relativa do ar, ambos com uma amostra de mica. a) experimento feito no Laboratório de Nanoscopia da PUC-RJ. b) experimento encontrado na referência [9], onde foi usada uma ponta piramidal de nitreto de silício com raio do ápice igual a  $15 \text{ nm}$ .

Na figura 13 é possível observar a coerência entre os dois gráficos, ambos mostram que para baixas umidades relativas a força de adesão é praticamente constante, logo, fica claro que o modelo proposto neste trabalho está baseado em fatos experimentais consistentes. O resultado experimental encontrado na PUC-RJ para a força de adesão na região analisada (com umidade relativa próxima de 5%) foi igual a  $14,05 \pm 1,05 \text{ nN}$ .

Das equações (14), (16) e (19), tem-se as seguintes relações:

$$F_c(D) \approx [0,24] \cdot F_{AE} + [0,32] \cdot F_{RE} \quad (20)$$

$$F_{cil}(D) \approx [2] \cdot F_{AE} + [8] \cdot F_{RE} \quad (21)$$

$$F_p(D) \approx [1,2] \cdot F_{AE} + [0,18] \cdot F_{RE} \quad (22)$$

Utilizando as equações (20), (21) e (22), e substituindo os parâmetros do experimento realizado na PUC-RJ (recordando a eq. (16) e usando  $\sigma \approx 0,32 \text{ nm}$ ), realizou-se uma simulação numérica, através do programa Origin, para uma superfície de mica. Como a

constante elástica do *cantilever* é muito pequena (ele é bem flexível), pode-se desprezar a contribuição deste. O resultado da simulação numérica está representado no gráfico da figura 14 e os respectivos valores para a força de adesão máxima e pontos de estabilidade mecânica estão expostos na tabela da figura 15.

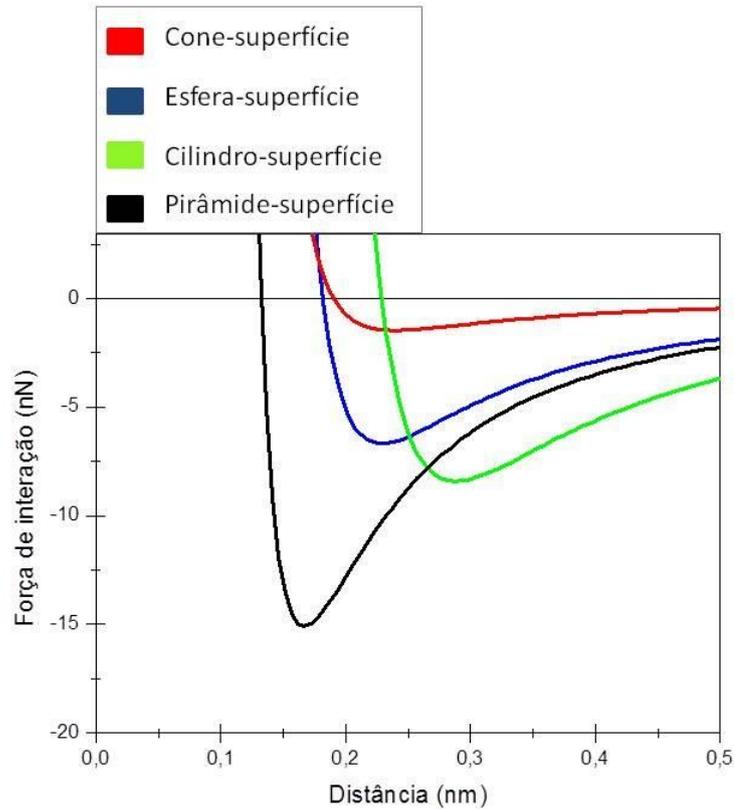


Figura 14: gráfico teórico comparando a interação ponta-amostra nas quatro geometrias analisadas.

<b><u>Geometria</u></b>	<b><u>Adesão máxima</u></b>	<b><u>Ponto de estabilidade</u></b>
Cone	≈ 1,45 nN	≈ 0,24 nm
Esfera	≈ 6,67 nN	≈ 0,23 nm
Cilindro	≈ 8,41 nN	≈ 0,29 nm
Pirâmide	≈ 15,1 nN	≈ 0,17 nm

Figura 15: tabela teórica de comparação da adesão e do ponto estabilidade para cada geometria analisada.

As figuras 14 e 15 mostram que a adesão máxima ocorre em uma distância maior para o cilindro do que para as outras três geometrias analisadas, isso porque a soma da contribuição repulsiva de cada átomo na sua base (praticamente um plano) faz com que a força de repulsão domine a interação mais rapidamente. Por outro lado, comparando os resultados do cone e da esfera é possível observar que os pontos de estabilidade deles são bem próximos, o que permite dizer que esfera e cone possuem uma organização atômica nos seus ápices semelhante, ambos possuem forma circular. Já o resultado teórico da adesão para a ponta piramidal ficou bem próximo do resultado experimental, o que comprova a coerência das análises que foram feitas neste trabalho e faz a correspondência do modelo com o mundo físico, uma vez que a ponta utilizada no experimento realizado na PUC-RJ era de fato piramidal (de acordo com o fabricante). E ainda é possível observar que o comportamento da interação para a geometria piramidal é um tanto diferente das outras geometrias analisadas, provavelmente isto se deve aos efeitos de borda que surgem da sua forma quadrada.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ainda não existe até o presente momento um consenso na relação força-distância para o AFM na região de não-contato. Diferentes modelos já foram propostos na literatura, com dependências variadas entre força e distância. Neste trabalho, apesar de não ser utilizado um método formal de aproximação para as constantes, é possível apresentar algumas considerações a respeito da interação ponta-amostra.

A eq. (12) mostra o modelo cônico de Van der Waals já conhecido na literatura [5,10], entretanto, foi preciso ressaltar que um cone afiado possui no seu ápice um número de átomos praticamente desprezível quando comparado à base, onde a densidade de átomos é muito maior. Este fato torna inviável o estudo da adesão ponta-amostra através do modelo do cone afiado (com  $h \gg D$ ), pois a força de adesão depende da área efetiva de contato e um cone afiado possui uma descontinuidade no seu ápice.

Recordando-se do fato de que são os primeiros átomos da ponta (mais próximos da amostra) que realmente contribuem na interação, pois as forças de Van der Waals são significativas apenas para distâncias muito pequenas (próximas de  $10^{-10}$  m), a solução foi fazer  $h \approx D$ , pois assim a interação torna-se perceptível, mesmo para o cone afiado, já que a diferença entre o número de átomos da base e do ápice não é mais tão grande como antes (quando  $h \gg D$ ). Essa aproximação gerou as equações (20), (21) e (22) que mostram de forma quantitativa que para diferentes geometrias da ponta do AFM haverá diferentes forças de adesão.

Com essas observações o fabricante de pontas pode escolher de forma mais precisa a geometria certa da ponta do AFM para determinadas experiências e ainda é possível confirmar a geometria da ponta sem precisar fazer uma imagem com o MEV, apenas comparando as curvas teóricas com o resultado experimental.

## REFERÊNCIAS

- [1] Cohen, S. H.; Lightbody, New York Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [2] Zanette, Susana I. Vol. 8. CBPF, 2010.
- [3] Binnig, G.; Quate C. F. Physical Review Letters, vol. 56, 1986.
- [4] Herrmann, P. S. P. *et al.* Polímeros: ciência e tecnologia, 1997.
- [5] Butt, H. Surface Science Reports. 2005, 591-152.
- [6] Garcia, R; Pérez, R. Surface Science Reports. 47, 2002, 197-301.
- [7] Zanette, S. I. *et al.* Surface Science. 453, 2000, 75-82.
- [8] Israelachvili, J. N. 2<sup>a</sup> edição, San Diego: USA Academic press, 1992, 326-333.
- [9] Thundat, T. *et al.* Surface Science Letters 294, 1993, L939-L943.
- [10] Eaton, P. *et al.* Langmuir. 2002, 3387-3389.
- [11] Magonov, S. N. Annu. Rev. Mater. Sc. 1997. 27:175-222.
- [12] Earts, D. *et al.* Applied Surface Science. 188, 2002, 460-466.
- [13] Gliemann, H. *et al.* Langmuir. 2006, 7254-7259.
- [14] Stewart, J. 5<sup>o</sup> edição, vol. 1 e 2, Pioneira, São Paulo, 2001.
- [15] Alencar, A. B. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas gerais – UFMG, 2012.
- [16] Marion, J. B.; Thornton, S. T. 5<sup>o</sup> edição, Thomson: brooks/cole.
- [17] Feynman, R. P. *et al.* Vol. 3, Addison-Wesley Iberoamericana, S. A. Wilmington, Delaware, E.U.A., 1987.
- [18] Mendes, T. N. C. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2006.
- [19] Hollauer, E. LTC, Rio de Janeiro, 2011.
- [20] Ferreira, O. S. *et al.* Applied Surface Science. 257, 2010, 48-55.
- [21] Tian, F. *et al.* Ultramicroscopy. 109, 2008, 44-53.
- [22] Ahtaiba, A. M. *et al.* IAENG International Journal of Computer Science. 39:2, IJCS\_39\_201.

[23] Kopycinska-Muller, M. *et al.* Ultramicroscopy. 106, 2006, 466-474.

[24] Eastman, T.; Zhu, D. Langmuir. 1996, 2859-2862.

## APÊNDICE A – DISTÂNCIA DA ENERGIA POTENCIAL MÍNIMA ENTRE DOIS ÁTOMOS

No capítulo 3 apresentou-se a expressão do potencial de Lennard-Jones, que descreve quantitativamente a interação entre dois átomos.

$$W(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (\text{A.1})$$

A eq. (A.1) pode ser generalizada de acordo com a eq. (A.2) [7].

$$W(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (\text{A.2})$$

onde  $r$  é a distância entre dois átomos,  $\varepsilon$  é a energia potencial mínima entre dois átomos e  $\sigma$  é a distância da energia potencial mínima.

Arrumando a eq. (A.2) e igualando com a eq. (A.1), obtêm-se:

$$-\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} = -\frac{4\varepsilon\sigma^6}{r^6} + \frac{4\varepsilon\sigma^{12}}{r^{12}} \quad (\text{A.3})$$

onde uma maneira de satisfazer a igualdade é igualar as constantes do lado esquerdo com as do lado direito. Assim, tem-se:

$$A = 4\varepsilon\sigma^6 \rightarrow \varepsilon = \frac{A}{4\sigma^6} \quad (\text{A.4})$$

$$B = 4\varepsilon\sigma^{12} \rightarrow \varepsilon = \frac{B}{4\sigma^{12}} \quad (\text{A.5})$$

Agora, igualando as equações (A.4) e (A.5), relaciona-se as constantes.

$$B = \sigma^{12} \cdot \frac{A}{\sigma^6} \rightarrow B = A\sigma^6 \quad (\text{A.6})$$

As constantes  $A$  e  $B$  possuem valores definidos, segundo Lennard-Jones esses valores possuem unidades de energia e comprimento com  $A = 10^{-77} \text{Jm}^6$  e  $B = 10^{-134} \text{Jm}^{12}$ . Substituindo os valores de  $A$  e  $B$  na eq. (A.6), tem-se:

$$\sigma^6 = \frac{10^{-134} \text{Jm}^{12}}{10^{-77} \text{Jm}^6} = 10^{-57} \text{m}^6 \rightarrow \sigma = 10^{-\frac{19}{2}} \text{m} \quad (\text{A.7})$$

$$\sigma = 10^{-\frac{1}{2}} \cdot 10^{-9} m = \frac{1}{\sqrt{10}} nm \rightarrow \sigma \approx 0,32 nm \quad (\text{A.8})$$

O resultado (A.8) foi usado no capítulo 4 para a realização da simulação numérica para a superfície de mica.

## APÊNDICE B – OS MODELOS EXISTENTES NA LITERATURA

Seguindo os mesmos passos do modelo cônico descrito na seção 3.2 juntamente com a Eq. (4) situada na seção 3.1, que representa a interação átomo-superfície:

$$W_a(D) = -\frac{2\pi A\rho_s}{12D^3} + \frac{2\pi B\rho_s}{90D^9} \quad (\text{B.1})$$

E usando ainda o fato de  $h \gg D$  é possível demonstrar os modelos esférico, cilíndrico e piramidal de Van der Waals descritos na literatura [4,5,7].

### I – MODELO ESFÉRICO

Este modelo está baseado na figura B.1:

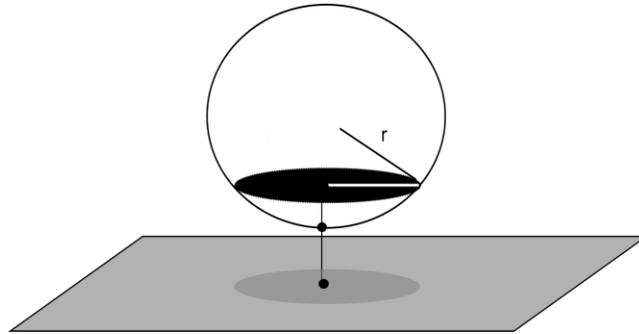


Figura B.1: esfera próxima de uma superfície plana.

A demonstração deste modelo está na referência [8], e tem como resultado a eq. (B.2).

$$F_e(D) = -\frac{Hr}{6D^2} + \frac{H\sigma^6 r}{180D^8} \quad (\text{B.2})$$

$$\rightarrow F_{A_e} = -\frac{Hr}{6D^2} \quad (\text{B.3})$$

onde  $r$  é o raio da esfera,  $H$  é a constante de Hamaker,  $\sigma$  é a distância da energia potencial mínima entre dois átomos e  $D$  é a distância esfera-superfície. Este é o modelo mais utilizado na literatura.

### II – MODELO CILÍNDRICO

O modelo cilíndrico está baseado na figura B.2:

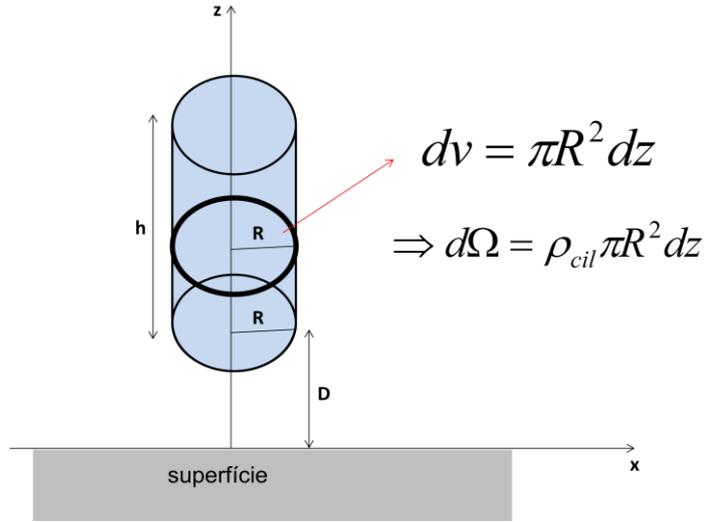


Figura B.2: cilindro, com um disco de espessura infinitesimal  $dz$  inscrito, próximo de uma superfície plana.

Utilizando a eq. (B.1) e os dados da figura B.2, considerando que o cilindro é composto por átomos semelhantes ao átomo que originou a eq. (B.1), obtêm-se a seguinte integral para a energia potencial cilindro-superfície:

$$W_{cil}(D) = \frac{-2\pi^2 A \rho_s \rho_{cil} R^2}{12} \int_D^{D+h} \frac{dz}{z^3} + \frac{2\pi^2 B \rho_s \rho_{cil} R^2}{90} \int_D^{D+h} \frac{dz}{z^9} \quad (\text{B.4})$$

Resolvendo as integrais da eq. (B.4) e utilizando a eq. (A.6) encontrada no apêndice A pode-se substituir a constante de Hamaker  $H = A\pi^2 \rho_s \rho_{cil}$ . Assim, tem-se:

$$W_{cil} = -\frac{HR^2}{6} \left[ -\frac{1}{2(D+h)^2} + \frac{1}{2D^2} \right] + \frac{H\sigma^6 R^2}{45} \left[ -\frac{1}{8(D+h)^8} + \frac{1}{8D^8} \right] \quad (\text{B.5})$$

Fazendo agora  $h \gg D$ , análogo ao que foi feito na seção 4.1 para o cone, obtemos:

$$W_{cil} = -\frac{HR^2}{6} \left[ -\frac{1}{2h^2} + \frac{1}{2D^2} \right] + \frac{H\sigma^6 R^2}{45} \left[ -\frac{1}{8h^8} + \frac{1}{8D^8} \right] \quad (\text{B.6})$$

Agora, é possível usar a relação  $F = -\frac{dW}{dD}$  para encontrar a força de interação cilindro-superfície.

$$F_{cil} = -\frac{HR^2}{6D^3} + \frac{H\sigma^6 R^2}{45D^9} \quad (\text{B.7})$$

$$F_{A_{cil}} = -\frac{HR^2}{6D^3} \quad (\text{B.8})$$

onde  $H$  é a constante de Hamaker,  $\sigma$  é a distância da energia potencial mínima,  $R$  é o raio da base do cilindro e  $D$  é a distância cilindro-superfície.

## II – MODELO PIRAMIDAL

Este modelo está baseado na figura B.3:

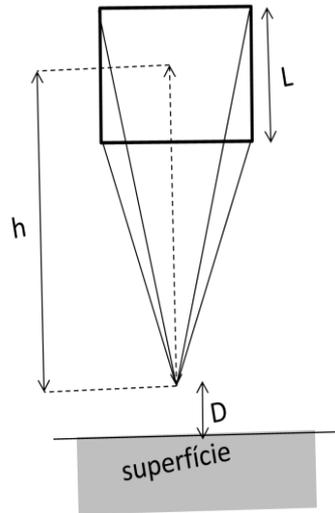


Figura B.3: pirâmide de base quadrada e com triângulos equiláteros como faces perto de uma superfície plana.

A demonstração deste modelo está na referência [7] e tem como resultado a eq. (B.9):

$$F_p(D) = \frac{-2H\beta^2}{3\pi D} + \frac{H\sigma^6\beta^2}{315\pi D^7} \quad (\text{B.9})$$

$$F_{A_p}(D) = \frac{-2H\beta^2}{3\pi D} \quad (\text{B.10})$$

onde  $H$  é a constante de Hamaker,  $\sigma$  é a distância da energia potencial mínima,  $\beta = L/2h$  é um parâmetro adimensional e  $D$  é a distância pirâmide-superfície.

## APÊNDICE C – RECONHECIMENTO DO TRABALHO

O trabalho apresentado aqui, como já mencionado na introdução do mesmo, foi premiado como melhor Trabalho de Conclusão de Curso na área de Ciências Exatas no 3º Congresso Amapaense de Iniciação Científica, VII Mostra de TCC's e 3º Exposição de Pesquisa Científica realizado no período de 14 a 16 de novembro de 2012, nos auditórios da Universidade Federal do Amapá e no Complexo Meio do Mundo, Macapá-AP.



Figura C.1: entrega da premiação do 3º Congresso Amapaense de Iniciação Científica, VII Mostra de TCC's e 3º Exposição de Pesquisa Científica.



Figura C.2: certificado do 3º Congresso Amapaense de Iniciação Científica, VII Mostra de TCC's e 3º Exposição de Pesquisa Científica.