

## 6ª aula

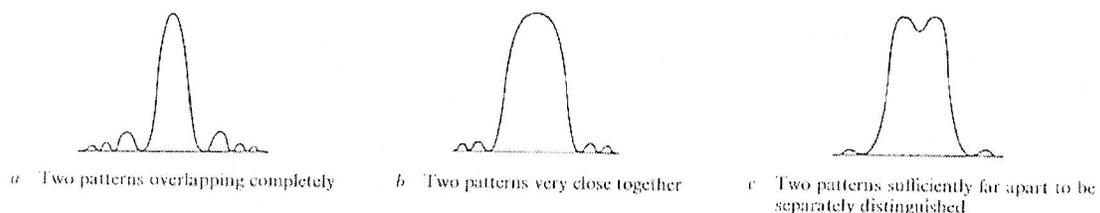
### Resolução e Artefatos

A resolução lateral de uma imagem de AFM é determinada por dois fatores: o tamanho de *pixel* da imagem e o raio da ponta.

Uma ponta de AFM de contato tem em média um raio de 50 nm, sendo que a região da amostra que mantém interação com a ponta, em cada medida, é de cerca de 20% do raio da ponta. Assim, uma ponta como essa poderá dar origem a uma imagem com tamanho de *pixel* da ordem de 10 nm. Assim, considerando uma imagem de 512 x 512 pontos, com tamanho de *pixel* de 10 nm, teremos um *scan size* de cerca de 5  $\mu\text{m}$ . Portanto, imagens com varreduras superiores a  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$  são basicamente definidas pelo tamanho de *pixel*, não pelo raio da ponta. Discutiremos a seguir a resolução para varreduras inferiores a  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ , incluindo resolução atômica em AFM.

Ao longo do tempo foram propostos diversos critérios para se definir o poder de resolução de um microscópio, mas todos eles datam de tempos remotos ao surgimento do *Scanning Probe Microscope*. Faremos uma breve colocação a respeito do critério de Rayleigh que é um dos critérios mais aceitos, o qual se baseia em ótica clássica, onde uma radiação é espalhada pela amostra e, através do uso de lentes, uma imagem ampliada é formada em um anteparo. Inicialmente consideremos que uma radiação, quando é espalhada por um centro espalhador da ordem de grandeza do seu comprimento de onda, formará uma figura de difração como a apresentada na Figura 1a, onde o eixo *x* corresponde a uma linha do anteparo onde a imagem está sendo projetada e o eixo *y* representa a intensidade de luz de cada ponto dessa linha. Então Rayleigh propôs que um critério razoável para se definir a resolução de dois pontos seria que o primeiro anel escuro da figura de difração de um dos pontos deveria coincidir com o centro da figura de difração do segundo ponto. A Figura 1b apresenta dois pontos não resolvidos e a Figura 1c mostra dois pontos resolvidos dentro do critério de Rayleigh. Assim, o critério de Rayleigh corresponde a afirmar que: dados dois pontos, estes serão considerados resolvidos se entre eles dois houver um decréscimo de 19% do sinal correspondente a cada um deles (veja Figura 1d).

Em termos práticos, para determinar experimentalmente a resolução lateral de um AFM, deve-se considerar a menor distância onde dois pontos possam ser resolvidos. Portanto, utilizando o critério de Rayleigh, a resolução lateral de um AFM, com a ponta citada acima, deverá ser da ordem de 20 nm.



Figuras 1a, 1b e 1c

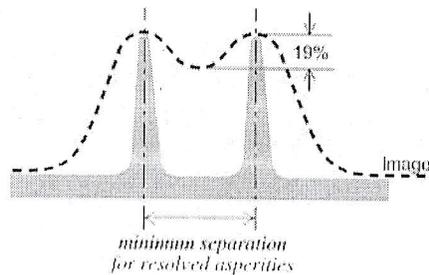


Figura 1d

De início isso parece incoerente com a conhecida idéia de que o modo AFM permite resolução atômica. Devemos distinguir, neste ponto, a diferença entre "imagens em escala atômica com determinação precisa de espaçamentos de rede" e "resolução atômica" propriamente dita.

O STM fornece "real" resolução atômica. Devido a corrente de tunelamento depender exponencialmente da distância ponta / amostra, apenas o átomo mais próximo da amostra, em uma boa ponta de STM, estará interagindo com a amostra (veja Figura 2).

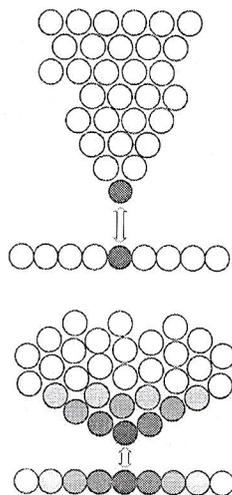


Figura 2

Diferentemente do STM, no AFM vários átomos, na região da ponta, estarão interagindo com a amostra. Assim, uma imagem de AFM será formada pela superposição das "várias imagens" obtidas pelos átomos da ponta que estão interagindo com a amostra. Mas, cada átomo da ponta está em diferentes posições laterais, portanto a rede vista por cada átomo estará deslocada lateralmente com relação aos demais átomos da ponta.

Na Figura 3 é apresentado um exemplo esquemático onde, uma ponta varre uma superfície cristalina com a ausência de um átomo na rede. No momento em que o átomo 1 "vê a ausência do átomo" na rede, o átomo 2 estará "vendo o átomo" ao lado esquerdo da lacuna, e assim por diante.

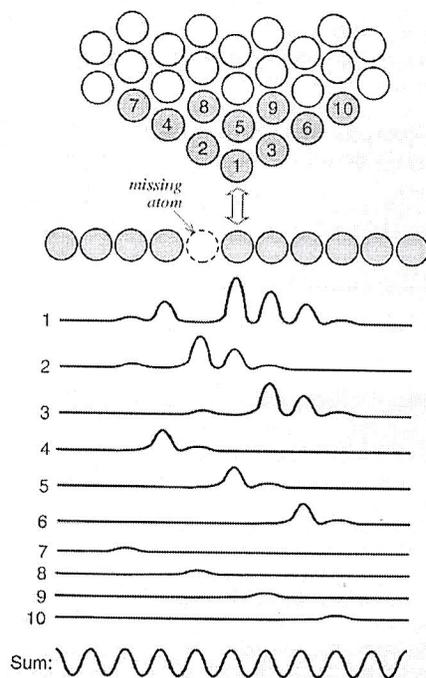


Figura 3

Nesse exemplo, cada átomo da ponta que interage com a amostra está em diferentes alturas, com relação à amostra. Assim, átomos mais distantes da amostra contribuirão com um sinal de menor intensidade na imagem final, como ilustra a Figura 3. Considerando agora a combinação da contribuição de cada átomo na formação da imagem final, temos como resultado uma imagem periódica com espaçamento de rede correto, mas sem o registro da ausência de um átomo na rede.

Para uma "real" resolução atômica, a ausência de um átomo da rede deve ser detectada. Assim, gerar imagens em escala atômica, obtendo corretamente espaçamentos de rede cristalina, não significa que estamos obtendo "real" resolução atômica.

Assim, a escolha de uma ponta para realização de AFM deve ser feita de forma que sua região de contato com a amostra seja menor que a menor estrutura que se deseja observar. Esta região de contato com a amostra depende muito da natureza de interação entre ponta e amostra e dos parâmetros utilizados na obtenção da imagem, mas pode ser grosseiramente considerada como 20 a 40 % do raio da ponta.

Não se deve sempre escolher a ponta mais fina (de menor raio) disponível, pois esta será mais cara e mais vulnerável, podendo ser quebrada com facilidade. Uma ponta fina é desejável quando se necessita da alta resolução.

No caso específico de LFM, normalmente deve-se usar uma ponta de raio maior, pois neste caso é desejável uma região de contato maior, acentuando o efeito de torção lateral do cantiléver. Mas nesse caso estaremos perdendo em resolução lateral na imagem obtida.

## Fabricação de pontas de STM

Existem diversas técnicas de fabricação de pontas de STM e a seguir veremos uma delas.

O método é conhecido como corrosão eletroquímica [C. J. Chen – "Introduction to Scanning Tunneling Microscopy" Oxford University Press, Oxford, 1993]. A Figura 4 ilustra a montagem experimental. Uma cuba é preenchida por uma solução 2 molar de NaOH. Dois eletrodos são introduzidos na cuba: um deles, o anodo, sendo o próprio fio de tungstênio (W) a ser corroído para a fabricação da ponta e o outro, o catodo, feito de aço inoxidável ou platina.

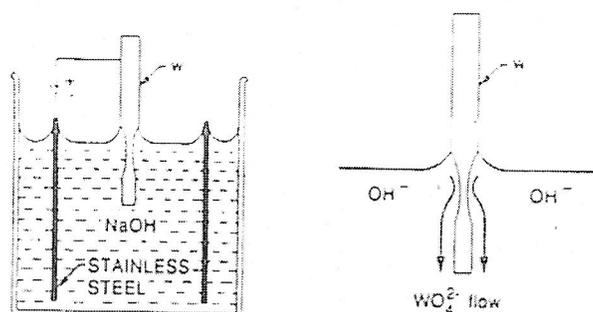
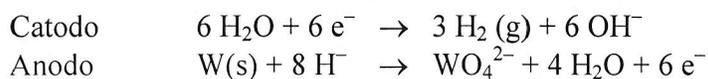


Figura 4

Uma tensão de 4 a 12 V é aplicada entre catodo e anodo, gerando a seguinte reação:



Apresentando como reação final:

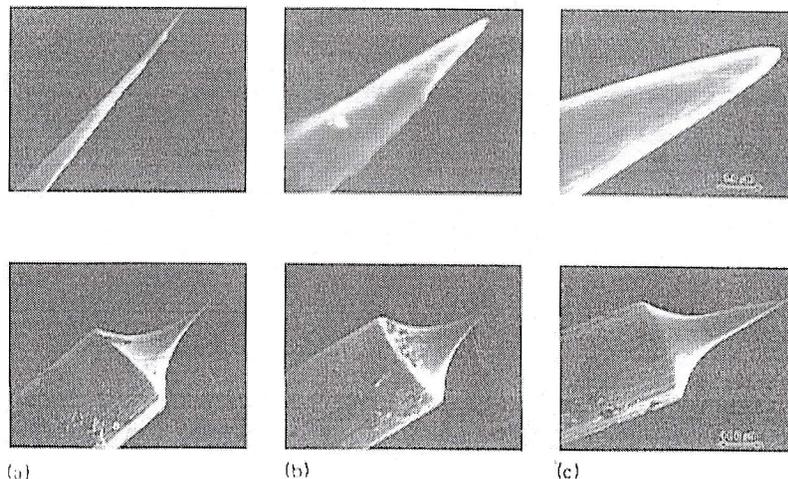


A corrosão dura alguns minutos. Quando a garganta produzida pela corrosão fica fina o suficiente para que o peso da parte do fio imersa não seja mais suportado, então ocorre uma fratura na região da garganta, produzindo duas pontas de STM. A lavagem das pontas em álcool e água deionizada se faz necessário para a remoção do NaOH residual.

Com a fratura final, a extremidade da ponta será aguda o suficiente para se ter uma boa chance da obtenção de uma ponta de STM de boa qualidade.

Um parâmetro crítico para a obtenção de uma boa ponta é o tempo em que a corrente ainda percorre o sistema, após a fratura do fio. Quanto menor for esse tempo, melhor será o raio da ponta, pois após a fratura, a corrente passará a corroer a própria ponta. Para diminuir este tempo é desejável a utilização de um circuito que detecte a fratura e corte a corrente do circuito. Quando o fio de W se rompe, a corrente do circuito

cai subitamente, o que pode ser usado como sinal para cortar a corrente que gera a corrosão. A Figura 5 exemplifica pontas com diferentes tempos de corte, após fratura.



**Fig. 13.2.** Dependence of tip radius of curvature with cutoff time. Scanning electron micrographs of tips with different etching-current cutoff time. (a) 600 ns, with an average radius of curvature 32 nm. (b) 140 ns, with an average radius of curvature 58 nm. (c) 640 ns, with an average radius of curvature 100nm. (reproduced from Ibe et al., 1990, with permission.)

Figura 5

### Fabricação de pontas de AFM

Cantilêveres com suas respectivas pontas são componentes críticos na microscopia de força atômica, pois os cantilêveres determinam a força aplicada à amostra e as pontas definem o limite da resolução lateral das imagens.

Dispositivos constituídos de ponta e cantilêver normalmente são fabricados em silício ou nitreto de silício utilizando técnicas de microfabricação. Mais de 1000 pontas podem ser produzidas em uma única *wafers* de silício.

Pontas de AFM precisam não só possuir extremidades agudas, mas também cantilêveres com constante elástica adequada. No caso de AFM de contato, a constante elástica deve ser inferior à constante elástica associada à ligação de um átomo em um sólido. No caso dos modos do SPM que envolvem oscilações, são desejáveis constantes elásticas mais altas, pois maiores frequências de ressonância geram respostas mais rápidas nesses modos de operação. A constante elástica de um cantilêver depende de sua forma, dimensões e material de que é feito.

Os cantilêveres na forma de “V”, como ilustrado na Figura 6(a), são os mais populares para AFM de contato, apresentando baixa constante elástica ( $k < 1$  N/m) e boa resistência à deflexão lateral. Dimensões típicas para os cantilêveres são: comprimento ( $\ell$ ) de 100 a 150  $\mu\text{m}$ , largura ( $w$ ) de 100 a 150  $\mu\text{m}$  e espessura ( $t$ ) de 0,3 a 1  $\mu\text{m}$ . Valores típicos de constante elástica de cantilêveres para AFM de contato são:  $0,5 < k < 0,01$  N/m.

Para os modos oscilatórios, os cantilêveres são normalmente na forma de haste, como ilustra a Figura 6(b). Nesses casos são desejáveis altas constantes elásticas e,

portanto, altas frequências de ressonância. Dimensões típicas para os cantilêveres em forma de haste são: comprimento ( $\ell$ ) de 100 a 250  $\mu\text{m}$ , largura ( $w$ ) de 30 a 50  $\mu\text{m}$  e espessura ( $t$ ) de 2 a 7  $\mu\text{m}$ . As constantes elásticas disponíveis no mercado de cantilêveres para modos oscilatórios variam entre 2 N/m e 400 N/m.

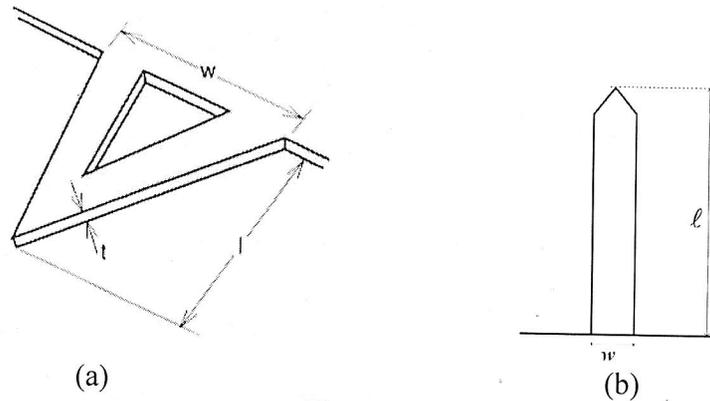


Figura 6

A geometria das pontas normalmente é piramidal. A razão de aspecto da ponta (altura / diagonal da base) é um parâmetro importante, definindo quão aguda ela pode ser e sua durabilidade. Altas razões de aspecto permitem raios de ponta pequenos, mas a ponta é mais vulnerável, quebrando com facilidade. As pontas de razão de aspecto menores são mais duráveis, mas possuem raio de ponta maior. Na Figura 7 são apresentados dois exemplos de pontas, a da esquerda com alta razão de aspecto e a da direita com baixa razão de aspecto.

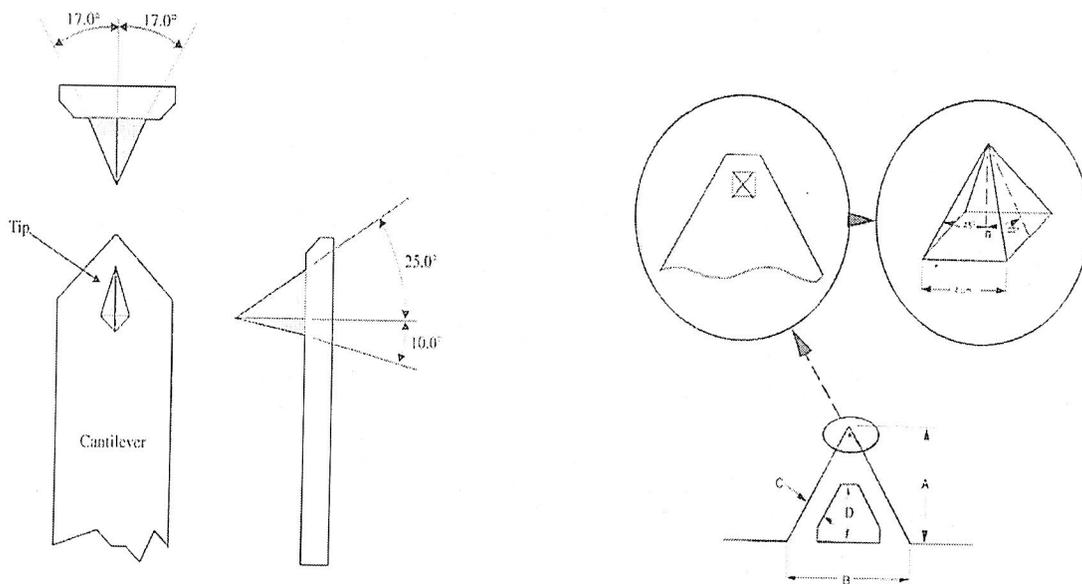


Figura 7

As pontas em silício são fabricadas através de técnicas tradicionais de microfabricação. As pontas em silício apresentam ainda a possibilidade de serem dopadas, tornando as pontas eletricamente condutoras. Pontas condutoras são utilizadas no caso de se desejar aplicar uma polarização entre ponta e amostra (como ocorre no modo EFM) ou no caso de se querer evitar a ocorrência de efeito de acúmulo de carga na ponta, prejudicando modos de operação que não envolvam este efeito.

Pontas de nitreto de silício são normalmente fabricadas depositando uma camada de nitreto de silício sobre um molde feito em silício (por microfabricação), como ilustra a Figura 8. Estas pontas são usualmente de baixa razão de aspecto e, adicionando ainda o fato do nitreto de silício ser um material mais duro que o silício, faz dessas pontas uma peça robusta e durável. Os filmes de nitreto de silício utilizados na fabricação do conjunto ponta/cantiléver possuem stress residual, o que faz com que se deformem quando ultrapassam a espessura de 1  $\mu\text{m}$ . Assim quando necessitamos de pontas com alta constante elástica (ou alta frequência de ressonância) teremos de optar por cantilêveres / pontas em silício. Espessuras típicas de cantilêveres de nitreto de silício são inferiores a 1  $\mu\text{m}$  e espessuras de cantilêveres de silício podem ser de vários micrometros.

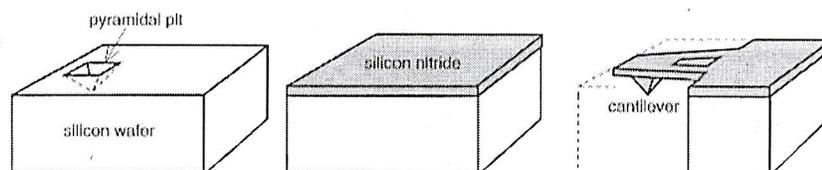


Figura 8

Pontas mais sofisticadas (e caras) podem ser feitas, como por exemplo, aderindo nanotubos de carbono na extremidade de pontas de silício.

### Artefatos em Imagens

As imagens de SPM são muito sujeitas a alguns artefatos devido à própria natureza de interação entre sonda e amostra. Os mais comuns serão abordados a seguir, com sugestões de como identificá-los e evitá-los.

#### Convolução de ponta

A maior parte dos artefatos em imagens de SPM é proveniente de um fenômeno conhecido como convolução de ponta ou efeito de ponta. Cada estrutura observada em uma imagem representa uma convolução espacial da forma da ponta e da forma da amostra em análise. Quanto mais afilada for a ponta, com relação à estrutura que se pretende obter a imagem, mais fiel será a imagem da amostra. No entanto, quando a estrutura na superfície da amostra for mais afilada que a ponta, a imagem será basicamente dada pela forma da ponta. A Figura 9 ilustra esse efeito: o exemplo de cima mostra a imagem de uma partícula sem artefato e o de baixo uma imagem contendo o artefato de convolução de ponta.

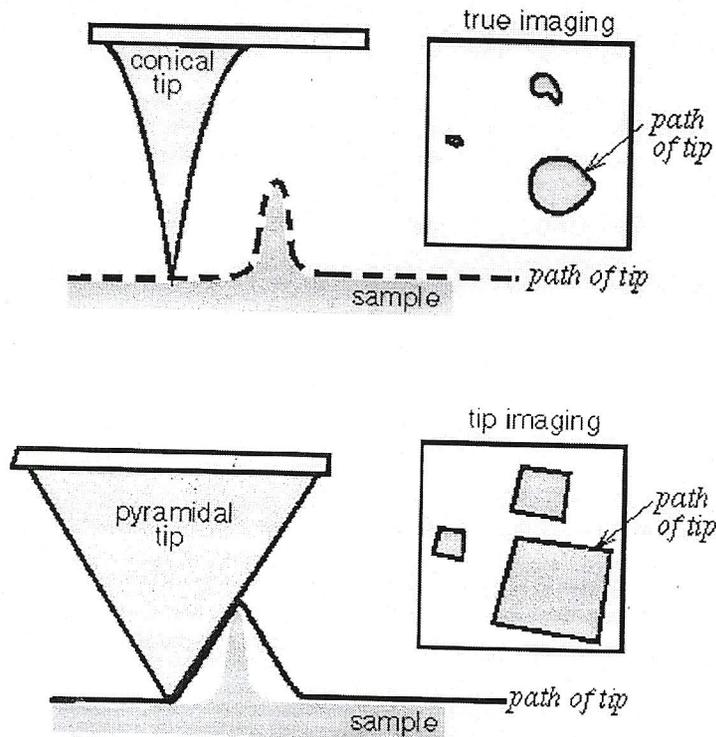


Figura 9

Quando uma ponta de AFM varre um degrau com parede de  $90^\circ$ , a imagem apresentará um degrau com parede de ângulo complementar ao ângulo da ponta. A seguir serão detalhados efeitos desse tipo para as pontas mais comumente utilizadas em AFM de contato e de contato intermitente.

A Figura 10(a) apresenta uma ponta típica de Tapping Mode varrendo um degrau na direção paralela ao eixo principal do cantiléver. Note que a ponta sempre faz um ângulo de  $11^\circ$  com o plano de varredura, o que deve ser levado em conta na estimativa dos ângulos das paredes do degrau. O detalhe na figura mostra os ângulos presentes na geometria da ponta no plano de interesse.

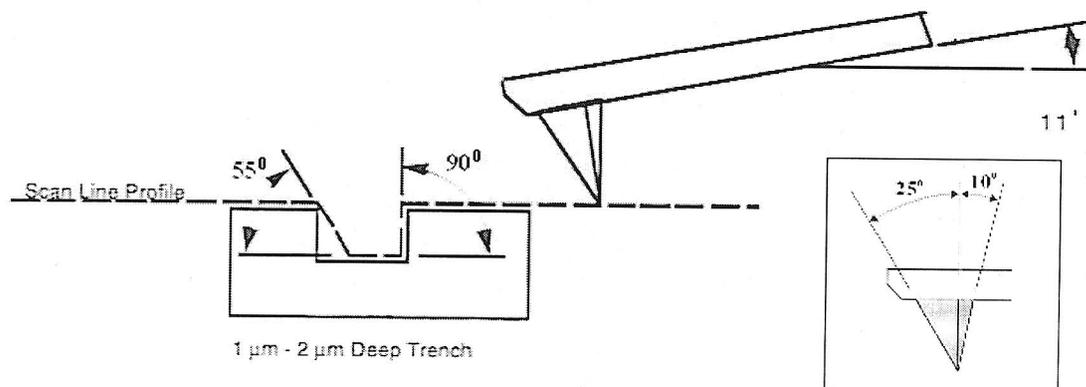


Figura 10(a)

Na Figura 10(b) temos a mesma ponta de Tapping Mode apresentada na Figura 10 (a), mas varrendo um degrau na direção perpendicular ao eixo principal do cantiléver. O detalhe na Figura 10(b) mostra os ângulos presentes na geometria da ponta no plano de interesse.

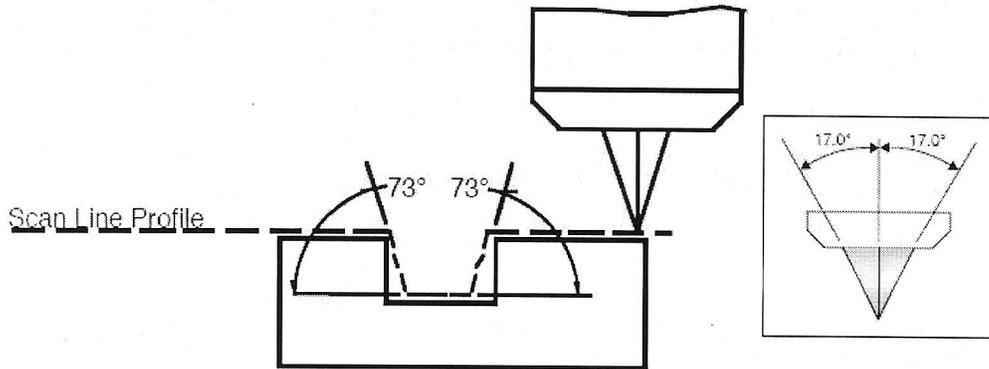


Figura 10(b)

Nas Figuras 10(c), (d) e (e) são apresentadas varreduras de um degrau utilizando uma ponta típica de AFM de contato. No caso (c) a varredura se dá na direção paralela ao eixo principal do cantiléver, no caso (d) na direção perpendicular ao eixo principal do cantiléver e no caso (e) numa direção fazendo um ângulo de  $45^\circ$  com o eixo principal do cantiléver. O detalhe na Figura 10(c) mostra os ângulos presentes na geometria da ponta.

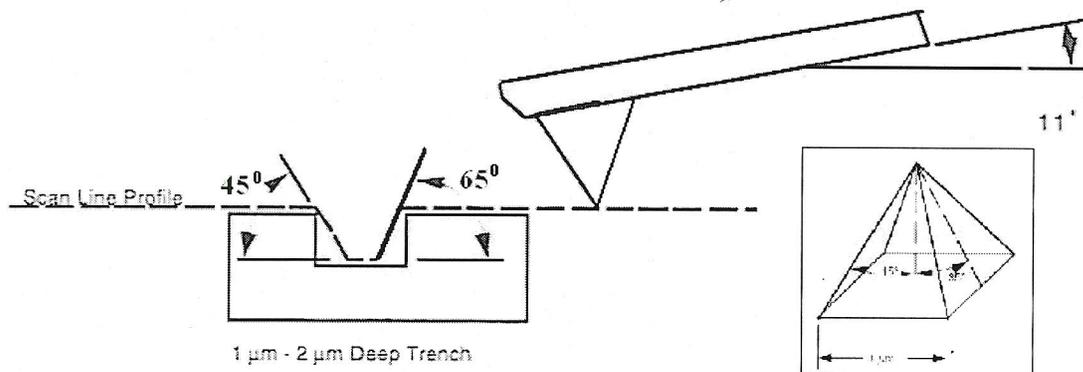


Figura 10(c)

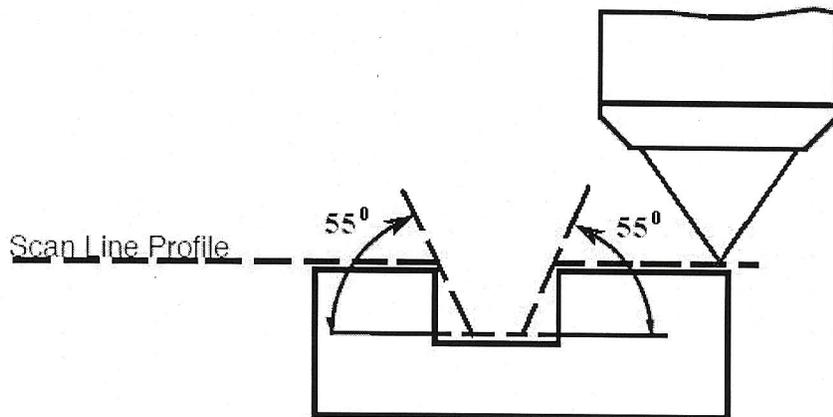


Figura 10(d)

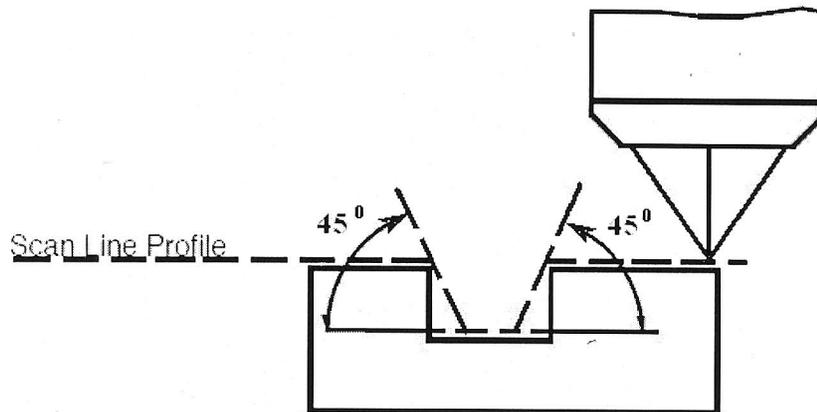


Figura 10(e)

Assim, pontas com ângulos agudos (com alta razão de aspecto) fornecerão imagens mais fieis de estruturas que apresentem degraus de grande inclinação. Mas, evidentemente essas pontas também são mais vulneráveis, em termos de durabilidade.

Uma forma de verificar se está ocorrendo este tipo de artefato é medir, de rotina, as inclinações de "paredes" existentes nas imagens. Quando este ângulo for igual ou muito próximo do complemento do ângulo da ponta, sem dúvida, este artefato está presente. A única forma de reduzir ou eliminar este efeito é substituir a ponta por outra de maior razão de aspecto.

Quando temos degraus ou estruturas muito pequenas na superfície da amostra, isto é, com dimensões próximas ao raio da ponta, não faz sentido "procurarmos" a geometria piramidal da ponta. A geometria da ponta não está presente nessa escala. Neste caso, uma forma de verificar a ocorrência do efeito de ponta é constatar a existência de estruturas de formas semelhantes sendo reproduzidas ao longo da imagem. Como por exemplo, triângulos de diferentes tamanhos, sendo reproduzidos ao longo da imagem, todos com uma mesma orientação (veja Figura 11). Para confirmar se está realmente ocorrendo o efeito de ponta, a amostra deve ser rodada (por exemplo de 45°) e uma nova imagem deve ser obtida. Se não estiver ocorrendo o efeito de ponta, a orientação dos triângulos

estará rodada de 45° e a imagem será da própria amostra. Mas se os triângulos permanecerem com a mesma orientação anterior, então estará ocorrendo o efeito de ponta. Este efeito é prova de que a ponta foi significativamente danificada em sua extremidade (veja Figura 12) e deve ser trocada por uma nova.

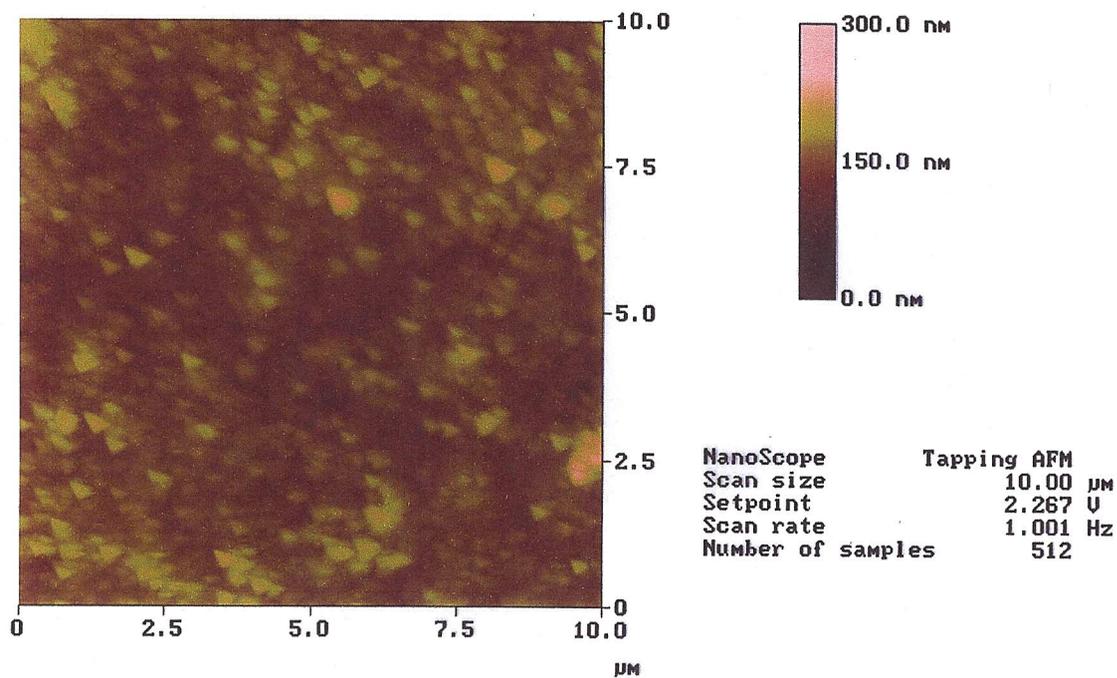


Figura 11



Figura 12

Note que, quando temos degraus ou estruturas muito pequenas, isto é, com tamanho próximo ao raio da ponta, não faz sentido “procurarmos” a geometria piramidal da ponta. A geometria da ponta não está presente nessa escala. Neste caso, devemos estar atentos a qualquer estrutura que esteja sendo reproduzida ao longo da imagem.

Para o modo STM, a parte da ponta responsável pela formação da imagem é formada por um átomo ou um aglomerado de átomos na extremidade de um fio metálico. Pelo fato da corrente de tunelamento depender exponencialmente da distância entre a ponta e a amostra, o átomo da ponta que estiver mais próximo de um átomo da amostra será o responsável pela formação da imagem naquele local. Assim, se dois átomos da ponta estiverem equidistantes da superfície da amostra, então as estruturas presentes nessa região aparecerão dobradas. Isto é conhecido como imagem múltipla da ponta.

### **Convolução devido a outros efeitos físicos**

Outro tipo de artefato em um SPM ocorre quando, além do efeito de interação entre ponta e amostra responsável pela formação da imagem, um outro efeito também presente interfere na formação da imagem. Por exemplo, regiões de diferentes condutividades elétricas vão interferir nas imagens topográficas no modo STM. Outro exemplo, regiões da amostra que tenha maior elasticidade vão deformar perante a pressão exercida pela ponta de AFM de contato, interferindo na formação de imagens topográficas dessa região.

### **Artefatos devido ao *feedback***

Quando os ganhos (integral e proporcional) não estão otimizados podem ocorrer artefatos na imagem. No caso dos ganhos estarem muito acima do que deveria, a cerâmica piezoeletrica oscilará na direção z, produzindo um ruído periódico de alta frequência na imagem. Isto pode ocorrer ao longo de toda a imagem ou em regiões localizadas, normalmente onde se apresenta degraus. Caso ocorra o inverso, isto é, os ganhos estarem muito abaixo do que deveriam, a ponta não conseguirá acompanhar adequadamente a superfície. Em casos extremos, a imagem perde detalhes, apresentando lisa ou difusa. Outro efeito possível para este caso é o "*ghosting*". Em inclinações íngremes da amostra, a ponta pode ultrapassar a borda em sua subida, gerando uma crista brilhante no topo do degrau. Em depressões acentuadas da amostra, analogamente, a imagem poderá apresentar uma sombra escura na base do degrau.

## Processamento de imagem

Como sabemos os softwares que acompanham os microscópios tipo SPM apresentam diversas possibilidades de processamento de imagens, incluindo alguns bastante sofisticados.

Quando um ou vários processamentos são utilizados indevidamente, pode ocorrer a obtenção de imagens com informações errôneas ou deturpadas.

Um exemplo típico desse tipo de "artefato" é apresentado na Figura 13. Nela uma imagem de AFM, de puro ruído aleatório, é processada através de uma filtragem em frequência, obtendo-se uma falsa imagem periódica.

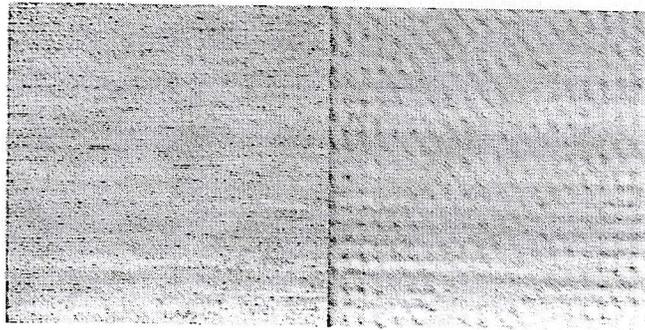


Figura 13

## Testes para se detectar artefatos

Quando houver suspeita da presença de artefato numa imagem de AFM, algumas etapas devem ser seguidas:

1. Registrar uma nova imagem, verificando se o efeito suspeito ocorre novamente.
2. Mudar a direção de varredura e verificar se ele persiste (por exemplo, efeito de força lateral pode estar afetando a medida de deflexão do cantiléver, quando a varredura se dá em um *scan angle* de 0°).
3. Mudar a ampliação e verificar se as estruturas observadas alteram de tamanho coerentemente.
4. Girar a amostra de um ângulo conhecido e verificar se não está ocorrendo efeito de ponta.
5. Mudar a velocidade de varredura e verificar se a imagem se altera (especialmente se existe suspeita de estruturas periódicas ou quase periódicas, pois velocidades de varredura inadequadas geram ruídos desse tipo).