

5ª Aula

Outras Técnicas do SPM

As técnicas mais comumente utilizadas hoje no SPM são as já vistas neste curso até agora:

- STM – *Scanning Tunneling Microscopy*
- AFM – *Atomic Force Microscopy*

Muitas outras técnicas podem ser citadas, como por exemplo:

- MFM – *Magnetic Force Microscopy*
- EFM – *Electric Force Microscopy*
- SCM – *Scanning Capacitance Microscopy*
- SThM – *Scanning Thermal Microscopy*
- NSOM – *Near-field Scanning Optical Microscopy*
- etc

A seguir veremos resumidamente as técnicas MFM e EFM que são as que teremos oportunidade de realizar em laboratório.

Microscopia de Força Magnética (MFM – *Magnetic Force Microscopy*)

A modalidade de MFM fornece imagens da variação do campo magnético ao longo da superfície em análise.

Essa modalidade é similar à de AFM de não contato, mas com uma ponta recoberta com um filme fino de um material ferromagnético, com imantação permanente. Assim, a ponta oscila próximo à superfície, mas sem tocá-la, detectando mudanças na frequência de ressonância do cantiléver, ou na diferença de fase entre a força atuante no cantiléver e o movimento oscilatório do cantiléver, ou no RMS da amplitude de oscilação do cantiléver. Esta alteração induzida na oscilação do cantiléver é gerada pela interação do campo magnético da amostra com o campo magnético da ponta.

Analisaremos a seguir como é a interação entre ponta e amostra no caso do MFM e quais os parâmetros que podem ser registrados nessa modalidade.

Da mesma forma que o AFM de não contato, o cantiléver oscilante próximo à superfície deve ser visto como um oscilador harmônico forçado amortecido. A força atuante no cantiléver consiste em um transdutor posicionado no suporte da ponta (*tip holder*), cuja frequência é ajustável (*drive frequency ω*). Quanto ao amortecimento, a própria resistência do material do cantiléver proporciona.

Para entendermos melhor os parâmetros envolvidos neste sistema, será dado a seguir um resumo da teoria de osciladores forçados amortecidos.

Oscilador Forçado Amortecido

As forças envolvidas neste sistema são $F = -kx - \rho \frac{dx}{dt} + F_0 \cos(\omega t)$, onde o primeiro termo se refere à força elástica restauradora do cantiléver, o segundo termo corresponde ao amortecimento e o terceiro é a força aplicada pelo transdutor, alimentando o sistema oscilatório.

Aplicando a segunda lei de Newton, temos:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx - \rho \frac{dx}{dt} + F_0 \cos(\omega t) \quad \text{ou} \quad \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{\rho}{m} \frac{dx}{dt} + \frac{k}{m} x = \frac{F_0}{m} \cos(\omega t)$$

então, tomando $\gamma = \rho/m$ e $\omega_0^2 = k/m$, temos

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{F_0}{m} \cos(\omega t)$$

cujas soluções, para o caso de amortecimento fraco ($\gamma/2 < \omega_0$), é dada por

$$x = A(\omega) \cos(\omega t + \Phi(\omega))$$

onde

$$A^2(\omega) = \frac{F_0^2}{m^2 [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2]} \quad \text{e} \quad \Phi(\omega) = -\arctg\left[\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right]$$

Mas desejamos saber o que ocorre próximo à ressonância, isto é, $\omega \approx \omega_0$ ou $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$, assim, podemos fazer as seguintes aproximações:

$$\omega_0^2 - \omega^2 = (\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega) \cong 2\omega_0(\omega_0 - \omega) \quad \text{e} \quad \gamma\omega \cong \gamma\omega_0$$

de onde obtemos

$$A^2(\omega) \cong \frac{F_0^2}{m^2 [4\omega_0^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2\omega_0^2]} \quad \text{ou} \quad A^2(\omega) \cong \frac{\left(\frac{F_0}{2m\omega_0}\right)^2}{\left[(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}\right]} \quad (\text{I})$$

e

$$\Phi(\omega) \cong -\arctg\left[\frac{\gamma\omega_0}{2\omega_0(\omega_0 - \omega)}\right] \quad \text{ou} \quad \Phi(\omega) \cong -\arctg\left[\frac{\gamma}{2(\omega_0 - \omega)}\right] \quad (\text{II})$$

Estes resultados estão representados na forma de gráficos na Figura 1.

Como já vimos o próprio microscópio possui um sistema para medida da frequência de ressonância (ω_0) de cantilêveres, desde que é necessário o conhecimento preciso da frequência de ressonância para cada sistema cantiléver/ponta a ser utilizado. Estas frequências estão normalmente entre 100 e 400 kHz.

Um gráfico típico apresentado pelo microscópio, quando se está determinando a frequência de ressonância de um cantiléver, é dado na Figura 2 (como já visto), que corresponde precisamente ao exposto na figura 1.

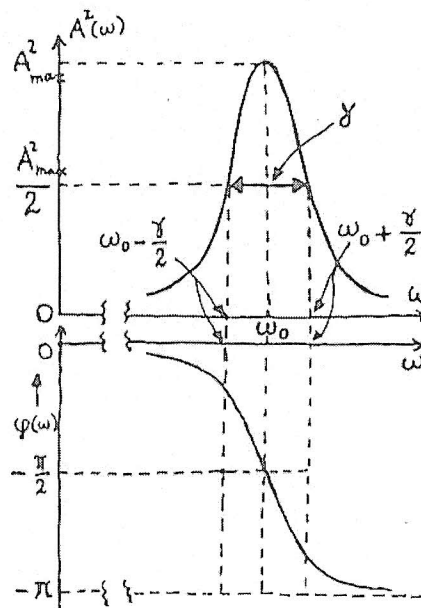


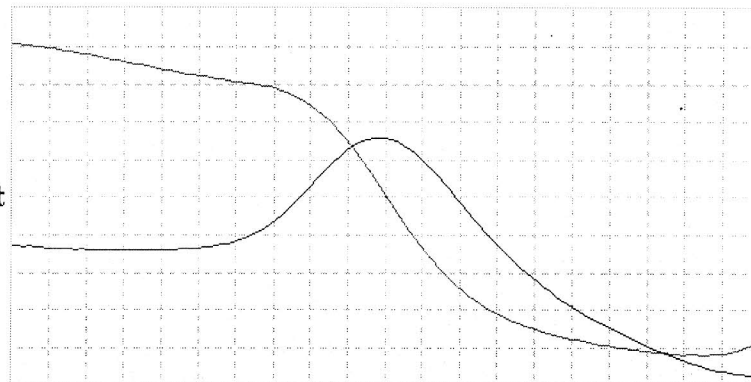
Figura 1

O cantiléver é então posto para oscilar em sua frequência de ressonância (ω_0), o que gera uma amplitude de oscilação entre 1 e 10 nm. Ao aproximar a ponta oscilante da superfície da amostra, até uma distância onde o campo magnético da amostra interaja com a ponta magnetizada, teremos uma contribuição da força magnética entre ponta e amostra no movimento oscilatório. O efeito é de uma modificação da constante elástica efetiva do oscilador, dada por $k_{ef} = k - \frac{\partial F_z}{\partial z}$ onde $\partial F_z / \partial z$ é o gradiente na direção vertical da força de interação entre ponta e amostra e k é a constante elástica do cantiléver.

Frequency Sweep

Cantilever
Response
0.11 nm/div

Setpoint



Center Frequency - 267.74 kHz
0.09 kHz/div

Figura 2

De fato, em primeira aproximação, podemos considerar a contribuição da força magnética entre ponta e amostra, na direção z , como sendo:

$$\Delta F_z = \frac{\partial F_z}{\partial z} \Delta z$$

assim, essa força somada à força restauradora será:

$$F_{ef} = -k\Delta z + \frac{\partial F_z}{\partial z} \Delta z = -\left(k - \frac{\partial F_z}{\partial z}\right)\Delta z$$

e, portanto podemos definir uma constante elástica efetiva k_{ef} dada por:

$$k_{ef} = \left(k - \frac{\partial F_z}{\partial z}\right).$$

No caso de MFM, essa força pode ser atrativa ou repulsiva, assim, se $\partial F_z/\partial z > 0$ (veja Figura 3a), teremos uma constante elástica efetiva menor que a original $k_{ef} < k$, e se $\partial F_z/\partial z < 0$ (veja Figura 3b), teremos uma constante elástica efetiva maior que a original $k_{ef} > k$.

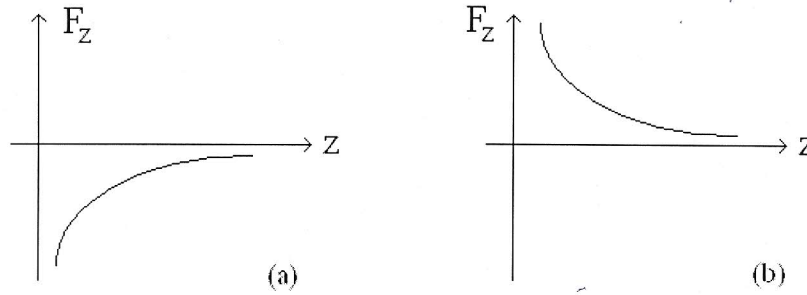


Figura 3

Mas a relação entre a constante elástica do oscilador harmônico e sua frequência de ressonância é dada por:

$$\omega = \left(\frac{k_{ef}}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{k - \partial F_z/\partial z}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{\partial F_z/\partial z}{k}\right)^{1/2} = \omega_0 \left(1 - \frac{\partial F_z/\partial z}{k}\right)^{1/2}$$

onde m é a massa efetiva e ω_0 é a frequência de ressonância do cantiléver longe da superfície. Como $\partial F_z/\partial z$ é pequeno, quando comparado a k , então a nova frequência de ressonância (ω) pode ser escrita como

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{\partial F_z/\partial z}{2k}\right) \quad \text{e portanto} \quad \Delta\omega = \omega - \omega_0 = -\omega_0 \frac{\partial F_z/\partial z}{2k}. \quad (\text{III})$$

A Figura 4 ilustra uma linha de varredura onde uma ponta imantada oscilante passa sob uma superfície magnética, registrando um perfil de variação de frequência. Uma força magnética atrativa reduz a frequência de ressonância ($\omega < \omega_0$), como visto na equação (III), criando um perfil abaixo da linha de base, e uma força magnética repulsiva aumenta a frequência de ressonância ($\omega > \omega_0$), criando um perfil à cima à linha de base.

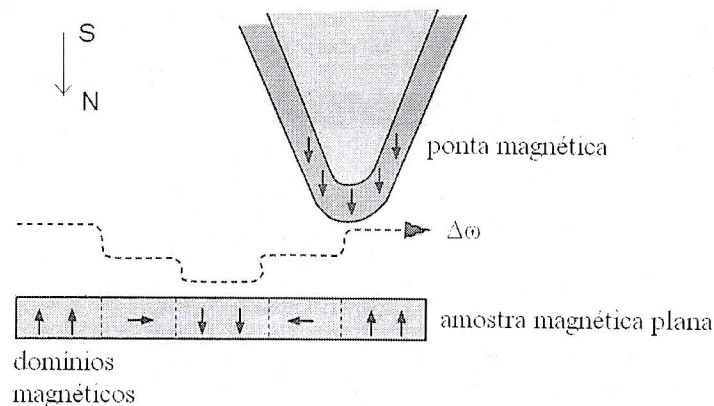


Figura 4

Retomando as equações (I) e (II) notamos que, quando temos uma variação na frequência de ressonância devido a um gradiente de força, teremos sempre uma variação na amplitude de oscilação e na diferença de fase entre a força oscilante do transdutor (que coloca a ponta para oscilar) e a oscilação do cantiléver. Assim, três diferentes métodos podem ser usados para se obter uma imagem no modo MFM:

(a) Com a *drive frequency* (imposta pelo transdutor no *tip holder*) mantida fixa, a amplitude de oscilação (na verdade o seu rms - *root mean square*) é medida, como indica a Figura 5. Isto é feito através do sensor de deflexão ótico do AFM. A variação no rms da amplitude de oscilação é então detectada a cada ponto e armazenada como coordenada z, juntamente com a posição (x,y) da varredura, formando a imagem do campo magnético da superfície da amostra.

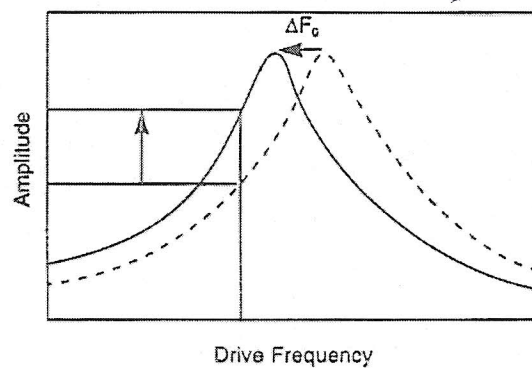


Figura 5

(b) Com a *drive frequency* mantida fixa, a diferença de fase, entre a força do transdutor e a oscilação do cantiléver, é medida, como indica a Figura 6. Isto também é feito através do sensor de deflexão ótico do AFM. Então, a variação da diferença de fase é registrada a cada ponto e armazenada como coordenada z, juntamente com a posição (x,y) da varredura, formando a imagem do campo magnético da superfície da amostra.

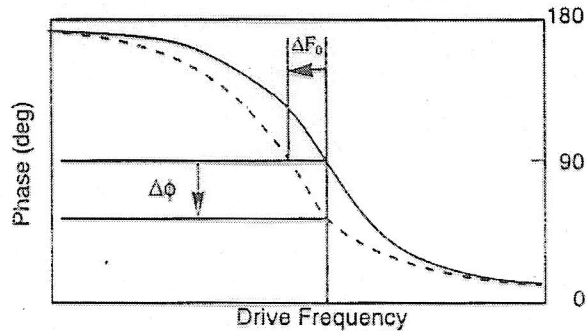


Figura 6

(c) O método de detecção por frequência (conhecido por *frequency modulation*) consiste em fixar a fase em 90° , o que corresponde à ressonância do sistema acoplado (isto é, sujeito à força de interação entre ponta e amostra), e medir a variação de frequência com relação à ressonância do sistema não acoplado (*drive frequency*). Isto também é feito através do sensor de deflexão óptico do AFM. Então a variação da frequência em cada ponto é armazenada como coordenada z , juntamente com a posição (x,y) da varredura, formando a imagem do campo magnético da superfície da amostra.

Resumindo, a formação da imagem se dá da seguinte forma: quando a ponta oscilante varre a superfície da amostra, passa por pontos de diferentes valores da componente vertical do gradiente de força magnética entre ponta e amostra, gerando variação na frequência de oscilação. Esta variação é medida através do rms da amplitude, ou da fase ou da própria frequência de ressonância. Uma dessas variações (amplitude, fase ou frequência), juntamente com a posição (x,y) correspondente, é armazenada no computador formando a imagem do campo magnético ao longo da superfície da amostra.

Assim, as imagens obtidas na modalidade de MFM fornecerão informações a respeito de estruturas de domínio magnético que ocorram naturalmente na superfície ou que tenham sido deliberadamente gravadas na superfície.

É importante ressaltar alguns aspectos essenciais para que o modo MFM e similares (que envolvam interação entre ponta e amostra sem contato) sejam bem sucedidos:

(1) É desejável que a variação de frequência ($\Delta\omega = \omega - \omega_0$), devido ao gradiente da força de interação ($\partial F_z / \partial z$), seja pequena, quando comparado com a frequência de ressonância original ($\Delta\omega \ll \omega_0$). Assim, $|\Delta\omega| = \omega_0 \frac{\partial F_z / \partial z}{2k} \ll \omega_0 \quad \therefore \frac{\partial F_z}{\partial z} \ll 2k$, o que significa que o cantiléver deve possuir uma constante elástica (k) alta, o que também significa ter uma alta frequência de ressonância (ω_0).

(2) Outro aspecto importante é o fator de qualidade Q do cantiléver:

$$Q = 2\pi \left(\frac{\text{Energia armazenada no oscilador}}{\text{Energia dissipada por ciclo}} \right) = \left(\frac{\omega_0}{\gamma} \right)$$

onde γ é uma constante de amortecimento inerente ao cantiléver. Este fator Q deve ser alto, o que garante pequena dissipação de energia no sistema. Da mesma forma que no item (1), isto pode ser obtido através de um bom projeto na microfabricação dos cantiléveres.

(3) No caso da força de interação entre ponta e amostra ser muito pequena, envolvendo pequenos gradientes de força, as medidas podem ser afetadas pela temperatura. De fato, igualando a energia potencial média do oscilador à energia média térmica na direção vertical temos $\frac{1}{2} k \langle (\Delta z)^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$, onde T é a temperatura absoluta e k_B é a constante de Boltzmann. Assim, para uma constante elástica típica de 1 N/m, a amplitude de vibração térmica na temperatura ambiente é da ordem de 0,6 Å, detectável pelos modos oscilatórios do SPM.

A técnica que o SPM usa para que não se tenha contribuição da morfologia da superfície da amostra nas imagens de MFM será descrito a seguir.

Um recurso denominado de *interleave* no SPM consiste na obtenção de duas modalidades diferentes de imagem simultaneamente, numa mesma área de varredura. No modo padrão de varredura, isto é, sem o uso desse recurso, o microscópio varre ida e volta na direção de varredura rápida obtendo o mesmo tipo de informação tanto na ida como na volta, e realiza a varredura lenta na direção perpendicular, efetuando passos cujo avanço corresponde ao tamanho de *pixel* da imagem (veja Figura 7a). No modo *interleave*, inicialmente o sistema realiza uma varredura de ida e volta, como o padrão, mas avançando apenas metade do tamanho de *pixel* na direção da varredura lenta; em seguida realiza outra varredura de ida e de volta, mas agora obtendo informações diferentes da varredura ida e volta anterior (veja Figura 7b). Dessa forma é possível se obter duas imagens, em modos diferentes, mas precisamente na mesma região.

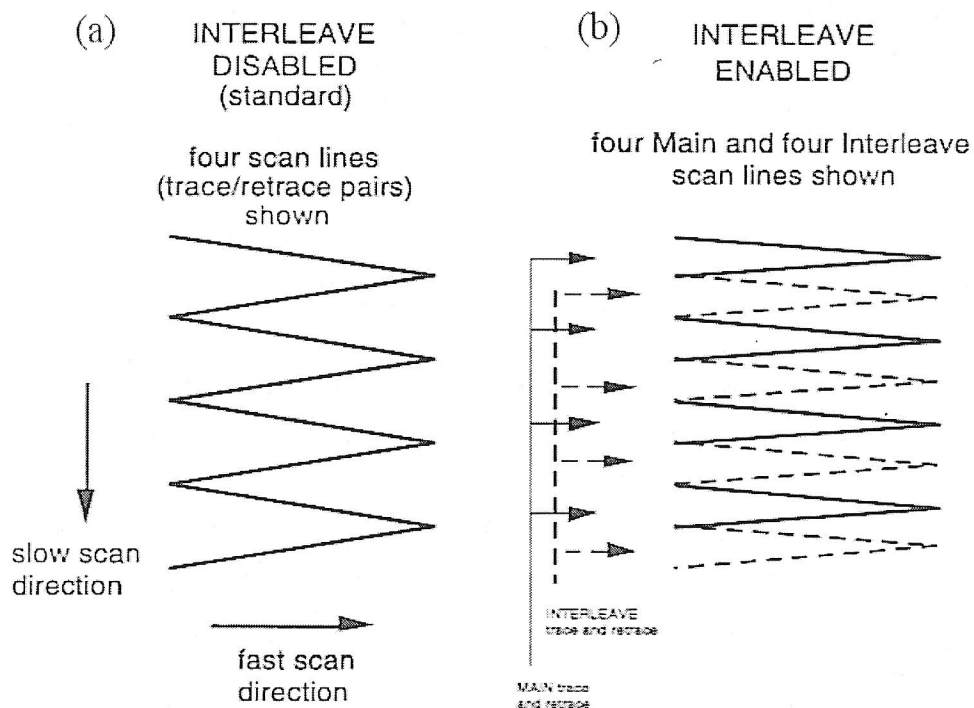


Figura 7

No caso do MFM, utilizando uma ponta imantada, durante as varreduras padrões obtém-se uma imagem de AFM de contato intermitente e na varredura de *interleave* obtém-se a imagem de MFM (veja Figura 8). É importante ressaltar que, na segunda varredura, o modo *interleave* permite (no *lift mode*) que a ponta realize uma varredura mantendo uma distância fixa da superfície, escolhida pelo usuário, acompanhando o perfil da amostra, desde que esse perfil já foi obtido na varredura padrão anterior (veja Figura 9).

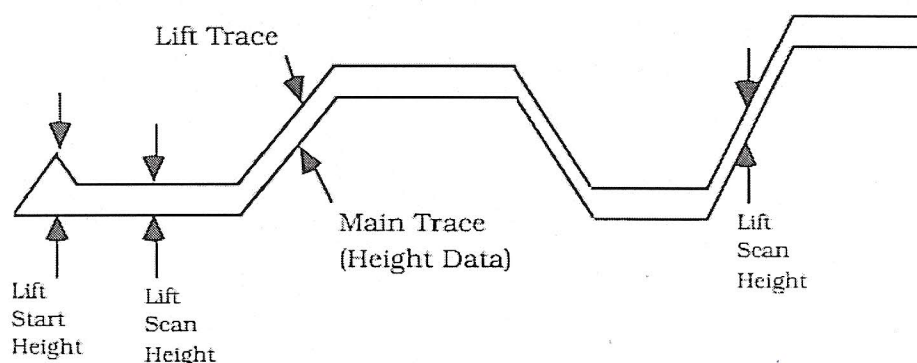


Figura 8

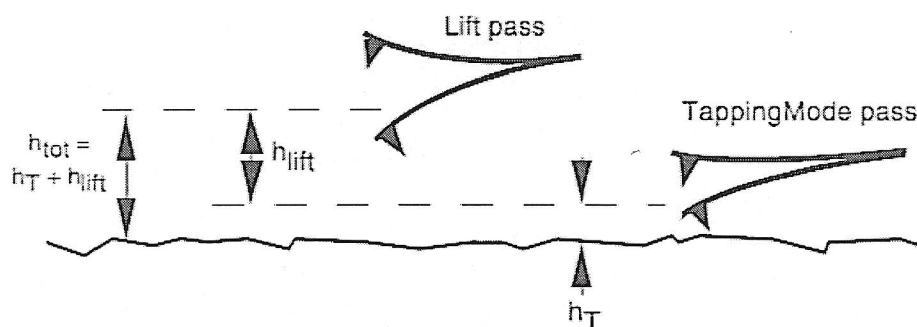


Figura 9

Com o recurso descrito acima, fica claro que a morfologia da superfície da amostra não deverá influenciar a obtenção da imagem em MFM.

Na Figura 10 são apresentadas imagens de MFM de fita magnética, juntamente com as imagens topográficas em tapping mode da mesma região.

A resolução lateral do MFM é basicamente dada pelo *lift height*, isto é, a distância entre ponta e amostra na qual se dá a varredura para a obtenção da imagem MFM.

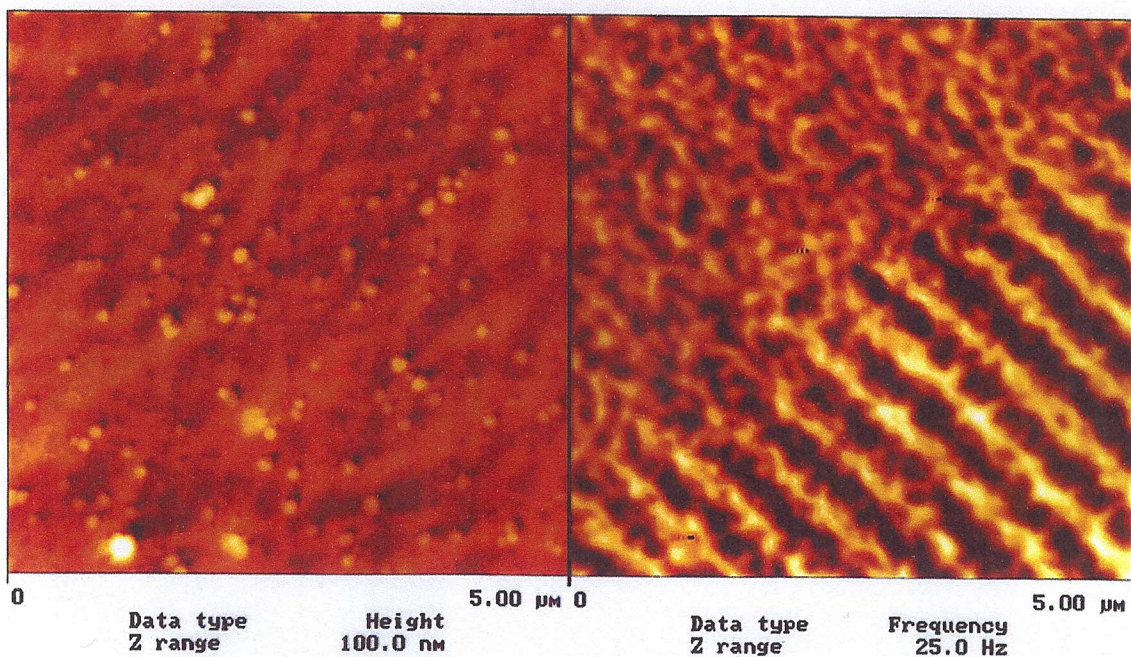


Figura 10

Microscopia de Força Elétrica (EFM – *Electric Force Microscopy*)

Da mesma forma que o modo MFM, no EFM as imagens são obtidas varrendo a superfície com uma ponta oscilante. O modo EFM também utiliza o sistema *interleave*, com *lift mode*, isto é, as medidas são obtidas em duas etapas, realizadas em cada linha de varredura. Na primeira etapa a morfologia da amostra é registrada e na segunda varredura, com a ponta elevada a certa altura (escolhida pelo usuário), uma nova varredura é realizada com a ponta oscilante coletando dados do campo elétrico presente na superfície da amostra. A Figura 11 ilustra esse processo.

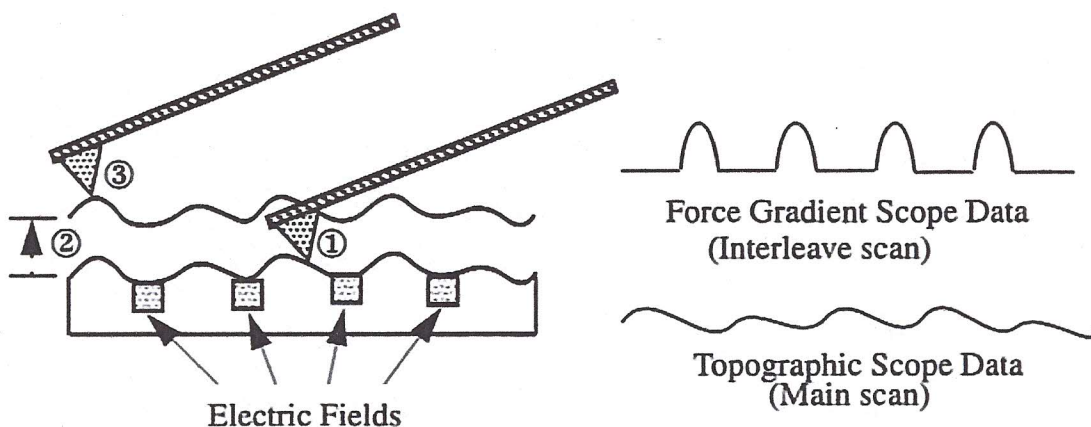


Figura 11

No modo EFM uma voltagem é aplicada entre ponta e amostra, o que gera forças atrativas e/ou repulsivas entre ponta e amostra. Essas forças são de natureza elétrica e podem ser devido a cargas acumuladas em regiões condutoras ou cargas confinadas em dielétricos.

Então, a ponta oscila próximo à superfície, mas sem tocá-la, registrando mudanças na frequência de ressonância do cantiléver, ou na diferença de fase entre a força atuante no cantiléver e o movimento oscilatório do cantiléver, ou no rms da amplitude de oscilação do cantiléver.

A Figura 12 ilustra uma linha de varredura onde a ponta oscilante passa sob uma superfície, registrando um perfil de variação de frequência. Uma força elétrica atrativa deverá reduzir a frequência de ressonância ($\omega < \omega_0$), criando um perfil inferior à linha de base, e uma força elétrica repulsiva deverá aumentar a frequência de ressonância ($\omega > \omega_0$), criando um perfil superior à linha de base.

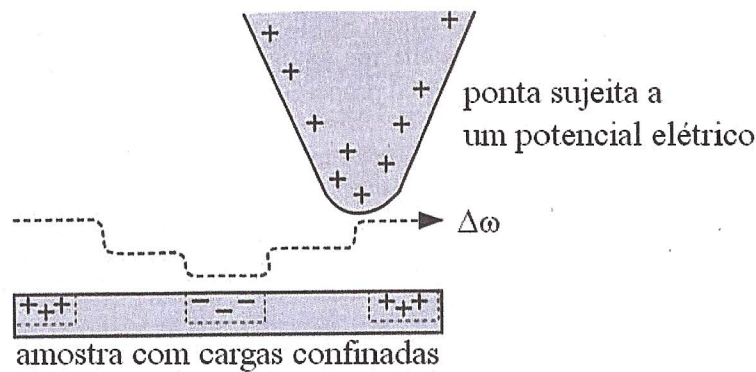


Figura 12

Na Figura 13 é apresentada a superfície de um compósito condutor / isolante formado por negro de fumo em uma matriz condutora. À esquerda é dada uma imagem de AFM e à direita de EFM (amplitude de varredura de 16 μm). A imagem de EFM mostra claramente as regiões da rede formada pelo negro de fumo (regiões escuras), permitindo inclusive o cálculo da dimensão fractal, por exemplo.

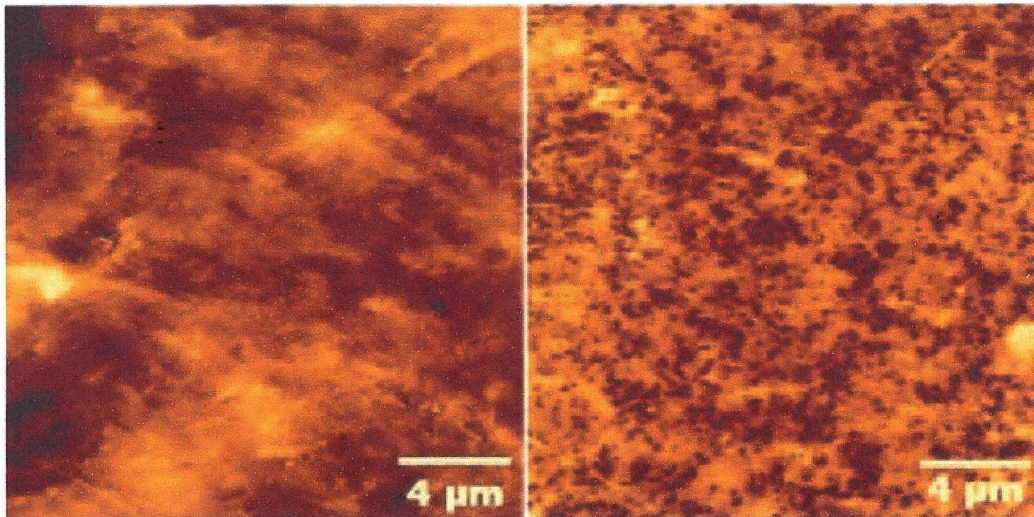


Figura 13

Kelvin Force Microscopy (KFM)

O KFM é uma variação do modo EFM. O recurso *interleave* também é utilizado no KFM. Durante as varreduras padrões obtém-se uma imagem de AFM de contato intermitente, registrando a topografia da amostra. Na varredura de *interleave*, o transdutor que coloca o cantiléver para vibrar é desligado e um **potencial oscilante** $V_0 \sin(\omega t)$ é aplicado à ponta, com a frequência de ressonância mecânica (ω) do cantiléver.

Note que a ponta deve estar eletricamente isolada da amostra e irá varrer a superfície da amostra sem tocá-la.

Com esse procedimento, quando a ponta passa próximo de regiões da amostra que apresentem potencial elétrico estático, a ponta oscilará devido a uma força elétrica oscilante criada entre ponta e amostra na frequência de ressonância do cantiléver.

Considere ainda que, superposto a esse potencial oscilante, uma tensão contínua (DC) seja também aplicada à ponta de forma a levá-la ao mesmo potencial local da amostra. Então a força oscilante não mais estará presente entre ponta e amostra, cessando o movimento oscilatório da ponta.

Assim, ponto a ponto da varredura, a ponta fica sujeita ao potencial oscilante $V_0 \sin(\omega t)$ até que a ponta seja colocada para oscilar, então o microscópio aplica uma tensão DC até que essa oscilação cesse, obtendo assim o potencial local da amostra. Esse potencial é registrado em memória juntamente com a posição (x,y) da medida e, ao final da varredura, teremos duas imagens: uma correspondente à morfologia da amostra e outra, precisamente no mesmo local, mapeando o potencial elétrico da superfície.

A figura 14 apresenta uma superfície de diamante modificada em áreas seletivas, utilizando tratamento por plasma. A imagem da esquerda foi obtida por AFM de contato intermitente e a da direita por KFM. A variação do potencial elétrico medido no KFM foi da ordem de 220 mV.

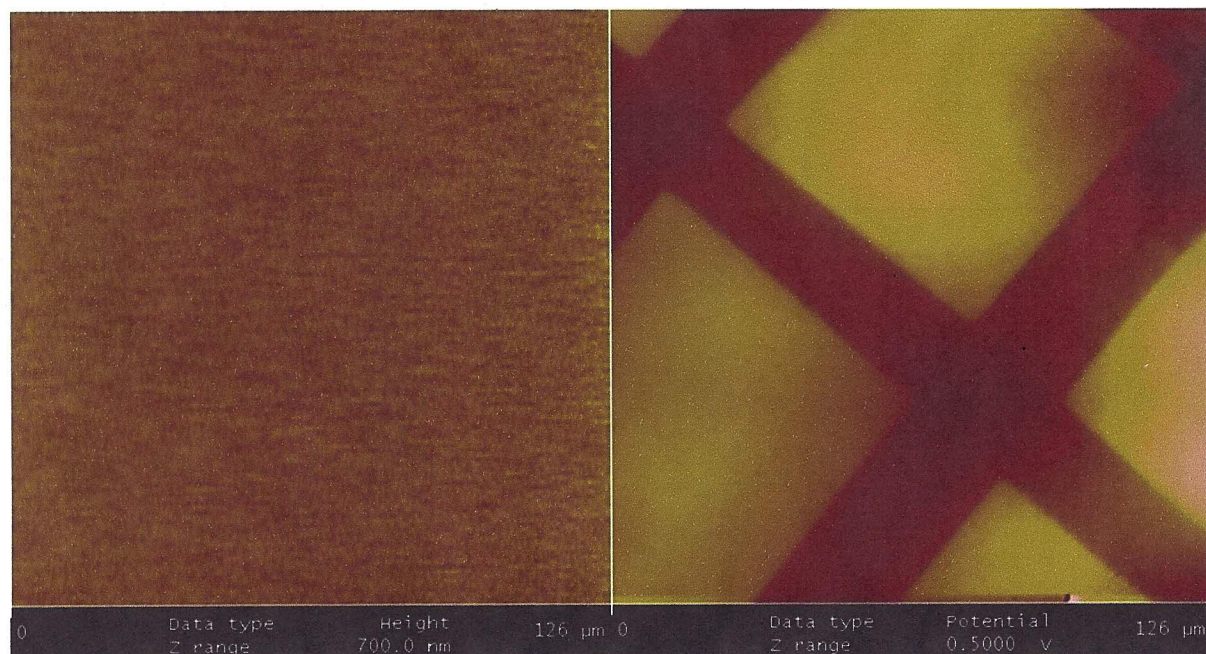


Figura 14