



Vitor Toshiyuki Abrão Oiko

**Desenvolvimento de um sensor para quantificação de forças
em experimentos *in situ* de microscopia eletrônica**

Campinas
2014



**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física 'Gleb Wataghin'**

Vitor Toshiyuki Abrão Oiko

**Desenvolvimento de um sensor para quantificação de forças
em experimentos *in situ* de microscopia eletrônica**

*Tese apresentada ao Instituto de Física
'Gleb Wataghin' da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.*

*Este exemplar corresponde à versão final da Tese
de Doutorado defendida pelo aluno Vitor Toshiyuki Abrão
Oiko e orientada pelo Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte*

A handwritten signature in purple ink, which appears to be "DM", is located below the handwritten text. The signature is stylized and includes a long horizontal flourish.

Orientador: Prof. Daniel Mario Ugarte

Coorientador: Prof. Varlei Rodrigues

Campinas
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

Oi4d Oiko, Vitor Toshiyuki Abrão, 1986-
Desenvolvimento de um sensor para quantificação de forças em experimentos
in situ de microscopia eletrônica / Vitor Toshiyuki Abrão Oiko. – Campinas, SP :
[s.n.], 2014.

Orientador: Daniel Mario Ugarte.

Coorientador: Varlei Rodrigues.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física
Gleb Wataghin.

1. Nanomanipulação. 2. Diapasão de quartzo. 3. NanoNewton. 4. Nanotubo de
carbono. 5. Microscopia eletrônica. I. Ugarte, Daniel Mario, 1963-. II. Rodrigues,
Varlei, 1973-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb
Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of a sensor for quantification of forces in in situ electron
microscopy experiments

Palavras-chave em inglês:

Nanomanipulation

Quartz tuning fork

NanoNewton

Carbon nanotube

Electron microscopy

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Daniel Mario Ugarte [Orientador]

Rodrigo Prioli Menezes

Bernardo Ruegger Almeida Neves

Kleber Roberto Pirola

Fernando Alvarez

Data de defesa: 03-06-2014

Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **VITOR TOSHIYUKI ABRÃO OIKO – RA: 036513** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 02 / 06 / 2014.

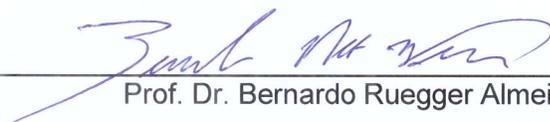
COMISSÃO JULGADORA:



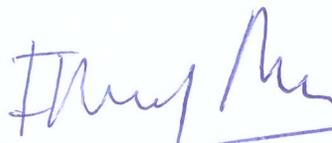
Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte
Orientador do Candidato - DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Rodrigo Prioli Menezes – DF/PUC-Rio



Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves – UFMG



Prof. Dr. Fernando Alvarez – DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota – DFMC/IFGW/UNICAMP

Abstract

The study of nanosystems has attracted many attention in recent years, mainly due to their novel possible technological applications. Many efforts have been made in this area, however several open questions regarding the comprehension of such structures remain. A major challenge concerns the manipulation and the controlled positioning of nano-objects, together with the quantification of the involved forces and the mechanical characterization at the nanoscale. Many advances have been achieved by combining the scanning electron microscopy (SEM) and the atomic force microscope (AFM), conducting thus *in situ* experiments that profit from SEM's resolution and imaging and from AFM's ability to measure forces in nanoscale systems. In this thesis we treat the quantification of forces with intensity $< \mu N$ applied during *in situ* nanomanipulation experiments performed inside a SEM by developing a force sensor based on quartz tuning forks. Our approach comprises the technical aspects relevant to the sensor's assembly and its operation, from the issue of measuring forces of the order of nN on individual nano-objects, to its application on nanosystems. Key points of development such as the sensor's design, electronics, calibration and applications are described in details. A calibration process based on the *in situ* bending AFM cantilevers is carried out to enable the force quantification. Subsequently the force measurement is done exclusively by the TF's resonance curve, being completely independent of the microscopy images. Forces in the range of 1-100 nN were measured, and the sensor's application was considered between 4 nN and 40 nN . The precision acquired was of a few nN , $\sigma_F \approx 1-4 nN$. To test the sensor *in situ* strain experiments were performed on bundles of carbon nanotubes from which we measured quantitatively the van der Waals' influence on the dynamic friction during the sliding of adjacent bundles. The forces acquired were then in the range of 14-35 nN .

Resumo

O estudo de nano-sistemas tem atraído grande atenção nos últimos anos, principalmente devido às suas possíveis e novas aplicações tecnológicas. Muitos esforços tem sido feitos nessa área, porém há ainda várias questões em aberto com relação a compreensão de nanoestruturas. Um dos principais desafios diz respeito à manipulação e o posicionamento controlado de nano-objetos, juntamente com a quantificação das forças envolvidas e a caracterização das propriedades mecânicas em nanoescala. Muitos avanços foram atingidos combinando-se a microscopia eletrônica de varredura (SEM) e a de força atômica (AFM), realizando experimentos *in situ* que aproveitam a resolução e a formação de imagens do SEM, e a capacidade de medir forças em sistemas nanométricos do AFM. Nesta tese discutimos a quantificação de forças de intensidade $< \mu N$, aplicadas em experimentos de nanomanipulação *in situ* de SEM, através do desenvolvimento de um sensor baseado no uso de diapasões de quartzo (*tuning fork*). Abordamos os aspectos técnicos relevantes à construção do sensor e seu funcionamento, desde o problema de se medir forças da ordem de nN em nano-objetos individuais, até sua aplicação em sistemas dessa dimensão. Pontos fundamentais do desenvolvimento como a definição da sua configuração, da eletrônica de aquisição e da metodologia de calibração e de aplicação são tratados em detalhe. Um processo de calibração baseado na deformação *in situ* de *cantilevers* de AFM é utilizado para permitir a quantificação da força. Subsequentemente a medida dos valores é feita exclusivamente através das curvas de ressonância do *tuning fork*, independentemente das imagens de microscopia. Forças no intervalo de 1-100 nN foram medidas, e a aplicação do sensor foi dada no intervalo de 4-40 nN . A precisão obtida na quantificação foi de alguns nN , $\sigma_F \approx 1-4 nN$. O sistema foi testado em experimentos de deformação de *bundles* de nanotubos de carbono *in situ* em um SEM, nos quais medimos quantitativamente a influência das forças de van der Waals no atrito dinâmico durante o escorregamento entre nanotubos. As forças obtidas nesses experimentos variaram entre 14-35 nN .

Sumário

Abstract	vii
Resumo	ix
Agradecimentos	xvii
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxx
Lista de Acrônimos e Símbolos	xxxiii
1 Introdução	1
2 Metodologia	4
2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	4
2.2 Nanomanipulador	8
2.3 Sensores de Força	11
2.3.1 Alavancas de AFM	11
2.3.2 Dispositivo Capacitivo	14
2.3.3 Osciladores de Quartzo	16
2.3.3.1 AFM com Modulação em Frequência	16
2.3.3.2 FM-AFM em Modo Contato	19
2.4 Sumário	21
3 Sensor de força	23
3.1 <i>Tuning Fork</i>	23
3.1.1 Descrição	23

3.1.2	Constante Elástica do <i>Tuning Fork</i>	27
3.1.3	Fator de Qualidade do <i>Tuning fork</i>	28
3.1.4	Amplitude de Oscilação dos Braços do <i>Tuning fork</i>	31
3.1.5	Modelagem do <i>Tuning Fork</i> : Circuito Equivalente	32
3.2	Aplicação de <i>Tuning Forks</i> como Sensores de Força	34
3.3	Nossa Proposta	37
3.3.1	<i>Design</i> do sensor	37
3.3.2	Pontas de Prova	40
3.3.3	Excitação e Aquisição dos Sinais	43
3.3.3.1	Montagem com um Analisador de Espectros	43
3.3.3.2	Montagem com um Amplificador <i>Lock-in</i>	47
3.4	Sumário	49
4	Estudo do Sensor de Força	51
4.1	Descrição do Experimento	51
4.2	Calibração dos <i>Cantilevers</i>	54
4.3	Estudo do Sensor com o <i>Signal Analyzer</i>	58
4.4	Estudo do Sensor com o <i>Lock-in</i>	63
4.5	Comparação e Discussão dos Sinais	65
4.6	Sumário	67
5	Caracterização e Aplicação do Sensor	69
5.1	Calibração e Caracterização	69
5.2	Aplicação	77
5.2.1	Manipulação <i>In Situ</i> de Nanotubos de Carbono	77
5.2.2	Propriedades Mecânicas de Materiais Compósitos	80
5.2.2.1	Regime Elástico	82
5.2.2.2	Regime Plástico	84
5.2.2.3	Aplicação: Materias Compósitos à Base de Carbono	87
5.3	Comparação de Resultados	89
5.4	Considerações Finais	91
5.5	Publicação Associada	92
6	Estágio Sanduíche	100
6.1	<i>Length-extensional resonator</i>	100

6.2	<i>LER vs. Tuning fork</i>	104
6.3	Sensor de força	104
6.4	Aplicação do Sensor de Força	108
6.5	Introdução aos <i>Memristors</i>	109
6.6	Descrição do Experimento	114
6.7	Resultados	115
6.8	Perspectivas	124
7	Perspectivas	128
8	Conclusões	130
A	Código do Programa de Controle do <i>Signal Analyzer</i>	134
B	Código do Programa de Controle do <i>Lock-in</i>	148
C	Código do Cálculo da Constante Elástica do <i>Cantilever</i>	158
D	Teoria de Deformação de Sólidos Metálicos	160
	Referências Bibliográficas	170

*"Soyez comme l'oiseau, posé pour un instant
Sur des rameaux trop frêles,
Qui sent ployer la branche et qui chante pourtant,
Sachant qu'il a des ailes !"*
Victor Hugo.

Agradecimentos

Sou extremamente grato ao Prof. Daniel Mario Ugarte, meu orientador neste projeto, por todo seu apoio, sua motivação e principalmente pela sua compreensão durante todos esses anos. Suas contribuições vão muito além do ambiente acadêmico e ajudaram significativamente a definir minha visão sobre ciências e a forma como praticamos a pesquisa. Sinto-me realmente privilegiado pela oportunidade de trabalho e de convívio, muito obrigado.

Agradeço ao Prof. Varlei Rodrigues, meu coorientador, que acompanhou diariamente o desenvolvimento deste projeto em todos os seus aspectos. Seu entusiasmo e suporte técnico foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Meus agradecimentos à Profa. Mônica Cotta pela colaboração ao fornecer todos os *cantilevers* de AFM utilizados ao longo deste doutorado e por estar sempre disposta a me receber em seu laboratório. Gostaria também de agradecer ao João Hermes Clerici pelo auxílio na calibração das alavancas.

Ao Prof. Luiz Zagonel pelas conversas sobre microscopia eletrônica e pelo interesse nos experimentos *in situ*.

Ao grupo de microscopia eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME-LNNano). Gostaria de agradecer especialmente ao Paulo César Silva pelos ensinamentos na realização de experimentos *in situ* de microscopia, ao Jefferson Bettini pelo apoio para a utilização dos microscópios e ao Sidnei Araújo pelo auxílio na manutenção dos microscópio e do meu experimento.

Aos amigos que fazem e fizeram parte do Grupo de Física de Nanossistemas e Materias Nanoestruturados (GFNMN), Bruno, Tizei, Artur, Giulia, Kevin, Shadi e Maureen, obrigado pelos dias compartilhados no laboratório.

Aos amigos de pós-graduação pelas histórias, pelos momentos e pela amizade.

À banca examinadora deste trabalho, Prof. Fernando Alvarez (IFGW-UNICAMP), Prof. Kléber Roberto Pirota (IFGW-UNICAMP), Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves (Depto. de Física/UFMG) e Prof. Rodrigo Prioli Menezes (Depto. de Física/ PUC-Rio).

I would also like to thank Dr. Fabio Comin and all the members of the Surface Science Laboratory at the European Synchrotron Radiation Facility (SSL-ESRF) for accepting my internship and for making me feel very welcome since the first day. I appreciate all the attention and experiences shared during my stay in Grenoble.

À FAPESP pelo apoio financeiro (bolsa de doutorado Proc. 2010/51028–4 e os microscópios eletrônicos), à CAPES e ao CNPq.

À minha Cris, por todo carinho, descontração e por ter sempre estado ao meu lado em todos os momentos. A leveza de sua companhia e sua alegria suavizam e melhoram nossas vidas, obrigado por tudo.

Por fim, ao meus pais e minha irmã. Seus esforços para me darem as melhores condições de vida e seu suporte constante nunca serão esquecidos. Espero muito um dia ter condições de retribuir tudo isso a vocês.

Lista de Figuras

1.1	Tabelas de riscos e dos principais desafios e barreiras para o desenvolvimento da nanomecânica. Abaixo mostramos uma linha do tempo que mostra uma projeção de quando os avanços na área era esperados. Retirado de [1].	2
2.1	Esquema de raios da óptica do microscópio onde tem-se o canhão, o conjunto de lentes condensadoras, lente objetiva e as aberturas [2].	5
2.2	(a) Esquema da energia potencial dos elétrons na interface metal-vácuo, evidenciando o processo de emissão para canhões do tipo termiônico, Schottky e <i>Field Emission</i> . Para emissão termiônica os elétrons precisam superar a função trabalho do material ϕ_W . No caso Schottky esta barreira é diminuída por um fator $\Delta\phi_W$. Para <i>Field Emission</i> os elétrons tunelam pela barreira de largura b . (b) Esquema ilustrando a origem e a profundidade da informação que cada sinal contém em um SEM. O feixe primário (PE) excita elétrons secundários (SE) que saem de regiões mais próximas a superfície e correspondem com isso ao sinal de melhor resolução. Elétrons retro-espalhados (BSE), Auger (AE) e raios-X (X) também são produzidos. [2].	6
2.3	Foto do nanomanipulador em sua versão mais simples, de uma ponta de prova. Estão indicados nas fotos os três eixos de movimentação grosseira, e as posições onde a ponta de prova e a amostra são montadas.	9
2.4	Esquema do montagem de uma mesa elástica. Seus suportes laterais são fixos (peças escuras), enquanto a movimentação é feita pelas duas mesas (peças claras) interligadas por lâminas-molas (a). Ao movimentar a mesa superior, as lâminas se deslocam e movimentam também a mesa inferior (b). Esquema dos trilhos cerâmicos utilizados para movimentação grosseira no manipulador (c) [3].	10

2.5	Esquema do conjunto responsável pela movimentação fina das pontas de prova do manipulador. Ele é formado por lâminas piezoelétricas e por um atuador comercial. Essa montagem é necessária para cada ponta. Pode-se ver como essa movimentação ocorre (tracejado) [3].	11
2.6	Exemplo da montagem mas simples utilizando <i>cantilevers</i> de AFM como sensores de força em experimentos <i>in situ</i> de SEM [4].	12
2.7	Resultados obtidos a partir de experimentos que utilizam <i>cantilevers</i> como sensores de força na medida de: (a) atrito entre MW-CNT [5,6], (b) na quebra de MW-CNT [7] e (c) em nanofios de BN [8]. Na tabela em (b) constam o nanotubo, seu comprimento L_0 , os diâmetros interno ID, e externo OD, a força F e a tensão máxima obtida σ_s	13
2.8	Imagem de microscopia do dispositivo microfabricado para ensaios de tração de amostras na escala nano (a). A quantificação da força aplicada é feita eletronicamente, por meio da variação da capacitância do sensor de carga (<i>load sensor</i>). Ele é composto por eletrodos organizados como pentes intercalados, dos quais uma das estruturas é fixa e outra não, permitindo a variação da distância entre elas. (b) [9].	14
2.9	Medidas de <i>Stress-Strain</i> feitas com o dispositivo capacitivo. Os resultados apresentados correspondem a experimentos em filme policristalinos de Si (a), em nanofios de Pd (b) [10] e de SiC (c) [11] e de ruptura de MW-CNT (d) [9]. . . .	16
2.10	Experimento de deformação <i>in situ</i> de nanoespiras semicondutoras (a) e (b). Valores da constante elástica obtida K_{HNB} a partir da variação da frequência de ressonância do TF (c). Quantificação da força aplicada, calculada multiplicando-se os deslocamentos medidos nas imagens de SEM pelas constantes elásticas obtidas pelo diapasão (d).	20
3.1	Foto de um relógio de pulso cujo funcionamento é baseado em microdiapasões de quartzo. Estes são evidenciados na figura, que mostra também a forma com que são comercializados, encapsulados por uma cobertura metálica, e com esta capa removida, evidenciando o diapasão.	24
3.2	Esquema da representação mecânica do oscilador amortecido, onde o coeficiente de amortecimento é dado por $h(a)$ e o seu circuito <i>RLC</i> equivalente (b) [12]. . .	25

3.3	Fotos de microscopia eletrônica de varredura mostrando a distribuição dos eletrodos na superfície dos braços do TF em uma vista superior (a), e lateral (b) dos braços do <i>tuning fork</i> . Tem-se ainda um esquema mostrando a distribuição completa dos eletrodos (c) [13].	26
3.4	Esquema da seção transversal dos braços de um TF indicando a distribuição dos eletrodos e suas ligações. As cores indicam polaridades diferentes, e são desenhadas também as linhas do campo elétrico gerado.	27
3.5	Curva de ressonância de um TF encapsulado a vácuo.	27
3.6	Curvas de ressonância obtidas experimentalmente com o <i>tuning fork</i> fechado a vácuo (Encapsulado), e aberto em condições ambientes (Ar). Nota-se também que a mudança na frequência é significativa. Os valores obtidos foram $Q_{enc} = (46.9 \pm 0.7)10^3$ e $Q_{ar} = (19.1 \pm 0.7)10^3$ e $i_{enc} = 54 \cdot 10^8 A$ e $i_{ar} = 8 \cdot 10^{-8} A$	30
3.7	Resultados experimentais das medidas da parte real da admitância (esquerda) e da parte imaginária (direita) para um TF encapsulado. Vê-se claramente o pico de ressonância em $\approx 32 Hz$	33
3.8	Esquema de um sensor de força normal no qual a ponta de prova oscila perpendicularmente a superfície da amostra (a). Foto de um sensor <i>qPlus</i> com a mesma geometria [14] (b). Sensor de força em modo <i>shear</i> , no qual a ponta oscila paralelamente a superfície da amostra (c) e uma foto de um sensor <i>qPlus</i> deste tipo [15] (d). As setas em frente ao TF indicam a direção e o sentido das oscilações dos braços do diapasão.	35
3.9	Esquema da montagem de nosso sensor no nanomanipulador (a), de um sensor de forças normais (b), de um sensor de forças laterais (c) e uma foto da montagem (d). Temos que para o sensor de forças normais a ponta ficaria encoberta pelos braços do TF (área cinza). Em (c), devido ao <i>range</i> do eixo <i>Z</i> , a ponta de prova não alcançaria a amostra.	38
3.10	Curvas de ressonância medidas para um TF com duas pontas de prova (em azul) e com uma ponta de prova (em vermelho). O diâmetro dos fios utilizados está indicado na legenda do gráfico.	39
3.11	Esquema do processo de corrosão por solução eletrolítica para a produção de pontas de prova. É representado no esquema o aumento da taxa de corrosão no menisco que é formado ao introduzir o fio na solução eletrolítica.	41

3.12	Esquema do dispositivo desenvolvido para colagem do fio de tungstênio nos braços do TF e para corrosão (esquerda). No esquema pode-se ver o circuito formado pelos dois anéis, pela bolha de solução eletrolítica e pelo fio. À direita é mostrada uma foto do dispositivo desenvolvido.	42
3.13	Imagens de microscopia da ponta de prova colada em um dos braços de dois TF diferentes (a) e (b) e a imagem da extremidade de uma ponta de formato apropriado para experimentos de nanomanipulação (c). O ápice da ponta é da ordem de 50 nm.	43
3.14	Espectros do ruído branco produzido pelo gerador interno do SA para diferentes <i>offsets</i> . Também é mostrado o espectro do ruído térmico medido dentro da câmara do microscópio.	44
3.15	Esquema da montagem com um SA utilizada para a excitação do TF e a aquisição de suas curvas de ressonância.	45
3.16	<i>Screenshot</i> da janela do <i>software</i> de controle do SA.	46
3.17	Esquema da montagem com um LIA utilizado para a excitação do TF e para a aquisição de suas curvas de ressonância.	48
3.18	<i>Screenshot</i> da janela de controle do programa utilizado para controlar o experimento com a montagem do LIA. Com este programa controlamos não apenas o gerador de funções e o <i>lock-in</i> , mas também os picomotores do nanomanipulador.	49
4.1	Esquema do experimento realizado para estudar o comportamento do TF mediante aplicação de forças externas. Este procedimento também foi adotado para a calibração do sensor de forças.	52
4.2	Imagem de microscopia da ponta de prova apoiada sobre o <i>cantilever</i> . Note que ela está posicionada sobre o centro do ápex piramidal, e não na extremidade da alavanca. Isto é feito para minimizar efeitos de torsão.	53
4.3	Montagem do experimento <i>in situ</i> considerada ideal na qual o sensor está na configuração para medir forças normais e o TF está paralelo ao <i>cantilever</i> (a). Na montagem (b) acrescentamos o ângulo ξ da ponta e na montagem (c) a inclinação α do TF com relação a alavanca. Esta última correspondendo ao nosso <i>setup</i> experimental. Também são mostradas as mudanças nas relações entre as forças \vec{F}_{normal} e \vec{F}_{Tip}	54

4.4	Ilustração onde é enfatizado a variação da espessura do <i>cantilever</i> , $T(x)$ e a massa da ponta, M_{tip} . Embora estas características alterem significativamente as propriedades das alavancas, elas não são incorporadas nos métodos de calibração devido a dificuldade de defini-las experimentalmente.	57
4.5	Imagem de microscopia do sensor de força composto por um nanofio de silício como <i>cantilever</i> (a). Esquema do experimento de atrito entre camadas de CNT e as respectivas medidas de força (b) [6].	58
4.6	Gráfico da energia W_{TF} do TF e do fator de qualidade Q em função da força aplicada. As barras de erro foram omitidas por questões de clareza.	59
4.7	Gráfico da energia W_{TF} do TF e do fator de qualidade Q em função da força aplicada.	60
4.8	Variação dos parâmetros de ajuste A_0 (a), f_{TF} (b) e Q (c) em função do número de curvas medidas. As curvas azuis correspondem aos dados experimentais (<i>experimental data</i>) e as vermelhas aos valores médios (<i>mean value</i>).	61
4.9	Comparação entre os valores medidos de f_{TF} para o experimento de bancada com o TF isolado e simétrico (Bancada) e as medidas <i>in situ</i> (SEM). Em ambos os casos o diapasão oscila livremente.	62
4.10	Resultados obtidos em experimentos <i>in situ</i> independentes. As amplitudes foram medidas para dois valores de forças, $1.7 \mu N$ (a) e $1.4 \mu N$ (b), e apresentaram comportamentos distintos. As frequências de ressonância também foram analisadas (c) e (d) e, assim como as amplitudes, suas variações não foram coerentes.	63
4.11	Resultados obtidos em experimentos <i>in situ</i> com o <i>lock-in</i> para três valores distintos de força. Tanto a amplitude (a), quanto a fase (b) apresentaram comportamento monotônico em função da força.	64
4.12	Resultados obtidos em experimentos <i>in situ</i> com o <i>lock-in</i> no qual vemos a variação da corrente e da fase para valores de força de $\approx 5 nN$ até $300 nN$	65
5.1	Gráfico das amplitudes de ressonância A_0 e da fase mínima Φ obtidos em diferentes experimentos realizados com o mesmo TF em um período de semanas. A curva contínua corresponde a um ajuste polinomial aos pontos do experimento de calibração.	70

5.2	Gráfico das amplitudes de ressonância A_0 e da fase mínima P obtidos em diferentes experimentos realizados com o mesmo TF em um período de semanas. A curva corresponde a um ajuste polinomial aos pontos do experimento de calibração (b). O ponto quadrado corresponde a situação de $F = 0$, ou seja, o TF oscila livremente.	71
5.3	Exemplo de como as pontas de prova são flexíveis e curvam-se durante os experimentos de nanomanipulação <i>in situ</i>	71
5.4	Tensão de escoamento (a) e curvas de tensão-deformação (b) para nanopilares monocristalinos de tungstênio. Os números sobre as curvas indicam o diâmetro dos pilares para cada curva medida [16]. Os degraus observados na figura 5.4b tem origem na propagação de discordâncias que resultam na extinção de defeitos plásticos e fazem com que deformações lineares ocorram, gerando assim os degraus observados.	72
5.5	Curva de força pela amplitude da corrente medida em um intervalo de 0.9-20 nN (a). Esquema do contato entre TF e <i>cantilever</i> e sua representação em um sistema massa mola, onde a massa corresponde à ponta de prova, a mola ao <i>cantilever</i> e a força de excitação o TF (b).	74
5.6	Esquema do experimento realizado para o estudo da resposta do TF à tensão e à compressão.	76
5.7	(a) Experimento de manipulação de feixes de CNT's <i>in situ</i> em um SEM no qual temos inicialmente uma contaminação de carbono amorfo (seta) fixando o feixe na ponta. (b) Ao tensionar o sistema temos que o <i>bundle</i> se rompe e a contaminação permanece ligando o CNT à ponta. (c) Outro experimento no qual são feitas duas contaminações de carbono amorfo (setas) e novamente o sistema é tensionado. (d) Neste caso o <i>bundle</i> se rompeu na região entre as contaminações.	78
5.8	Sequência de manipulação de um feixe de nanotubos de carbono (a-d) juntamente com a curva de força medida durante a manipulação (e). As letras no gráfico indicam as respectivas forças de cada imagem. O <i>bundle</i> de CNT após o experimento é exibido no <i>inset</i> , onde podemos ver claramente que houve um afinamento decorrente da extração de alguns tubos que permaneceram acoplados à ponta. As barras de escala correspondem a 1 μm . As setas são referências para visualizar a movimentação do nanotubos.	79

5.9	Estrutura da concha de ostras <i>Haliotis rufescens</i> que exemplificam o conceito de materiais de arquitetura hierárquica. Vemos que a concha é formada por uma configuração que se repete em diferentes escalas (organização das placas), configurando assim o tipo de arquitetura citada [5].	81
5.10	Esquema da célula 2D utilizada no desenvolvimento do modelo. Ela é composta por duas placas, e por uma matriz entre ambas e busca simular o mecanismo de transferência de carga entre as placas por meio de cisalhamento [5].	81
5.11	Distribuição da tensão de cisalhamento em função do comprimento de superposição na célula no regime elástico [5].	83
5.12	Distribuição da tensão de cisalhamento τ e da tensão de tração σ em função do comprimento de superposição na célula no regime plástico [5].	85
5.13	Esquema da estrutura hierárquica de fios (<i>yarns</i> de CNT (a) e experimento <i>in situ</i> de cisalhamento entre <i>bundles</i> de nanotubos que corresponderiam à célula de estudo para o modelo descrito anteriormente (b) [5].	87
5.14	Medidas das forças F_s em função do comprimento de superposição L_s entre <i>bundles</i> de CNT. As curvas correspondem ao modelo discutido utilizando dois valores distintos de limite de escoamento de cisalhamento, τ_f , uma para cisalhamento na direção <i>armchair</i> , $\approx 60 \text{ MPa}$, e outro na direção <i>zigzag</i> , $\approx 30 \text{ MPa}$ [5].	89
5.15	Reprodução dos resultados obtido por Wei <i>et al.</i> em experimentos de cisalhamento de CNT's [5] e os resultados obtidos em nosso experimento (b).	90
6.1	Foto (a) e esquema ilustrativo (b) de um LER onde é possível visualizar os eletrodos de ouro, partes douradas em (a) e cinzas em (b). A parte ressonante corresponde a haste central e o modo de vibração principal corresponde a oscilações longitudinais, pequenas contrações e dilatações, na direção z . Retirado de [17]. .	101
6.2	Curvas de ressonância (preto) e de fase (azul) de um LER. Através do ajuste obteve-se uma frequência de ressonância de 1002610 Hz e um fator de qualidade de 12853.	102
6.3	Esquema de um sensor para FM-AFM utilizando um LER (a), o detalhe da ponta de prova acoplada (b), um sensor de STM/FM-AFM comercial (c), sensor baseado em um TF (d). Figuras (a) e (b) foram retiradas de [17], (c) de [18] e (d) de [19].	103
6.4	Esquema das linhas de campo em uma seção transversal do braço de um LER (esquerda) e de um <i>tuning fork</i> (esquerda). Retirado de [20].	103

6.5	Sequência de fotos exibindo o processo de colagem de um <i>cantilever</i> em um LER. Na figura (a) tem-se indicado o LER e a cola condutora utilizada (<i>conducting glue</i>). Na figura (n) tem-se a indicação do <i>cantilever</i>	106
6.6	Curva de ressonância e de fase (azul) de um LER com um <i>cantilever</i> acoplado em sua extremidade. Mediu-se f_{res} igual a 989 kHz e um fator de qualidade Q de 3400.	107
6.7	Esquema mostrando a extremidade do LER com um <i>cantilever</i> acoplado. O LER é excitado fazendo com que a alavanca oscile sobre a amostra (<i>sample</i>) e interaja com a mesma.	108
6.8	Esquema mostrando as quatro grandezas básicas em eletônica, voltagem (v), carga (q), fluxo magnético (φ) e a corrente (i), os quatro elementos passivos básicos e as relações matemáticas que os conectam. Retirado de [21].	109
6.9	Esquema do modelo físico proposto para observar os efeitos de memristividade. O dispositivo é composto por dois eletrodos metálicos com um filme fino semicondutor entre eles. Retirado de [21].	110
6.10	Curvas $i-v$ simuladas para o dispositivo submetido a um <i>bias</i> AC. Nota-se que o comportamento da curva varia conforme são atingidos os limites do dispositivo. Retirado de [21].	111
6.11	Imagem de AFM da amostra composta por eletrodos de platina e um filme fino de dióxido de titânio entre eles (a). Esquema da amostra com o <i>bias</i> aplicado e a curva $i-v$ do dispositivo em seu estado inicial (b) e curva de <i>switching</i> de estados do dispositivo (c). Retirado de [22].	112
6.12	Imagens de alta resolução de filamentos de Ti_4O_7 condutores (fases de Magnéli conectando os eletrodos (a) e interrompidos no interior do filme de TiO_2 (d). Também são fornecidos os respectivos padrões de difração de elétrons (b) e (e), além das imagens de campo escuro obtidas utilizando o <i>spot</i> marcado nas difrações (c) e (f). Retirado de [23].	113
6.13	Foto da amostra utilizada (esquerda) e um esquema do experimento onde o <i>top electrode</i> foi substituído pela ponta do <i>cantilever</i> (direita). Pode-se ver na foto a numerações dos <i>pads</i> de platina (1-4), o fio de ouro que faz a conexão elétrica com a eletrônica externa, e a indicação de um <i>pad</i> isolado.	114

6.14	Curva i - v medida no fio de ouro que faz conexão com os <i>pads</i> da amostra. Tem-se plotadas as rampas crescente em preto (<i>forward</i>), a decrescente (<i>backward</i>) e o ajuste linear para o cálculo da resistência externa. Obteve-se um valor de R_{ext} de 113.5 Ω	116
6.15	Esquema do formato dos <i>pads</i> de platina com as suas dimensões.	116
6.16	Esquema da montagem experimental com a qual foram feitas as medidas de formação de MR.	117
6.17	Curva de formação de um MR. Na curva <i>forward</i> tem-se a mudança abrupta na corrente em 8.0 V. Na curva <i>backward</i> observa-se o comportamento linear indicando a formação de ma resistência. A partir do ajuste linear obteve-se um valor R_{tot} de 2296 Ω	117
6.18	Curva de i - v para valores negativos de tensão durante tentativa de <i>switching</i> para um novo estado do MR. As curvas apresentam instabilidades e uma pequena histerese entre si. Foram feitos ajuste nas partes lineares de cada curva a partir da qual obteve-se os seguintes valores de R_{tot} : 1939 Ω (curva vermelha - ajuste na figura) e 1837 Ω (curva preta).	118
6.19	Duas curvas de i - v para valores negativos de tensão (a) e curvas para valores positivos e negativos (b e c) durante tentativa de <i>switching</i> do MR. As curvas apresentam um comportamento não-linear mais evidente uma pequena histerese entre si.	119
6.20	Esquema mostrando a sequência de medidas em uma determinada região do <i>pad</i> 04 para tentar se observar o <i>switching</i> de estados do MR. Ao longo das medidas observou-se a formação de MR com rampas negativas de tensão (sinalizadas por um \times).	120
6.21	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma <i>pad</i> virgem (a) e da região onde os experimentos de <i>switching</i> foram realizados (b-d).	121
6.22	Curvas i - v para diferentes valores de <i>offset</i> para o piezo Z que que desloca o conjunto LER- <i>cantilever</i> . Tomou-se a curva de formação do MR como referência e a partir dela o conjunto era deslocado em direção a amostra. Os valores de deslocamento são em relação a formação.	122
6.23	Imagem de AFM em <i>tapping mode</i> da amostra logo após a formação de um MR. O mesmo sensor utilizado para formar o MR foi aplicado na aquisição da imagem. A elipse vermelha indica a região de formação.	124

6.24	Esquema mostrando a distribuição de pontos com as respectivas curvas ν - ν . Os pontos marcados pelas estrelas são aqueles onde as curvas apresentam os degraus típicos da formação de um MR.	125
6.25	Esquema de um experimento com duas pontas de prova (<i>tips</i>) que procura verificar a localização dos efeitos de se aplicar tensão na amostra (a). Experimento para a tentativa de formação de um MR horizontal, no qual ambos os eletrodos são substituídos por pontas de prova (b).	126
D.1	Esquema ilustrando os dois tipos de defeitos pontuais, lacunas (<i>vacancies</i>) e auto-intersticiais (<i>self-interstitials</i>). Retirado de [24].	160
D.2	Ilustrações de defeitos lineares do tipo (a) aresta (<i>edge</i>), (b) espiral ou parafuso (<i>screw</i>) e (c) mistas. Nas figuras (b) e (c) tem-se a visão tridimensional (figuras de cima) e a vista superior (figuras de baixo). Nestas últimas, os círculos representam posições atômicas acima da linha do plano do defeito e os pontos posições abaixo desse plano. Também são mostradas os respectivos vetores de Burgers. Retirado de [24].	161
D.3	Representação de uma força \vec{F} aplicada nas extremidades de um cilindro e as respectivas tensões normal $\vec{\sigma}_e$ e de cisalhamento $\vec{\sigma}_s$ no plano p - p'	162
D.4	Representação de uma curva de tensão-deformação (<i>stress-strain</i>) completa.	164
D.5	Exemplo da determinação do ponto de escoamento em uma curva de tensão-deslocamento. Este ponto determina o limite entre as deformações elásticas (anterior a ele) e plásticas (posterior a ele).	165
D.6	Exemplo das curvas de tensão-deformação para a definição de tensão e deslocamento de engenharia (<i>engineering</i>), verdadeiro (<i>true</i>) e corrigida (<i>corrected</i>). Retirado de [24]	166
D.7	Exemplo de uma curva tensão-deformação em que a recuperação da deformação (<i>elastic strain recovery</i>) é mostrada. Também estão indicado os limites de escoamento anterior (σ_{y0}) e posterior (σ_{yi}) a retirada da carga. O aumento do limite de escoamento devido a deformações plásticas é denominado encruamento (<i>strain hardening</i>). O ponto em que a carga é retirada e reaplicada está representado pela letra <i>D</i> . Retirado de [24].	167
D.8	Esquema ilustrando a movimentação de discordâncias aresta (a) e espiral (b) quando uma tensão de cisalhamento é aplicada (indicada pelas setas verdes). Retirado de [24].	168

- D.9 Campos de deformação ao redor de uma discordância aresta no qual são mostrados os campos de compressão (*compression*) na região verde e os de tração (*tension*) na região amarela. Retirado de [24]. 168
- D.10 Esquema ilustrando a interação entre os campos de deformação (*strain fields*) de duas discordâncias arestas. Tem-se o caso repulsivo (a) e o atrativo (b). Neste último há aniquilação das discordâncias e como resultado final tem-se um cristal perfeito na região. Retirado de [24]. 169
- D.11 Esquema ilustrando o mecanismo de discordâncias parciais no qual um plano (111) desliza na direção [110], caminho *BB*, ou na direção [112], caminho *BC* (a). Barreiras energéticas associadas a cada escorregamento (b). Retirado de [25]. 169

Lista de Tabelas

5.1	Valores das forças e das amplitudes de corrente medidas na transição da resposta do sinal do TF para quatro diapasões diferentes. Os dois primeiros, TF-1 e TF-2, possuem pontas de provas finas, já os outros dois diapasões, TF-3 e TF-4, tem apenas o fio acoplado a seus braços.	73
5.2	Valores das forças e das amplitudes de corrente medidas no experimento de tensão e de compressão para quatro valores distintos de força.	76
6.1	Comparação das principais características entre o LER e o <i>Tuning Fork</i>	104
6.2	Relação entre os pontos, posições (X e Y), R_{tot} e R_{MR} do <i>array</i> de MR. Os pontos marcados por * são aqueles onde foram observadas os degraus de formação de MR nas curvas ν - ν	123

Lista de Acrônimos e Símbolos

AE	-	<i>Auger electrons</i> (elétrons Auger)
AFM	-	<i>Atomic Force Microscopy</i> (microscopia de força atômica)
AM-AFM	-	<i>Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy</i> (AFM com modulação em amplitude)
BSE	-	<i>Backscattered Electrons</i> (elétrons retro-espalhados)
FEG	-	<i>Field Emission Gun</i> (canhão por emissão de campo)
FFT	-	<i>Fast Fourier Transform</i> (transformada rápida de Fourier)
FM-AFM	-	<i>Frequency Modulation Atomic Force Microscopy</i> (AFM com modulação em frequência)
LIA	-	<i>Lock-in Amplifier</i> (amplificador <i>lock-in</i>)
PE	-	<i>Primary electrons</i> (elétrons primários, feixe de elétrons)
PSD	-	<i>Phase-Sensitive Detection</i> (detecção sensível à fase)
SA	-	<i>Signal Analyzer</i> (analisador de espectros)
SE	-	<i>Secondary electrons</i> (elétrons secundários)
SEM	-	<i>Scanning Electron Microscope</i> (microscópio eletrônico de varredura)
TF	-	<i>Tuning fork</i> (microdiapásão de quartzo)

ϕ_W	-	Função trabalho para emissão termiônica
$\Delta\phi_W$	-	Variação na barreira de potencial para emissão do tipo Schottky
b	-	Largura da barreira de tunelamento para <i>field emission</i>
\vec{E}_a	-	Vetor do campo elétrico aplicado para <i>field emission</i>
j_c	-	Densidade de corrente para <i>field emission</i>
χ_1	-	Constante na fórmula de Fowler-Nordheim para j_c
χ_2	-	Constante na fórmula de Fowler-Nordheim para j_c
r_{ob}	-	Distância entre o objeto e a lente magnética em um SEM

r_{im}	-	Distância entre a imagem e a lente magnética em um SEM
G	-	Fator de diminuição do <i>crossover</i> do feixe de elétrons
ΔC	-	Variação da capacitância do sensor capacitivo
N	-	Número de capacitores
ϵ	-	Permissividade elétrica
A	-	Área de superposição
d_0	-	Separação inicial dos eletrodos
Δd	-	Variação da separação dos eletrodos
k_{sensor}	-	Constante elástica do sensor de carga
F_{appl}	-	Força aplicada pelo dispositivo capacitivo
A_{osc}	-	Amplitude de oscilação da ponta em FM-AFM
f	-	Variável de frequência
f_0	-	Frequência de ressonância de um oscilador
F_{ts}	-	Módulo da força entre ponta de prova e amostra
$q(t)$	-	Posição da ponta de prova oscilante em função do tempo
$p(t)$	-	Momento da ponta de prova oscilante em função do tempo
k_0	-	Constante de mola de um oscilador
m^*	-	Massa efetiva de um oscilador
H_0	-	Hamiltoniano de um oscilador harmônico não-perturbado
V_{ts}	-	Perturbação devido a interação ponta-amostra
J	-	Variável de ação
β	-	Variável de ângulo
Δf	-	Variação da frequência de ressonância do oscilador
k_s	-	Constante elástica da interação ponta-amostra
ω_0	-	Frequência de ressonância angular de um oscilador harmônico
Δk	-	Variação da constante de mola da interação ponta-amostra
k_{TF}	-	Constante elástica do <i>tuning fork</i>
f_{TF}	-	Frequência de ressonância do <i>tuning fork</i>
L	-	Comprimento de uma barra (braço do <i>tuning fork</i>)
W	-	Largura de uma barra (braço do <i>tuning fork</i>)
T	-	Espessura da barra (braço do <i>tuning fork</i>)
Q	-	Fator de qualidade (braço do <i>tuning fork</i>)
τ	-	Tempo de estabilização do <i>tuning fork</i>
ζ	-	Período de oscilação do <i>tuning fork</i>

E	-	Módulo de Young do quartzo
β_n	-	Raiz da equação $\cos(x) \cosh(x) + 1 = 0$
V_{sig}	-	Amplitude do sinal a ser medido pelo <i>lock-in</i>
ω_{sig}	-	Frequência do sinal a ser medido pelo <i>lock-in</i>
θ_{sig}	-	Fase do sinal a ser medido pelo <i>lock-in</i>
V_{LIA}	-	Amplitude do sinal produzido pelo <i>lock-in</i>
ω_{ref}	-	Frequência do sinal de referência do <i>lock-in</i>
θ_{ref}	-	Fase do sinal de referência do <i>lock-in</i>
V_{PSD}	-	Sinal de saída do PSD
α	-	Ângulo de inclinação do <i>tuning fork</i>
ξ	-	Ângulo de inclinação da ponta de prova
\vec{F}_{Tip}	-	Força sentida ou aplicada pela ponta de prova
\vec{F}_{normal}	-	Decomposição de \vec{F}_{Tip} para um sensor de forças normais
\vec{F}_{shear}	-	Decomposição de \vec{F}_{Tip} para um sensor de força de cisalhamento
k_c	-	Constante elástica do <i>cantilever</i>
L_c	-	Comprimento do <i>cantilever</i>
W_c	-	Largura do <i>cantilever</i>
ω_c	-	Frequência de ressonância angular do <i>cantilever</i>
Q_c	-	Fator de qualidade do <i>cantilever</i>
\vec{F}_{drive}	-	Força de excitação do <i>cantilever</i> em um meio fluido
\vec{F}_{hydro}	-	Força devido ao movimento do fluido em torno da alavanca
\hat{u}	-	Campo de velocidade do fluido
P	-	Pressão do meio fluido onde a alavanca está imersa
ρ	-	Densidade do fluido
η	-	Viscosidade do fluido
ω	-	Variável de frequência
$\Gamma(\omega)$	-	Função hidrodinâmica
M_e	-	Fator de escala de correção da frequência de ressonância do <i>cantilever</i>
ω_{vac}	-	Frequência de ressonância angular do <i>cantilever</i> em vácuo
$T(x)$	-	Variação da espessura do <i>cantilever</i>
W_{TF}	-	Potência produzida pelo <i>tuning fork</i>
A_0	-	Amplitude da corrente do pico de ressonância do <i>tuning fork</i>
Φ	-	Fase mínima do <i>tuning fork</i>
t_{acq}	-	Tempo de aquisição da medida do <i>lock-in</i>

Z_{LIA}	-	Impedância de entrada do <i>lock-in</i>
Z_{SA}	-	Impedância de entrada do <i>signal analyzer</i>
Z_{TF}	-	Impedância do <i>tuning fork</i> em sua ressonância
V_{TF}	-	Queda de tensão entre os terminais do <i>tuning fork</i>
V_{SA}	-	Queda de tensão devido a impedância do <i>signal analyzer</i>
a_0	-	Amplitude de oscilação do braços do <i>tuning fork</i>
Λ	-	Amplitude máxima de aceleração de um oscilador harmônico
L_s	-	Comprimento de superposição entre as placas e a matriz na célula 2D
b_s	-	Metade da largura da placa da célula 2D
h_s	-	Espessura da matriz na célula 2D
E_s	-	Módulo elástico da placa
G_m	-	Módulo de cisalhamento da matriz
σ_f	-	Limite máximo de resistência à tração da placa
τ_f	-	Limite máximo de resistência ao cisalhamento
τ_s	-	Tensão de cisalhamento na matriz
L_1	-	Comprimento da região elástica na célula
L_2	-	Comprimento da região plástica na célula
F_s	-	Força de cisalhamento máxima
L^*	-	Comprimento de superposição que maximiza a energia elástica de cisalhamento
L^{**}	-	Comprimento de superposição para o qual há falha das placas e da matriz
φ	-	Diâmetro externo do <i>bundle</i> de CNT
δ	-	Espaçamento entre camadas do CNT
W_{eff}	-	Largura do contato efetivo entre <i>bundles</i> de CNT

Capítulo 1

Introdução

Quando um certo volume de material reduz de tamanho e alcança dimensões nanométricas, a natureza quântica da matéria se manifesta claramente. A exploração destes sistemas nanoscópicos é conhecida como nanotecnologia e representa uma das linhas de pesquisa mais promissoras para o desenvolvimento de novas tecnologias. Esta atividade concentra hoje um gigantesco esforço dentro da comunidade científica, e recebe apoio e financiamento prioritários de agências governamentais e da indústria.

O desenvolvimento de novas ferramentas com capacidades específicas e bem adaptadas para nanossistemas torna-se imprescindível; assim técnicas de caracterização e de visualização com resolução espacial na faixa nanométrica devem ser consideradas uma simples necessidade rotineira. Um dos aspectos pouco abordados e ainda pouco compreendidos em nanotecnologia é o estudo das propriedades mecânicas de nano-objetos individuais. De fato, existe uma enorme deficiência de conhecimento básico nos aspectos de forças de superfície, nanomanipulação, atrito, etc.

Isto foi fortemente enfatizado no Relatório da Iniciativa Americana de Nanotecnologia sobre Instrumentação e Metrologia para Nanociência e Nanotecnologia [1], de modo que há uma seção inteira dedicada à discussão dos avanços fundamentais em nanomecânica. Ao fim do capítulo, há tabelas que condensam as prioridades, desafios e barreiras na área e avaliam os riscos associados à projetos que visam tratar desses assuntos. Na figura 1.1 a seguir reproduzimos estas tabelas bem como uma linha de tempo que sugere uma escala de tempo para que os avanços ocorram.

Os riscos técnicos e gerais, como exibido na tabela à esquerda são altos, o que significa que as chances dos objetivos propostos não serem atingidos são significativas. Já a tabela à direita resume os principais desafios e dificuldades, entre os quais podemos citar o desenvolvimento de pontas de prova para posicionamento e manipulação de nano-objetos, de sensores de força,

RISK		CHALLENGES & BARRIERS
LOW	HIGH	<ul style="list-style-type: none"> • Tip wear, control, cm to nm positioning • Lateral and vertical force sensors are often coupled • Lack of lateral or vertical force calibration standards • Multiple operating mechanisms and environments are required for mechanical property measurements • Non-linearity of actuators/sensors • Thermal drift • Quantitative mechanical property mapping is typically a slow, point by point process
Technical Risk		
Verifying force/displacement data		
Commercial Risk		
Industrial/international consensus		<p>2005</p> <p>2010</p> <p>2015</p>
General Risk		
Significant resource requirements		
Standards and calibration; validated interatomic force fields		Integrated tools; coupling between length and time scales
		Models that represent experiments

Figura 1.1: Tabelas de riscos e dos principais desafios e barreiras para o desenvolvimento da nanomecânica. Abaixo mostramos uma linha do tempo que mostra uma projeção de quando os avanços na área era esperados. Retirado de [1].

acoplamento de diversos sistemas para realização de medidas de propriedades mecânicas e a realização de estudos quantitativos. E a expectativa para que estas barreiras fossem superadas é de que em 2005 padrões de calibração estivessem estabelecidos, em 2010 os diferentes sistemas necessários para a realização dos experimentos estariam integrados e em 2015 teríamos modelos que nos permitiriam compreender os resultados obtidos experimentalmente.

Após 09 anos da realização deste *workshop* ainda não podemos contar com uma referência para calibração de sensores, embora avanços sejam reportados mesmo recentemente [26,27]. A integração dos sistemas continuam sendo aprimoradas [28,29], buscando facilitar o controle das diversas partes que geralmente compõem o experimento, normalmente os sistemas de posicionamento, de formação de imagens, de medidas de sinais elétricos, térmicos, etc.

Neste contexto, foi desenvolvido no grupo um porta-amostras para ser operado dentro de um microscópio eletrônico de varredura (*Scanning Electron Microscope* - SEM) que permite a manipulação e o posicionamento controlado de nano-objetos [30,31]. Experimentos *in situ* de manipulação de nanotubos de carbono [32] foram realizados por exemplo [33].

Porém, para objetos tão pequenos, a força de van der Waals (usualmente considerada fraca) pode ser dominante, gerando atrito e adesão comparáveis à robustez intrínseca de um nanossistema. Assim, a manipulação constitui um desafio de enorme interesse não só tecnológico mas também de física fundamental. O maior entendimento dos efeitos dominantes nesse processo seria de grande utilidade para o aprimoramento das técnicas existentes. Há uma enorme deficiência de conhecimento básico nos aspectos de forças de superfície, de atrito, caracterização das pro-

priedades mecânicas, etc. Nessa área específica da nanotecnologia tem-se que todo e qualquer pequeno progresso pode ter um enorme impacto.

Tendo isso em vista, o desenvolvimento de sensores para a quantificação das forças aplicadas durante experimentos de nanomanipulação *in situ* torna-se imprescindível. Diversos trabalhos foram então realizados combinando SEM com a microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM [34]), aproveitando as imagens de microscopia eletrônica e o sensor de forças do AFM (*cantilever*) para obter os valores das forças [4, 7, 35–40]. Nestes casos as medidas de forças estão associadas à análise das imagens de microscopia.

Outros tipos de sensores de força surgiram, sendo o principal deles baseados em diapasões de quartzo, *tuning forks* - TF. Resoluções da ordem de pN foram reportadas [41], juntamente com aplicações em diferentes sistemas experimentais [42–44]. Fica evidente que podem ser obtidos sensores com sensibilidades altíssimas e versáteis a partir dos *tuning forks*. Isso motivou por sua vez o desenvolvimento de um sensor de força baseado no TF que pudesse ser operado *in situ* em um SEM, em modo contato e que possibilitasse a quantificação das forças exclusivamente a partir dos sinais do diapasão. Estas características demonstram o alto grau de originalidade envolvido neste projeto, uma vez que não há na literatura abordagem semelhante.

Os objetivos desse projeto são então a instrumentação e a implementação desse sensor de força dentro do microscópio eletrônico de varredura. Ele será acoplado ao sistema de nanomanipulação desenvolvido no próprio grupo. Com isso pretende-se quantificar, independentemente das imagens de microscopia, as forças envolvidas nos processos de manipulação de nanoestruturas individuais como nanotubos de carbono, por exemplo. Serão tratados então todos os aspectos relacionados ao desenvolvimento do sensor, como sua confecção, preparação e fixação das pontas de prova, acoplamento do sensor ao nanomanipulador, desenvolvimento da metodologia de operação e os primeiros resultados da sua aplicação. Desses tópicos vemos que este projeto engloba não apenas um, mas vários dos desafios listados no relatório da NNI.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo trataremos os principais pontos de metodologia e procedimentos utilizados para o estudo das propriedades mecânicas de nanossistemas. Abordaremos as principais ferramentas, sendo elas o microscópio eletrônico, o nanomanipulador e os sensores de força. Iniciaremos pelo microscópio eletrônico, fornecendo a descrição do equipamento e dos processos físicos responsáveis pelo seu funcionamento. Seguiremos então para o sistema de nanomanipulação *homemade* utilizado neste trabalho. Por fim, consideraremos os principais sensores de força aplicados em trabalhos de nanomecânica.

2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a realização desse projeto utilizamos as instalações do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME-LNNano). Os experimentos *in situ* foram feitos em um microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (*Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope - JEOL 6330F*). O sistema de manipulação foi especificamente desenvolvido para operar dentro da câmara de amostras desse microscópio. Os critérios técnicos que levaram à escolha desse equipamento são:

1. Resolução nominal do microscópio para elétrons secundários de 1.5nm a 25kV.
2. Câmara de amostras com espaço suficiente ($\approx 530 \text{ cm}^3$) para permitir a realização de experimentos *in situ*.

O primeiro item é de importância primordial uma vez que a capacidade de resolver os nanobjetos a serem manipulados é pré-requisito essencial para os experimentos. O segundo item

é relevante por permitir que o sistema de manipulação projetado seja da ordem de alguns centímetros, facilitando a sua montagem e o seu desenvolvimento. Outra característica importante é a possibilidade de se trabalhar com baixas tensões (5 keV) e ainda assim obter imagens com resolução de alguns nm . Isto é interessante, pois a diminuição da tensão reduz efeitos de borda e danos na amostra.

A seguir descreveremos o funcionamento básico de um microscópio eletrônico de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscope*), considerando suas partes principais assim como suas características. Na figura 2.1 temos um diagrama de raios de um SEM [2], onde vemos a estrutura básica de funcionamento do microscópio. Um feixe de elétrons produzido por uma fonte (canhão de elétrons) é acelerado e passa por um conjunto de lentes (*Condenser lens 1 e 2, etc*) e de aberturas (*Spray diaphragm*) com o objetivo de reduzir a seção transversal do feixe a fim de produzir uma pequena sonda. Este processo está indicado na figura 2.1 onde podemos ver que o primeiro *crossover* possui diâmetro da ordem de $30\ \mu\text{m}$, enquanto que o do último é da ordem de $30\ \text{nm}$. Esta característica é de fundamental importância, pois como veremos a seguir, o tamanho da sonda determina a resolução do microscópio.

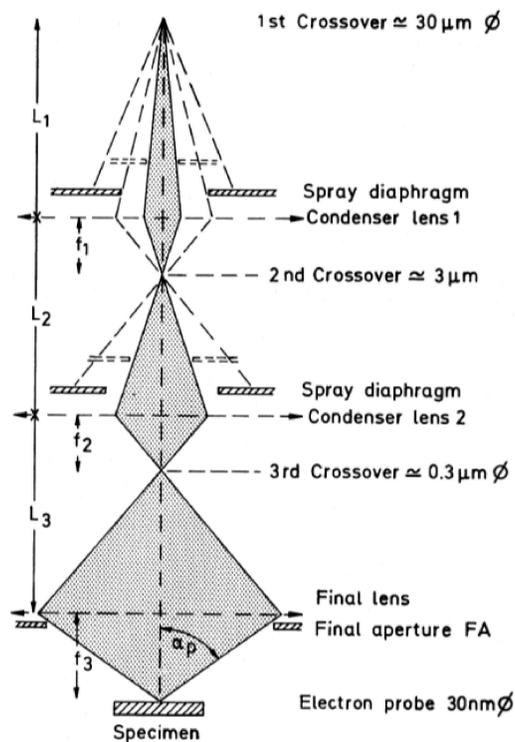


Figura 2.1: Esquema de raios da óptica do microscópio onde tem-se o canhão, o conjunto de lentes condensadoras, lente objetiva e as aberturas [2].

Trataremos inicialmente a produção dos elétrons no canhão. Os principais tipos de fontes de elétrons utilizadas em microscopia eletrônica são os canhões termiônicos, Schottky e de emissão de campo (*field emission*), caracterizados pelos seus respectivos processos de emissão (figura 2.2a [2]). Elétrons com energias superiores ao do nível de Fermi devem superar as barreiras ϕ_W (função trabalho) para a emissão termiônica, $\phi_W - \Delta\phi_W$ para Schottky ($\Delta\phi_W$ sendo a redução da função trabalho devido a aplicação de um campo elétrico), ou tunelarem pela barreira de largura b para *field emission*. Temos que os dois primeiros tipos de canhão são termicamente assistidos, uma vez que o campo aplicado no canhão tipo Schottky não é intenso o suficiente para que ocorra tunelamento, de modo que os elétrons devem vencer as barreiras de potencial por meio sua energia térmica. Já o terceiro tipo de canhão opera com base no tunelamento, de modo que podem operar mesmo a temperatura ambiente. Como o microscópio que operamos nos experimentos possui um canhão por emissão de campo, nos limitaremos em descrever suas principais características. Mais informações a respeito das fontes podem ser encontradas na literatura [2].

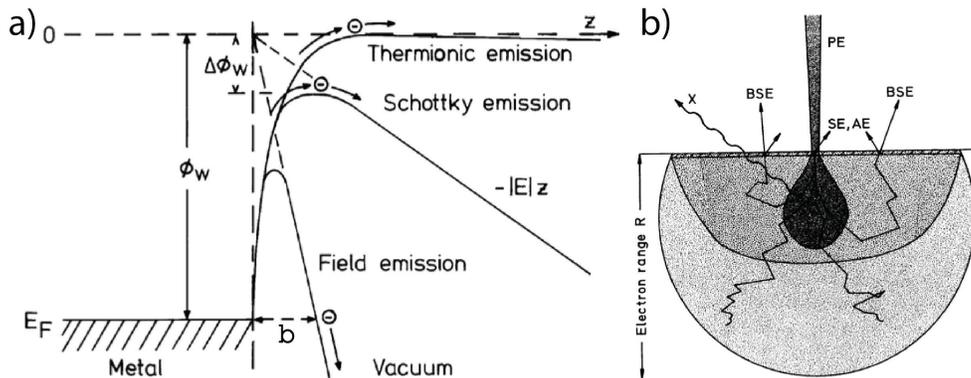


Figura 2.2: (a) Esquema da energia potencial dos elétrons na interface metal-vácuo, evidenciando o processo de emissão para canhões do tipo termiônico, Schottky e *Field Emission*. Para emissão termiônica os elétrons precisam superar a função trabalho do material ϕ_W . No caso Schottky esta barreira é diminuída por um fator $\Delta\phi_W$. Para *Field Emission* os elétrons tunelam pela barreira de largura b . (b) Esquema ilustrando a origem e a profundidade da informação que cada sinal contém em um SEM. O feixe primário (PE) excita elétrons secundários (SE) que saem de regiões mais próximas a superfície e correspondem com isso ao sinal de melhor resolução. Elétrons retro-espalhados (BSE), Auger (AE) e raios-X (X) também são produzidos. [2].

Canhões do tipo FEG possuem como cátodo uma ponta metálica de tungstênio de aproximadamente $0.1 \mu m$ de diâmetro, produzida por ataque/polimento eletroquímico. Como ilustrado na figura 2.2a, o feixe de elétrons é obtido via tunelamento. A largura b da barreira diminui com o aumento do campo elétrico aplicado \vec{E}_a e para valores acima de $10^7 Vm^{-1}$ temos a emissão

de elétrons. A densidade de corrente j_c pode ser estimada pela fórmula de Fowler-Nordheim, equação 2.1 [45]. Como vemos, j_c depende do valor do campo e da função trabalho do material que constitui o cátodo, χ_1 e χ_2 são constantes.

$$j_c = \frac{\chi_1 |\vec{E}_a|^2}{\phi_W} \exp\left(-\frac{\chi_2 \phi_W^{3/2}}{|\vec{E}_a|}\right). \quad (2.1)$$

O canhão pode operar a temperatura ambiente (*cold field emission*) ou ser aquecido (≈ 1500 K), caso no qual são referidos como *thermally assisted* FEG. Para evitar que bombardeamento iônico proveniente de gases residuais alterem a função trabalho e o formato da ponta, pressões inferiores a $5 \cdot 10^{-8}$ Pa são necessárias. As principais vantagens desse tipo de canhão são sua pequena dispersão em energia, da ordem de 0,5 eV, sua alta densidade de corrente, $10^9 - 10^{10}$ Am⁻², seu alto brilho, $10^{12} - 10^{13}$ Am⁻²sr⁻¹, e a dimensão do primeiro *crossover* que é da ordem de 3 – 5 nm. É importante ressaltar aqui que o tamanho do primeiro *crossover* na figura 2.1 é de 30 μ m, pois ela considera outro tipo de canhão, no caso um termiônico. Trabalhamos com energias da ordem de 5 kV, pois como mencionamos anteriormente, diminuimos assim efeitos de bordas nas imagens e de danos nas amostras, embora seja possível trabalhar com valores de até 30 kV.

A importância de se obter uma sonda pequena está na relação direta que há entre o tamanho da sonda e a resolução. A resolução será sempre pior do que o tamanho da sonda, nunca melhor, isto é consequência da interação entre o feixe e a amostra. Na figura 2.2b estão os principais resultados dessas interações, temos a emissão de elétrons secundários (SE - *secondary electrons*), retroespalhados (BSE - *backscattered electron*), elétrons Auger (AE) e produção de raios-X (X). A resolução é dada então pelo volume da região de interação que dá origem a cada tipo de sinal. Por exemplo, o sinal de alta resolução é resultado da excitação de SE pelo feixe incidente. Esses elétrons são emitidos por regiões bem próximas a superfície, da ordem de alguns nm de profundidade e tem energias inferiores a 50 eV.

Outros sinais como BSE são decorrentes de interações que ocorrem em regiões mais profundas da amostra, com energias que vão de 50 eV a keV e sua resolução não será como para SE, porém pode-se obter informações de estruturas que não estão aparentes na superfície. Vemos então que cada sinal fornece um tipo de informação útil sobre a amostra. Enquanto SE são utilizados para imagens de alta resolução, BSE fornecem informações de regiões mais profundas e os raios-X são utilizados para determinação de composição química (o contraste das imagens de BSE varia com o quadrado do número atômico do material da amostra). Esta variedade de informações com grande resolução espacial fazem do SEM uma ferramenta fundamental para

estudos de sistemas nano.

Como mencionamos, além da fonte de elétrons há no microscópio também conjuntos de lentes e aberturas. As lentes do microscópio são bobinas cujos campos magnéticos alteram a trajetória dos elétrons. Ao variarmos a corrente que passa nessas bobinas (a excitação das lentes), podemos controlar a convergência das lentes, ou seja, a sua distância focal. Considerando-se que em condições normais de operação elas não são muito excitadas, a equação das lentes é válida. As distâncias do objeto r_{ob} e da imagem r_{im} até a lente determinam o fator G pelo qual o *crossover* será diminuído, $G = r_{im}/r_{ob}$.

As aberturas são por definição a bissetriz do ângulo de abertura do cone convergente de elétrons que consiste o feixe do microscópio. No entanto, esse termo também é utilizado para se referir aos orifícios presentes em lâminas que são inseridas próximas às lentes (diafragmas) e servem para limitar a dispersão angular do feixe, auxiliando na definição do eixo óptico do microscópio. Valores típicos da abertura são de $10 - 20 \text{ mrad}$ e por serem consideravelmente pequenos, os SEM's possuem grande profundidade de foco. Além disso, as aberturas também são utilizadas para minimizarem efeitos e aberrações no feixe causadas pelas lentes magnéticas.

Com isso abordamos rapidamente os principais componentes para a formação de imagens em um SEM. Tratamos das fontes de elétrons, das lentes e das aberturas. Não consideramos aqui os detectores, embora tenhamos especificado os principais tipos de sinais medidos em um SEM e as respectivas informações que eles fornecem. Evidenciamos ao longo da seção o interesse em se obter o menor feixe possível, da ordem de nm , para otimizar com isso a resolução espacial do equipamento. Nos concentramos sobretudo na produção do feixe (canhão de elétrons), pois como vimos ele define antes de tudo a qualidade do microscópio. Buscamos com esta breve introdução à microscopia eletrônica de varredura contextualizar aqueles menos familiarizados com a técnica, uma vez que ela desempenha papel fundamental no desenvolvimento deste trabalho.

2.2 Nanomanipulador

O sistema de manipulação (nanomanipulador) foi desenvolvido e montado no projeto de doutorado de D. Nakabayashi (Bolsa DD FAPESP Proc.: 2003/03810-1) [3]. Trata-se de um dispositivo desenhado especificamente para o microscópio utilizado e que permite a movimentação de duas pontas de provas em diferentes escalas, indo do mm ao nm . Foram construídos dois protótipos que utilizam os mesmos mecanismos de movimentação (a serem detalhados a seguir), variando o número de pontas de prova de um para outro. A versão mais simples (figura 2.3), com a qual optamos por trabalhar nesta tese, é capaz de movimentar apenas uma ponta de prova,

enquanto que a versão mais complexa movimentava duas. Para justificar a escolha da versão podemos ressaltar as seguintes razões: (i) trata-se de um equipamento mais simples, portanto com menos sinais a serem controlados e administrados, e (ii) possui mais espaço para montagens e adaptações, facilitando a incorporação de novos sensores.

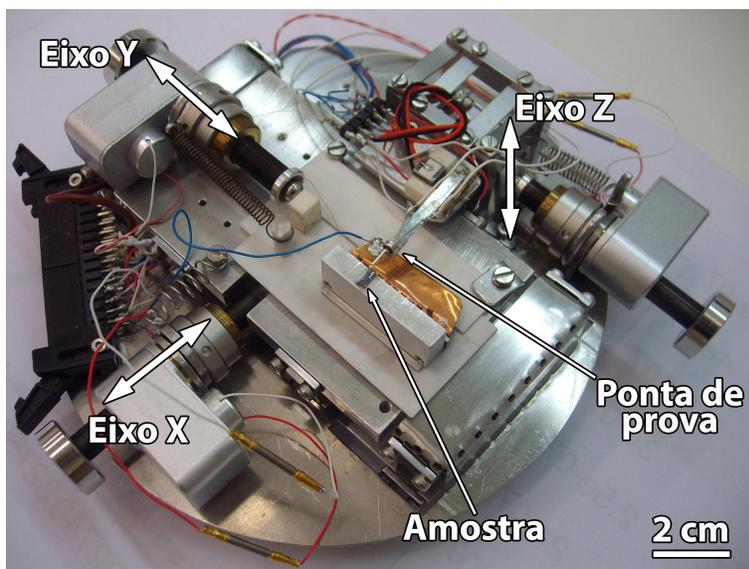


Figura 2.3: Foto do nanomanipulador em sua versão mais simples, de uma ponta de prova. Estão indicados nas fotos os três eixos de movimentação grosseira, e as posições onde a ponta de prova e a amostra são montadas.

A movimentação do nanomanipulador é dividida em dois sistemas independentes, um grosseiro e outro fino. A movimentação grosseira é feita por picomotores (New Focus - Mod. 8321-UHV) que possuem passo mínimo de 20 nm e um curso total que varia de $5 - 15\text{ mm}$. Estes motores atuam sobre os mecanismos responsáveis pela movimentação grosseira, que correspondem a mesas elásticas para os eixos X e Z e um trilho de cerâmica para o eixo Y [31].

As mesas elásticas são mecanismos de guias paralelos de lâminas-molas (*parallel-guiding plate-spring mechanism* [46]) conforme ilustrado na figura 2.4a. Os suportes laterais (peças escuras na figura 2.4a) são fixos e duas mesas móveis (peças mais claras) interligadas por lâminas-molas realizam o movimento. Ao movermos a mesa superior, as lâminas se deformam e deslocam a mesa inferior para cima, aproximando uma mesa da outra (figura 2.4b). A grande vantagem desse sistema é que neste processo de movimentação, a mesa superior é deslocada paralelamente ao seu plano inicial, sem que haja alterações em sua altura ou desvios laterais. Obtemos assim, através de um mecanismo simples movimentação em um único eixo.

Os trilhos cerâmicos utilizados na movimentação grosseira do eixo Y são obtidos a partir de

lâminas de alumina (Al_2O_3). Elas são coladas de modo a formar um guia por onde uma outra lâmina cerâmica desliza. Na figura 2.4c temos uma ilustração desse sistema. As amostras são posicionadas sobre esse trilho e como esse sistema permite grandes deslocamentos, de até 15 *mm*, várias amostras podem ser colocadas no nanomanipulador simultaneamente.

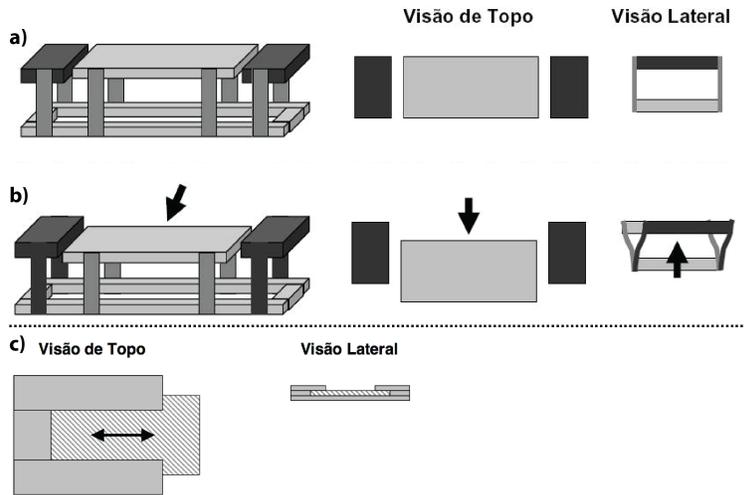


Figura 2.4: Esquema do montagem de uma mesa elástica. Seus suportes laterais são fixos (peças escuras), enquanto a movimentação é feita pelas duas mesas (peças claras) interligadas por lâminas-molas (a). Ao movimentar a mesa superior, as lâminas se deslocam e movimentam também a mesa inferior (b). Esquema dos trilhos cerâmicos utilizados para movimentação grosseira no manipulador (c) [3].

Já a movimentação fina é feita a partir de atuadores comerciais (Morgan Matroc - Mod. 70037-02) e lâminas piezoelétricas com passo mínimo de 0.1-1 *nm*. As pontas de prova são montadas sobre um conjunto com duas lâminas e um atuador que fornece a movimentação fina nos três eixos, independentemente do sistema baseado em picomotores. Um esquema do funcionamento desse sistema é mostrado na figura 2.5 [3].

Os controles de cada sistema de movimentação (fino e grosseiro) são independentes também, não havendo nenhum tipo de *feedback* entre eles. Os picomotores são controlados por meio de um *driver* (New Focus - Mod. 8766-KIT) conectado a um *joystick* (New Focus - Mod. 8754) que faz a interface com o usuário. Esse conjunto permite controlar cada motor individualmente, dois motores simultaneamente, alterar a velocidade e travar todo o sistema. Todos esses recursos são importantes por conferirem maior controle às pontas durante os experimentos. Além disso, é possível automatizar o controle dos motores, de modo que podemos determinar via *software* o número de passos a serem deslocados por cada motor. Essa característica é fundamental para partes específicas do experimentos, e desempenhará papel fundamental no desenvolvimento do

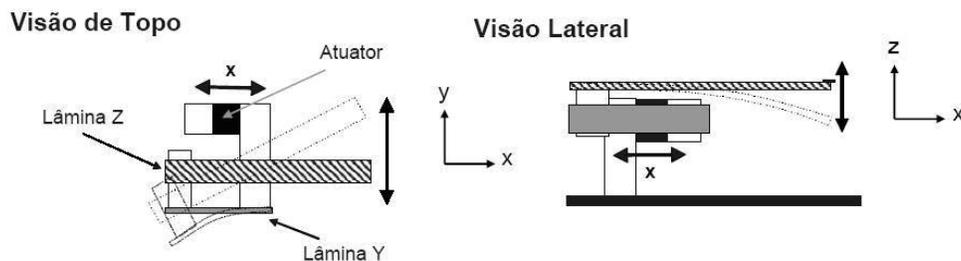


Figura 2.5: Esquema do conjunto responsável pela movimentação fina das pontas de prova do manipulador. Ele é formado por lâminas piezoelétricas e por um atuador comercial. Essa montagem é necessária para cada ponta. Pode-se ver como essa movimentação ocorre (tracejado) [3].

sensor de forças. Para o controle dos motores desenvolvemos um programa escrito na linguagem TCL-TK (*Tool Command Language - Toolkit*). Maiores detalhes a respeito do programa serão fornecidos quando abordarmos nossa proposta de sensor de forças (capítulo 3).

O piezo e o atuador são controlados por fontes de tensão *homemade* que os alimentam. Nossas fontes são de $\pm 120 V$ e com isso conseguimos obter os seguintes deslocamentos: $4 \mu m$ com passos de $0.8 nm$ no eixo X , $17 \mu m$ com passos mínimos de $5 nm$ no eixo Y e $60 \mu m$ com passos de $12 nm$ no eixo Z .

Concluimos assim a descrição do nanomanipulador utilizado nos experimentos *in situ* de microscopia deste projeto. Procuramos fornecer apenas as informações mais importantes para a caracterização do sistema de manipulação. Para outras informações e detalhes relacionados ao projeto do manipulador e aplicações sugerimos a referências [3, 30, 31, 33].

2.3 Sensores de Força

Nesta seção forneceremos uma descrição dos principais sensores de força utilizados em estudos de nanomecânica. Abordaremos então os *cantilevers* de AFM, um tipo de sensor capacitivo e um sensor baseado em microdiapasões de quartzo. Como veremos, a microscopia de força atômica é de grande influência nesta área, uma vez que dois dos sensores de força que consideraremos aqui tem sua aplicação de origem em AFM.

2.3.1 Alavancas de AFM

Propostas no primeiro trabalho de microscopia de força atômica [34], elas são ainda hoje amplamente empregadas como sensores de força. De diferentes geometrias (lineares, triangulares, etc) e de constantes elásticas que variam de $10^{-3} - 10^2 N/m$ em geral, estas alavancas são feitas

em silício por meio de litografia, o que permite sua produção em larga escala. Considerando as alavancas com formato de barra, temos que suas dimensões típicas são da ordem de $100\ \mu\text{m}$ de comprimento, $50\ \mu\text{m}$ de largura e $1\ \mu\text{m}$ de espessura.

Como já mencionado, estas alavancas possuem como aplicação primária a formação de imagens de AFM. Variações na sua deflexão são utilizadas como sinais para geração de contraste. Contudo, vários experimentos *in situ* de SEM as usam como sensores de força para caracterização das propriedades mecânicas de diversos nanossistemas [4, 7, 35–40].

Na figura 2.6 mostramos uma das montagens mais utilizadas no qual a quantificação da força é feita utilizando apenas um *cantilever* através da lei de Hooke [4]. Desta forma precisamos medir as deflexões do *cantilever*, S , e essas distâncias são obtidas através da análise das imagens de microscopia. Chegamos então que os valores das forças medidas neste tipo de experimento estão acoplados à análise das imagens. Para tal, assumimos obviamente que a constante elástica do *cantilever* é conhecida, e esta pode ser determinada de diferentes modos [47–50]. Abordaremos esta questão quando tratarmos da calibração de nosso sensor.

Esta dependência torna necessária a aquisição de imagens em diferentes magnificações. Para que todo o experimento seja visualizado são feitas imagens de baixa magnificação, porém, para determinar as bordas do *cantilever* e sua posição com a maior precisão possível, trabalha-se com magnificações mais altas. Esta alternância é refletida diretamente na complexidade das medidas, pois agrava, por exemplo, efeitos de *drift* da amostra e também de contaminações induzidas pelo feixe de elétrons.

Uma vez determinadas as posições, obtemos as distâncias de interesse (S) através da contagem de pixels. O erro associado neste tipo de contagem é normalmente alto, correspondendo a algumas dezenas de nm ($> 60\ \text{nm}$), devido às dificuldades em determinar as bordas e pontos de referência na amostra. Isso equivale a uma incerteza de 2 a 4 pixels. Contudo, esta variação torna possível que abordagens menos rigorosas sejam adotadas, como erros de meio pixel [39].

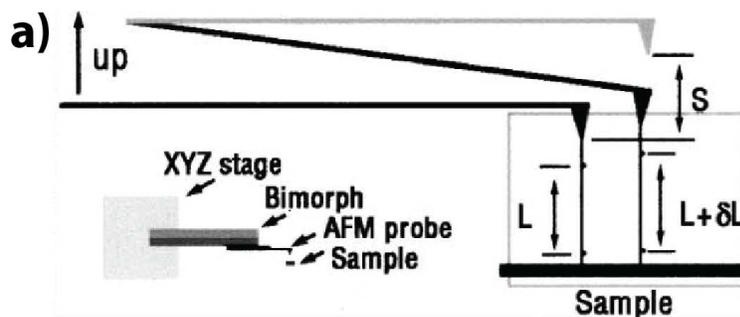


Figura 2.6: Exemplo da montagem mas simples utilizando *cantilevers* de AFM como sensores de força em experimentos *in situ* de SEM [4].

O intervalo de forças medidas utilizando as alavancas de AFM varia entre alguns nN e μN . Em experimentos de atrito entre MW-CNT's as forças medidas variam entre 10 – 50 nN [5], figura 2.7a. A quebra de MW-CNT exige medidas de forças maiores, entre 400 nN e 1.4 μN [4, 7], figura 2.7b. Estudos com outras estruturas como nanofios de silício [11, 39], nanotubos de nitreto de boro [8] (figura 2.7c) foram realizados e valores da ordem de 0.2 – 20 μN foram obtidos.

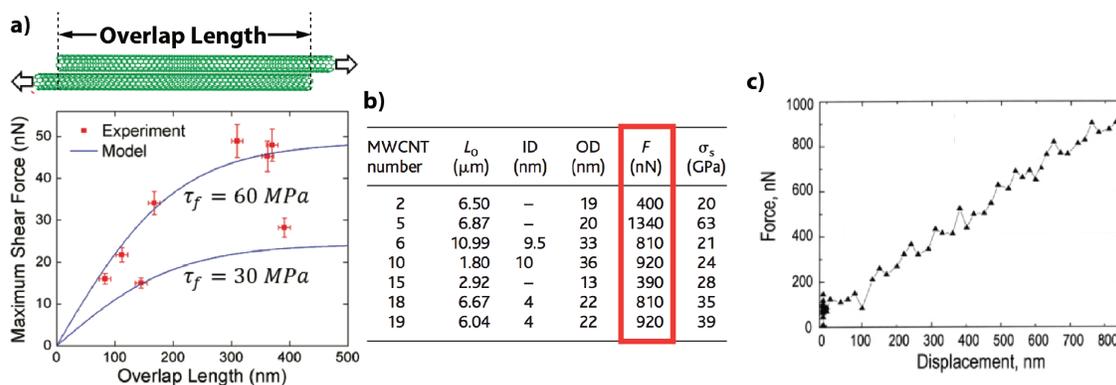


Figura 2.7: Resultados obtidos a partir de experimentos que utilizam *cantilevers* como sensores de força na medida de: (a) atrito entre MW-CNT [5, 6], (b) na quebra de MW-CNT [7] e (c) em nanofios de BN [8]. Na tabela em (b) constam o nanotubo, seu comprimento L_0 , os diâmetros interno ID, e externo OD, a força F e a tensão máxima obtida σ_s .

A principal fonte de erro em experimentos envolvendo *cantilevers* está na calibração da constante elástica, independente da montagem utilizada. A dificuldade em se calibrar tais alavancas reside do próprio processo de fabricação (litografia) que, embora possibilite a produção em série, não permite uma grande precisão na dimensões geométricas, principalmente na determinação da espessura das alavancas, que por sua vez causam variações também na seção transversal das alavancas. Desta forma, os *cantilevers* comerciais apresentam variações de até duas ordens de grandeza em sua constante elástica. A fim de determinar com maior precisão esses valores, várias técnicas foram propostas [48, 50–56], contudo as incertezas são da ordem de 10%. A calibração dos *cantilevers* será tratada com maiores detalhes no capítulo 4 quando abordaremos a calibração do sensor de força proposto neste projeto.

Dessa forma, de modo geral, vemos que os *cantilevers* são amplamente utilizados como sensores de força para estudos de propriedades mecânicas. As montagens experimentais usuais são de simples geometria, figura 2.6. A quantificação da força é feita aplicando-se a Lei de Hooke e está necessariamente acoplada a aquisição de imagens de SEM, através das quais se obtém a deflexão da alavanca. Forças da ordem de nN são obtidas em experimentos de deformação *in*

situ de diferentes nanoestruturas 2.7. A principal fonte de erro associada a essas medidas está na calibração da constante elástica da alavanca, que é da ordem de 10%.

2.3.2 Dispositivo Capacitivo

Uma outra classe de sensores de força para ensaios mecânicos na escala nano é proposta, baseado em um sistema microeletromecânico (*microelectromechanical systems* - MEMS) desenvolvido por H. D. Espinosa *et al.* [10,57]. Trata-se de um dispositivo microfabricado para testes de tração no qual a determinação da força é feita eletronicamente, ou seja, independente das imagens de microscopia. Na figura 2.8a temos uma imagem do sensor onde são indicadas as posições do atuador (*thermal actuator*), da amostra (*specimen*) e do sensor de carga (*load sensor*). Como podemos observar, a amostra é a ponte que conecta o atuador e o sensor. Este dispositivo é adequado não apenas para experimentos *in situ* em um SEM, mas também em TEM.

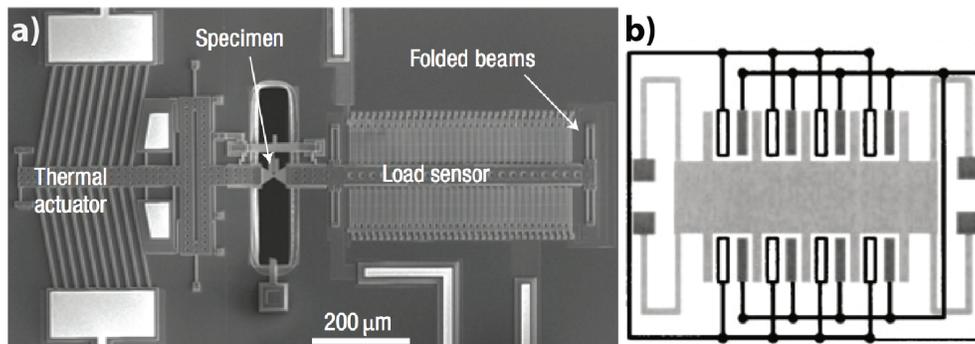


Figura 2.8: Imagem de microscopia do dispositivo microfabricado para ensaios de tração de amostras na escala nano (a). A quantificação da força aplicada é feita eletronicamente, por meio da variação da capacitância do sensor de carga (*load sensor*). Ele é composto por eletrodos organizados como pentes intercalados, dos quais uma das estruturas é fixa e outra não, permitindo a variação da distância entre elas. (b) [9].

O sensor de carga é composto por eletrodos organizados em duas estruturas semelhantes a pentes intercalados (figura 2.8b). A posição dos eletrodos de uma dessas estruturas é mantida fixa, enquanto que a da outra pode ser alterada. Desta forma, quando o atuador deforma a amostra, a distância entre os eletrodos muda e consequentemente a capacitância entre eles. A variação da capacitância ΔC e da distância entre os eletrodos Δd é dada por:

$$\Delta C \approx \frac{2N\epsilon A}{d_0^2} \Delta d, \quad (2.2)$$

onde N é o número de capacitores, A a área de superposição, d_0 a separação inicial dos eletrodos

e ϵ a permissividade elétrica.

Conhecendo-se a constante elástica do sensor de carga, k_{sensor} , e obtendo-se Δd a partir de ΔC , pode-se obter a força aplicada F_{appl} ,

$$F_{appl} = k_{sensor}\Delta d = k_{sensor}\frac{d_0^2}{2N\epsilon A}\Delta C. \quad (2.3)$$

Desta forma os valores das forças podem ser determinados diretamente a partir das medidas de capacitância. Porém, antes de aplicar o dispositivo é necessário realizar duas calibrações: (i) a resposta de ΔC em função de Δd e (ii) o valor de k_{sensor} . O primeiro é obtido a partir de um dispositivo semelhante microfabricado no mesmo *chip*, no qual não há espaço para a amostra, ou seja, o atuador está ligado diretamente no sensor de carga. Com este dispositivo obtém-se $C(d)$. O valor de k_{sensor} é obtido a partir da sua frequência de ressonância e conferido por simulações de elementos finitos.

Estes sensores possuem resoluções em força de 35 *nN* e de 145 *nN*, variando em função da constante elástica do sensor de carga [57]. Para o correto posicionamento das amostras é necessário o uso de nanomanipuladores. Medidas em filmes policristalinos de silício de 1.6 μm de espessura (figura 2.9a), em nanofios de Pd de 200 *nm* de diâmetro (figura 2.9b) e de SiC de diferentes tamanhos (figura 2.9c) e de ruptura de nanotubos de carbono (figura 2.9d) foram realizadas [9–11] e forças de 1 μN a 1 *mN* foram medidas. Na figura 2.9a -2.9c mostramos os resultados como curvas de *Stress-Strain*. Para obter os valores das forças aplicadas basta multiplicar o *stress* medido pela área da seção transversal do objeto.

As principais fontes de erros associados nestas medidas são, assim como no caso do *cantilevers*, a determinação de k_{sensor} . Como eles são fabricados utilizando tecnologia semelhante à da produção das alavancas, litografia e corrosão/polimento eletroquímico, as dimensões do sensor (principalmente a espessura) podem sofrer variações que refletirão na determinação da constante elástica. Além disso, a calibração do dispositivo assume que as respostas da capacitância em função da separação dos eletrodos é igual em todo o *chip* no qual o sensor é construído, o que não necessariamente é verdade.

Temos então um dispositivo complexo, que permite ensaios mecânicos de nanossistemas tanto em SEM quanto em TEM e que tem como uma de suas características principais a quantificação da força independente das imagens de microscopia. A determinação da força é feita a partir de sinais elétricos (variação da capacitância equação 2.3) e que resoluções de 35 *nN* foram obtidas. No entanto temos que regiões de força abaixo desse valor não são acessadas por este tipo de sensor, sendo necessário recorrer novamente às montagens com *cantilevers* de AFM. A calibração do sensor é mais elaborada, embora isto seja consequência direta do fato de

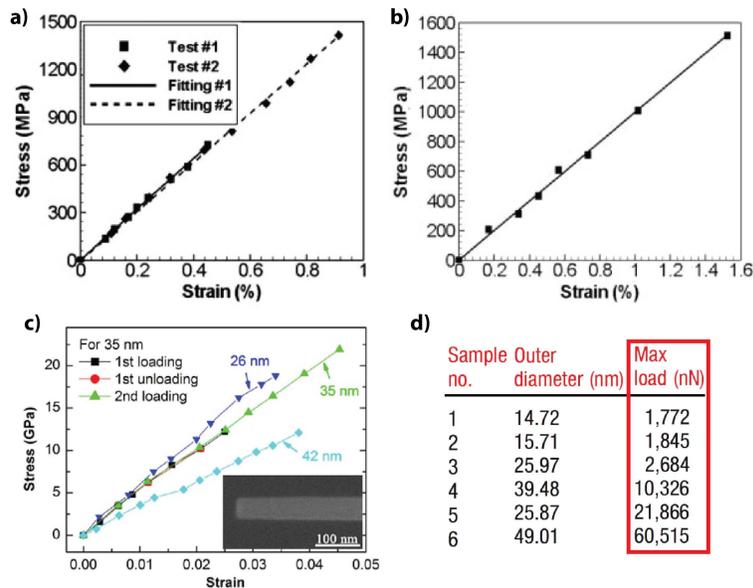


Figura 2.9: Medidas de *Stress-Strain* feitas com o dispositivo capacitivo. Os resultados apresentados correspondem a experimentos em filme policristalinos de Si (a), em nanofios de Pd (b) [10] e de SiC (c) [11] e de ruptura de MW-CNT (d) [9].

relacionarmos a força com uma medida elétrica.

2.3.3 Osciladores de Quartzo

Outra alternativa de sensores de força para estudos das propriedades mecânicas é a utilização de osciladores de quartzo, em completa analogia à sua aplicação em modos dinâmicos de AFM, AM-AFM e FM-AFM [14,58]. Devido a grande proximidade com a abordagem proposta neste projeto, discutiremos com mais detalhes as aplicações deste tipo de sensor. Inicialmente então trataremos da descrição do FM-AFM, a partir do qual estenderemos a análise para nossa aplicação de interesse.

2.3.3.1 AFM com Modulação em Frequência

Os modos dinâmicos de microscopia consistem basicamente em manter a ponta de prova oscilando sobre a superfície da amostra e, a partir de alterações nas curvas de ressonância, obter um sinal para geração de contrastes para a formação de imagens. Os sinais mais utilizados são as variações na amplitude de oscilação e na frequência, o que fornecem respectivamente a modulação em amplitude (AM-AFM) e em frequência (FM-AFM). Como já mencionado, nosso interesse estará concentrado em FM-AFM.

Este modo de operação de AFM é também conhecido como "modo não-contato", pois a ponta apenas oscila sobre a amostra, sem que haja de fato contato entre elas, observando assim preferencialmente as interações atrativas entre elas. Considerando que a ponta oscile com amplitude constante A_{osc} , com frequência de ressonância f_0 (do oscilador), que a força entre a ponta e amostra é dada por F_{ts} , temos que a posição $q(t)$ e o momento $p(t)$ da ponta são dados por [59]:

$$q(t) = A_{osc} \cos(2\pi f_0 t), \quad (2.4)$$

e

$$p(t) = m^* \frac{dq(t)}{dt} = -2\pi f_0 A_{osc} \sin(2\pi f_0 t). \quad (2.5)$$

Onde

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_0}{m^*}}, \quad (2.6)$$

onde k_0 é a constante de mola do oscilador e m^* sua massa efetiva.

Considerando que a ponta se comporta como um oscilador harmônico simples quando ela não interage com a amostra, pode-se escrever o Hamiltoniano não perturbado:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m^*} + \frac{k_0 q^2}{2}. \quad (2.7)$$

A força de interação entre a ponta e a amostra cria um perturbação ao sistema dada pela relação:

$$F_{ts} = -\nabla V_{ts} \quad (2.8)$$

Para obter a expressão de f em função de F_{ts} utiliza-se o formalismo de Hamilton-Jacobi e as variáveis de ação-ângulo [60], transformando a posição q e o momento p em ação J e ângulo β que define por sua vez a fase da oscilação ($2\pi\beta$).

$$q = \sqrt{\frac{2f_0 J}{k_0}} \sin[2\pi(f_0 t + \beta)] \quad (2.9)$$

$$p = \sqrt{\frac{k_0 J}{2\pi^2 f_0}} \cos[2\pi(f_0 t + \beta)] \quad (2.10)$$

Comparando equações 2.4 e 2.9 tem-se para o caso não-perturbado ($V_{ts} = 0$):

$$J = \frac{A_{osc}^2 k_0}{2f_0}, \quad \beta = 1/4 \quad (2.11)$$

Quando $V_{ts} \neq 0$, J e β variam de acordo com as seguintes relações:

$$\frac{dJ}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \beta}, \quad \frac{d\beta}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J}. \quad (2.12)$$

Caso $|F_{ts}(q = -A_{osc})| \ll k_0 A_{osc}$, o movimento da ponta ainda será aproximadamente harmônico, com frequência $f = f_0 + \Delta f$ e $\partial H/\partial J \approx \partial V_{ts}/\partial J$. A mudança em frequência será dada então por:

$$\Delta f = \left\langle \frac{d\beta}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V_{ts}}{\partial J} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V_{ts}}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial J} \right\rangle \quad (2.13)$$

Diferenciando então a equação 2.9 chega-se na seguinte expressão para Δf :

$$\Delta f = \frac{f_0}{k_0 A_{osc}^2} \langle F_{ts} q \rangle = \frac{f_0}{k_0 A_{osc}^2} \frac{1}{1/f_0} \int_0^{1/f_0} F_{ts} A_{osc} \cos(2\pi f_0 t) dt \quad (2.14)$$

$$\Delta f = \frac{f_0^2}{k_0 A_{osc}} \int_0^{1/f_0} F_{ts} \cos(2\pi f_0 t) dt \quad (2.15)$$

Em muitos casos a força de interação pode ser bem descrita como uma lei de potência, com α constante:

$$F_{ts} = -\alpha q^{-n}, \quad (2.16)$$

resultando em uma perturbação para o Hamiltoniano da seguinte forma:

$$F_{ts} = -\frac{\partial V_{ts}}{\partial q} \therefore V_{ts}(q) = \begin{cases} -\frac{\alpha}{(n-1)q^{n-1}} & \text{para } n > 1 \\ -\alpha \ln(q) & \text{para } n = 1 \\ -\alpha q^2/2 & \text{para } n = -1 \end{cases} \quad (2.17)$$

Consideraremos o último caso, no qual a interação entre a ponta e amostra é modelada por um potencial harmônico, como se houvesse uma mola virtual de constante elástica k_s . Dessa forma tem-se que a força de interação é dada pela lei de Hooke, sendo portanto igual ao produto de k_s pelo deslocamento total $x(t)$ da mola. Esse deslocamento é dado, por sua vez, pela contribuição da amplitude de oscilação da ponta de prova $q(t)$ e pelo deslocamento linear da mola δx :

$$x(t) = q(t) + \delta x = A_{osc} \cos(2\pi f_0 t) + \delta x. \quad (2.18)$$

Com isso F_{ts} pode ser escrita como

$$F_{ts} = k_s x(t) = k_s [A_{osc} \cos(2\pi f_0 t) + \delta x]. \quad (2.19)$$

Substituindo esta expressão na equação 2.15 e integrando chega-se na seguinte expressão que relaciona k_s com Δf , f_0 e k_0 :

$$k_s = \frac{2 \cdot \Delta f \cdot k_0}{f_0} \quad (2.20)$$

Como k_0 , A_{osc} e f_0 são constantes, tem-se claramente que Δf fornecerá a constante de mola k_s , que representa no caso o gradiente da força de interação.

Embora tenha sido utilizado todo um formalismo na dedução da equação 2.20, um resultado análogo pode ser obtido por meio de uma aproximação em primeira ordem da expansão de Taylor da relação $\omega = (k/m)^{1/2}$.

$$\omega(k) \approx \omega(k_0) + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} (k - k_0) \quad (2.21)$$

$$\omega(k) - \omega(k_0) = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} (k - k_0) = \frac{1}{2m^*} \sqrt{\frac{m^*}{k_0}} (k - k_0) \quad (2.22)$$

$$\Delta\omega = \frac{1}{2m^* \omega_0} \Delta k \Rightarrow \Delta k = 2 \frac{\Delta\omega}{\omega_0} k_0 = 2 \frac{\Delta f}{f_0} k_0 \quad (2.23)$$

onde $\omega_0 = (k_0/m^*)^{1/2}$. O resultado da expressão 2.23 relaciona as variações de frequência $\Delta\omega$ e de constante elástica Δk como a obtida pela expressão 2.20, porém por uma metodologia muito mais simples e intuitiva. O ponto importante nesta abordagem está, no entanto, no evidenciamento das aproximações que levam ao resultado desejado. Através deste desenvolvimento, vê-se claramente que trata-se de uma aproximação em primeira ordem apenas, de modo que as contribuições da força sobre o sinal podem estar contidas em termos de ordem maior, que são habitualmente desconsiderados.

Desta forma temos que a partir das variações nas frequência de ressonância, Δf , podemos obter apenas variações em ∇F_{ts} , ou seja, $\Delta k = k - k_0$ (equações 2.20 e 2.23). Para que seja obtido realmente os valores de F_{ts} é preciso recorrer a técnicas de inversão [61–66].

2.3.3.2 FM-AFM em Modo Contato

Como vimos anteriormente, a técnica de FM-AFM não estabelece contato direto entre a ponta e a amostra, uma vez que ela não permite medidas na região de interação repulsiva causada entre outros fatores pelo princípio de exclusão de Pauli, característica do contato físico entre dois

corpos. Contudo, encontramos na literatura um trabalho que aplica o *setup* experimental e a metodologia de medidas típicas de FM-AFM em modo contato para o estudo das propriedades mecânicas de nanoespiras semicondutoras [67]. Neste trabalho são utilizados microdiapasões de quartzo (*tuning forks*, TF) como osciladores ao qual são adicionadas pontas de prova para interação com a amostra. O uso desses diapasões em experimentos de FM-AFM é rotineiro, porém para a obtenção de imagens [14, 19, 68, 69], não neste contexto de medidas de deformação.

Os TF's foram acoplados a um sistema comercial de nanomanipulação *in situ* em um SEM para a realização do experimento que consistiu em esticar espiras semicondutoras conforme ilustrado nas figuras 2.10a e 2.10b. Foram adquiridos então a variação da frequência de ressonância do TF e, a partir da expressão 2.23, a constante elástica das molas (K_{HNB} , figura 2.10c). A quantificação da força, entretanto é feita com auxílio das imagens de microscopia, de onde são retirados os valores dos deslocamentos Δx para a aplicação da lei de Hooke, $F = K_{HNB}\Delta x$, figura 2.10d. Valores medidos de força variaram no intervalo de $0.02 - 3 \mu N$.

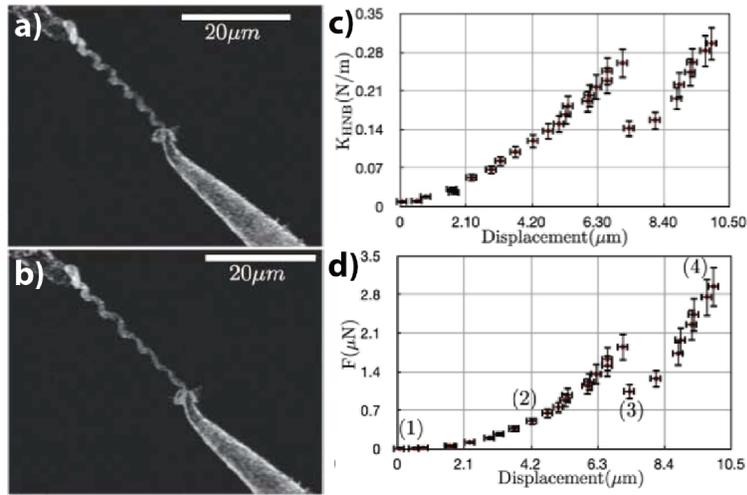


Figura 2.10: Experimento de deformação *in situ* de nanoespiras semicondutoras (a) e (b). Valores da constante elástica obtida K_{HNB} a partir da variação da frequência de ressonância do TF (c). Quantificação da força aplicada, calculada multiplicando-se os deslocamentos medidos nas imagens de SEM pelas constantes elásticas obtidas pelo diapasão (d).

Para analisarmos as principais fontes de erros associados à medida é interessante explicitarmos a dependência da força com os parâmetros do experimento. Assim, utilizando a equação 2.23 como descrito, e denominando a constante elástica do TF como k_{TF} e a frequência de ressonância inicial ($F = 0$) como f_{TF} temos:

$$F = K_{HNB}\Delta x = \left(\frac{2\Delta f k_{TF}}{f_{TF}} + k_{TF} \right) \Delta x = \left(1 + \frac{2\Delta f}{f_{TF}} \right) K_{TF}\Delta x. \quad (2.24)$$

Vemos então que a força depende exclusivamente das medidas da frequência de ressonância do diapasão, do deslocamento e da constante elástica do diapasão.

As frequências são medidas facilmente por equipamentos eletrônicos apropriados (amplificadores *lock-in*, analisadores de espectro, etc). As distâncias são obtidas através das imagens de SEM como mencionado. A constante elástica do TF foi calculada a partir das dimensões dos braços do diapasão, seguindo a expressão 2.25.

$$k_{TF} \approx \frac{ETW^3}{4L^3}, \quad (2.25)$$

onde L corresponde ao comprimento do braço, T a espessura, W a largura e E o módulo de Young do quartzo. Esta expressão não considera os efeitos da ponta de prova (acoplada ao oscilador para interagir com amostra). A forma como ela altera as propriedades do diapasão ainda não foi apropriadamente caracterizada de modo que a hipótese de que essa perturbação é mínima precisa ainda ser comprovada. É importante notar aqui a dependência da constante elástica com o cubo da largura do braço do diapasão, W^3 , o que difere drasticamente da dependência para um *cantilever* que é com o cubo da espessura. Isso é devido ao modo de oscilação do TF que é longitudinal (no plano dos braços), e não transversal como no caso das alavancas de AFM.

De todo modo, este trabalho apresenta uma nova alternativa interessante para estudos de propriedades mecânicas de nanoestruturas, caracterizada pelo emprego de TF's e pela aplicação da metodologia de FM-AFM. No entanto, com essa abordagem não medimos diretamente a força aplicada, e sim $\Delta k = \nabla F$. Para a determinação da força precisamos recorrer novamente à análise de imagens, procedimento semelhante ao uso dos *cantilevers* de AFM. Este sensor foi descrito em detalhes devido sua proximidade com o sensor desenvolvido neste trabalho de doutorado. Como veremos no próximo capítulo, nosso sensor também será baseado no funcionamento de um TF, porém nossa intenção é a de medir as forças diretamente, e não seu gradiente, ∇F , e sem a dependência de imagens, utilizando apenas os sinais elétricos do diapasão.

2.4 Sumário

Neste capítulo fornecemos uma descrição dos principais aspectos envolvendo o microscópio eletrônico, o nanomanipulador e os principais sensores de força aplicados na caracterização mecânica de nanoestruturas. Abordamos os pontos relevantes sobre o funcionamento do microscópio, considerando seus principais componentes, o canhão de elétrons, as lentes magnéticas e as aberturas. O nanomanipulador teve seus sistemas de movimentação grosseira e fina descritos, bem como seus controles. Por fim, tratamos dos sensores de força e das montagens experimen-

tais mais comuns que utilizam *cantilevers* de AFM, sensores capacitivos e *tuning forks*. Vimos também que os valores das forças podem variar de $10 - 50 \text{ nN}$ para estudo do atrito entre MW-CNT até algo em torno de $20 \mu\text{N}$ em experimentos envolvendo nanofios protusos e nanotubos de outras matérias. A aplicação de TF's como sensor de força, em uma extensão da sua aplicação em FM-AFM, foi feita em detalhes. Isto é por se tratar da abordagem mais próxima da nossa proposta. No próximo capítulo forneceremos então a descrição do diapasão e de suas propriedades e a concepção do nosso sensor de força.

Capítulo 3

Sensor de força

Neste capítulo será analisado inicialmente a caracterização dos *tuning forks* como ressonadores mecânicos e sua aplicação como sensores de força. Após essa discussão inicial descreveremos nossa proposta de sensor e detalharemos todos os aspectos relacionados ao seu funcionamento e operação. Serão considerados assim o *design* do sensor, a sua confecção e o sistema eletrônico necessário para sua operação e controle.

3.1 *Tuning Fork*

3.1.1 Descrição

Os *tuning forks* (TF) são microdiapasões de quartzo comumente empregados como referências para medidas de frequência em circuitos eletrônicos. Na figura 3.1 tem-se o exemplo de um relógio de pulso baseado neste tipo de dispositivo, onde o TF está evidenciado. Como pode ser visto nesta figura, ele é comercializado encapsulado por um cilindro metálico de aproximadamente 6 *mm* de comprimento e 2 *mm* de diâmetro. Esta capsula é mantida a vácuo e dela saem dois terminais elétricos. Estes diapasões possuem frequência de ressonância nominal de $2^{15} = 32768 \text{ Hz}$.

Contudo, além dessas aplicações comerciais, os TF's também são amplamente empregados como sensores em diferentes tipos de microscopia de ponta, como AFM [70–72], MFM (*Magnetic Force Microscopy*) [73] e SNOM (*Scanning Near-field Optical Microscopy*) [74]. Além disso, há trabalhos que utilizam o TF como sensor de força para estudos de propriedades mecânicas de contatos atômicos [75], e como dispositivo de alta sensibilidade para AGM (*Alternating Gradient Magnetometry*) [76]. Com esses exemplos evidenciamos a versatilidade deste componente e

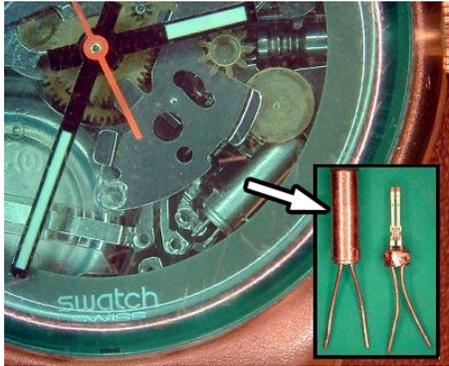


Figura 3.1: Foto de um relógio de pulso cujo funcionamento é baseado em microdiapasões de quartzo. Estes são evidenciados na figura, que mostra também a forma com que são comercializados, encapsulados por uma cobertura metálica, e com esta capa removida, evidenciando o diapasão.

sua crescente aplicação no mundo científico e tecnológico. Isto está diretamente associado a facilidade de excitar e de adquirir os sinais do TF através da exploração da propriedade piezolétrica do diapasão. Desta forma estas tarefas são facilmente executadas apenas por meio da aplicação e da medição de sinais elétricos. Os sensores de força serão considerados com mais detalhes em seções futuras, no momento nos concentraremos em descrever as principais características que permitem essa extensa e variada lista de possíveis aplicações para os TF's.

O funcionamento básico dos *tuning forks* é o mesmo do diapasão utilizado por músicos para afinar instrumentos musicais [77]. O diapasão é composto por dois braços idênticos, paralelos e unidos por uma base em comum. A frequência de ressonância (f_{TF}) é definida então por dois fatores: (l) pela geometria dos braços e (ν) pelo material a partir do qual o diapasão é feito. Isso é decorrente do fato da constante elástica do diapasão (k_{TF}) ser dependente destas variáveis, conforme demonstraremos na seção 3.1.2.

Para o estudo dos TF's há duas possíveis abordagens, uma tratando o ressonador mecanicamente, resolvendo as equações de movimento para os braços acoplados. A segunda alternativa é analisando seu circuito equivalente, modelando-o como um circuito *RLC* em série conhecido como circuito de Butterworth-Van Dyke [78]. A figura 3.2 ilustra as equivalências entre as duas descrições.

Nesta descrição, o oscilador possui massa M , constante elástica k e coeficiente de amortecimento h . No circuito esses parâmetros são dados pela indutância L_1 , pelo inverso da capacitância $1/C_1$ e pela resistência R_1 , respectivamente. As conversões são vistas mais facilmente quando montamos as equação que descrevem os osciladores amortecidos mecânico (3.1) e elétrico (3.2):

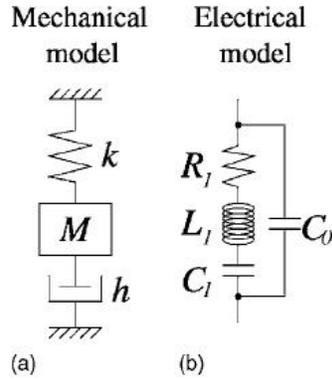


Figura 3.2: Esquema da representação mecânica do oscilador amortecido, onde o coeficiente de amortecimento é dado por h (a) e o seu circuito RLC equivalente (b) [12].

$$M\ddot{x} + h\dot{x} + kx = F; \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (3.1)$$

$$L_1\ddot{q} + R_1\dot{q} + q/C_1 = U; \omega_0 = \sqrt{\frac{1}{L_1C_1}} \quad (3.2)$$

Observando ainda o circuito da figura 3.2, vemos que além do típico oscilador RLC há também uma capacitância C_0 em paralelo. Esta capacitância é devido ao fato dos TF's possuírem eletrodos de prata, de polarizações inversas, depositados em lados adjacentes dos braços. Como veremos ao longo deste capítulo, estes eletrodos são fundamentais para o funcionamento do TF e para sua aplicação em diversos sistemas conforme listado anteriormente. Na figura 3.3 abaixo pode-se ver duas fotos de microscopia eletrônica de varredura onde eles estão evidentes juntamente com um esquema de sua distribuição ao longo dos braços do TF (figura 3.3c [13]).

A sua principal função é fazer uso das propriedades piezoelétricas do quartzo. Através deles excita-se o TF eletricamente por meio da aplicação de diferenças de potenciais nestes eletrodos, e também adquire-se o sinal de resposta gerado pela vibração, seja ela produzida mecânica ou eletricamente. Para a excitação mecânica pode-se utilizar piezos e bobinas e a resposta é dada pela amplitude de vibração dos braços (a_0). No caso elétrico, o TF é alimentado por uma voltagem AC e sua resposta é dada pela corrente produzida pela oscilação dos braços do diapasão. Neste caso, tanto a excitação, quanto a medida da resposta são feitos pelos dois terminais dos eletrodos. As formas de excitação e de medição da resposta podem ser combinadas, sendo portanto possível excitar o TF de um modo e adquirir seu sinal de outro. Isto fica então a critério da conveniência do aparato experimental onde o TF será inserido.

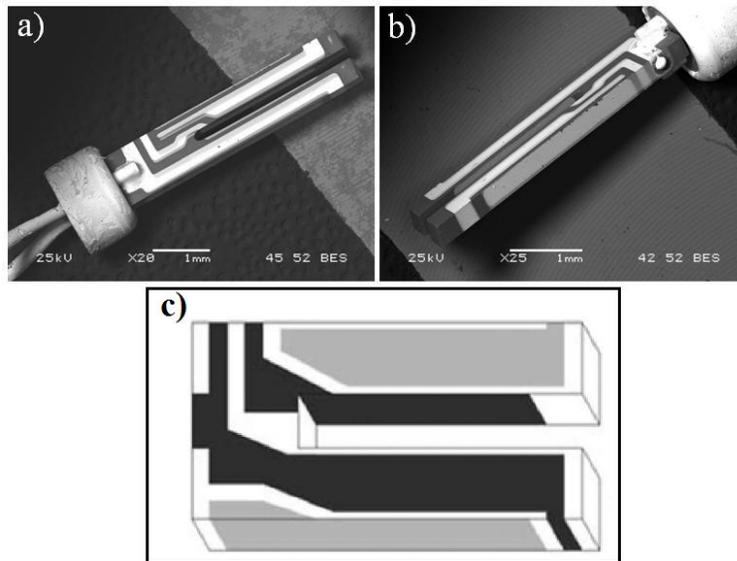


Figura 3.3: Fotos de microscopia eletrônica de varredura mostrando a distribuição dos eletrodos na superfície dos braços do TF em uma vista superior (a), e lateral (b) dos braços do *tuning fork*. Tem-se ainda um esquema mostrando a distribuição completa dos eletrodos (c) [13].

Além da excitação e da aquisição do sinal do TF, esses eletrodos definem também o modo de vibração preferencial do diapasão. Isso decorre do fato dos eletrodos adjacentes estarem inversamente polarizados. Na figura 3.4 é mostrado uma seção transversal dos braços do TF com as linhas de campo elétrico devido aos eletrodos e a forma como eles estão conectados. As setas indicam o sentido da movimentação dos braços, que oscilam fora de fase entre si, como se o movimento de um braço fosse espelhado em relação ao outro. Um ponto interessante a ser notado, é que há um acoplamento entre os braços devido ao efeito piezoelétrico. Quando um braço é defletido, ele produz uma separação de cargas, criando uma diferença de potencial entre os eletrodos. Essa *d.d.p* deflete, por sua vez, o outro braço do diapasão na direção oposta, de modo que o movimento dos braços está acoplado não apenas mecanicamente (pela base do TF) mas também elétrico por meio dos eletrodos.

Outro efeito importante gerado pelos eletrodos é a presença de uma assimetria na curva de ressonância do TF. Na figura 3.5 mostramos uma curva de ressonância de um TF encapsulado e excitado eletricamente com frequência de ressonância de $32763.3 \pm 0.1 \text{ Hz}$. Observando a curva antes e após a ressonância, vemos que a corrente se comporta de modo diferente. Antes do pico ela possui um valor pequeno e não nulo, enquanto que após ela vai a zero rapidamente. Como veremos a seguir, este efeito é mais pronunciado quando considerarmos a admitância do TF.

Com isso fica claro que podemos explicar muito a respeito do TF considerando apenas sua

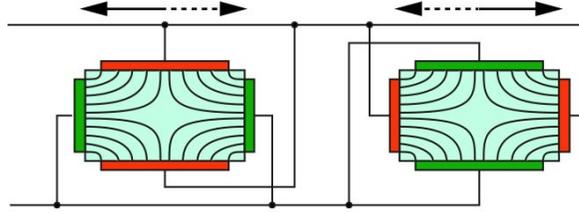


Figura 3.4: Esquema da seção transversal dos braços de um TF indicando a distribuição dos eletrodos e suas ligações. As cores indicam polaridades diferentes, e são desenhadas também as linhas do campo elétrico gerado.

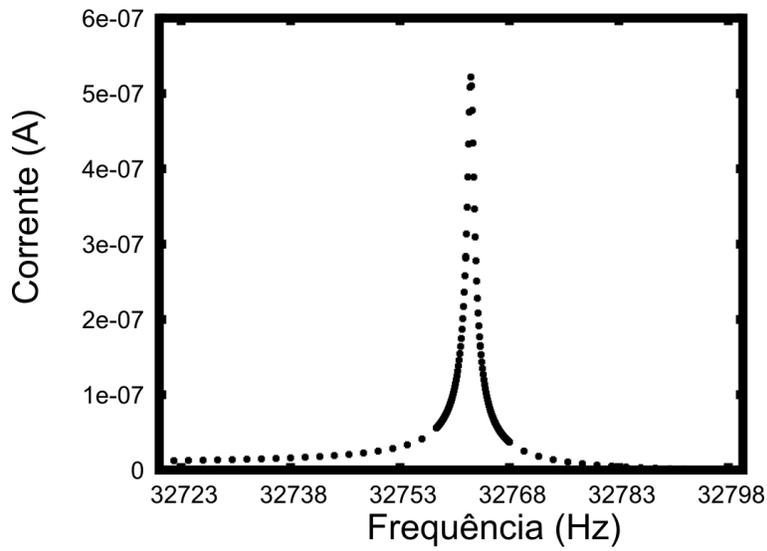


Figura 3.5: Curva de ressonância de um TF encapsulado a vácuo.

estrutura. Os *tuning forks* utilizados nesse projeto são do fabricante *Vishay Dale Electronics* do modelo XT38T. Eles podem ser adquiridos em lojas especializadas de componentes eletrônicos. Possuem um custo extremamente baixo de R\$ 0.76.

3.1.2 Constante Elástica do *Tuning Fork*

Considere primeiramente a constante elástica k_n do n -ésimo modo vibracional de uma barra de comprimento L , espessura T , largura W e módulo de Young E . Começamos então pela deflexão da barra, $u_n(z)$, que é dada por [79]:

$$u_n(z) = u_n^0 \left\{ \sin \left(\frac{\beta_n}{L} z \right) - \sinh \left(\frac{\beta_n}{L} z \right) - \frac{\sin(\beta_n) + \sinh(\beta_n)}{\cos(\beta_n) + \cosh(\beta_n)} \times \left[\cos \left(\frac{\beta_n}{L} z \right) - \cosh \left(\frac{\beta_n}{L} z \right) \right] \right\}, \quad (3.3)$$

onde β_n corresponde a n -ésima raiz da equação $\cos(x) \cosh(x) + 1 = 0$. A constante k_n é obtida igualando as duas expressões para energia elástica:

$$\mathcal{E}_m = \frac{k_n u_n(L)^2}{2} \quad (3.4)$$

$$\mathcal{E}_m = \frac{TW^3 E}{12L^4} \beta_n^4 \int_0^L u_n(z)^2 dz, \quad (3.5)$$

e isolando a constante elástica ficamos com:

$$k_n = \frac{\beta_n^4 (\sin \beta_n + \sinh \beta_n)^2}{48 (\cosh \beta_n \sin \beta_n - \cos \beta_n \sinh \beta_n)^2} \frac{TW^3 E}{L^3}. \quad (3.6)$$

Considerando o primeiro modo vibracional, $\beta_1 = 1.8751$ chegamos a expressão para a constante elástica do TF:

$$k_{TF} = 0.2575 \frac{TW^3 E}{L^3} \quad (3.7)$$

Ressaltamos novamente que a dependência em W^3 da constante elástica é devido ao modo de oscilação do TF que é longitudinal, conforme indicado na figura 3.4. A partir das imagens de microscopia, retiramos as dimensões dos braços do TF, $L = (5.85 \pm 0.01) \text{ mm}$, $W = (565 \pm 1) \mu\text{m}$ e $T = (339 \pm 1) \mu\text{m}$. Adotamos $E = 7.87 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ como valor para ao módulo de Young do quartzo [13]. Substituindo esses valores na equação 3.7 obtemos $k_{TF} \approx (620 \pm 5) \cdot 10 \text{ N/m}$, se tratando de um valor bastante alto quando comparado aos *cantilevers* de AFM que geralmente possuem constantes elásticas de no máximo da ordem de algumas dezenas de N/m . Isso indica que o TF é um oscilador bastante rígido. Com isso podemos esperar que a amplitude de oscilação dos braços do TF (a_0) será consideravelmente pequena. Porém, antes de tratarmos as amplitudes de vibração, abordaremos outro parâmetro fundamental na análise de osciladores, o fator de qualidade, Q .

3.1.3 Fator de Qualidade do *Tuning fork*

O fator de qualidade Q é um parâmetro adimensional que descreve quão amortecido um oscilador está. Ele está relacionado com a largura de banda do ressonador ao redor do centro do pico de ressonância e é definido como a razão da energia armazenada pela energia dissipada durante um período. Para o TF, esse número varia entre 10^3 e 10^5 .

Estes altos valores de Q fazem com que os TF's sejam extremamente sensíveis a pequenas

mudanças que possam alterar a interação entre o oscilador e o meio em que ele está inserido. Essa característica permite que eles sejam empregados como sensores de força com resolução de sub-pN quando operados próximos a frequência de ressonância e em condições propícias para tal (ultra-alto vácuo e baixas temperaturas) [41], ou mesmo como sensores para análise de traços químicos em gases [43]. Medidas como essas, com tamanha precisão, equivalem a mudanças sutis em seu sinal, de subhertz em f_0 , por exemplo ($\Delta f/f_0 \approx 10^{-5}$).

Podemos obter Q de diferentes formas a partir das curvas de ressonância e de fase do TF [12]:

1. $Q \approx \omega_0/\Delta\omega$; $\Delta\omega$ sendo o intervalo de frequência em que a amplitude é igual a $1/\sqrt{2} = 0.707$ da amplitude máxima.
2. Quando o *tuning fork* sai da condição de ressonância, sua amplitude de oscilação cai para $1/e$ da amplitude na ressonância em $Q/2\pi$ períodos.
3. A inclinação da curva da fase (entre o sinal de entrada e o de saída do TF) pela frequência, no ponto de ressonância, é $2\pi/Q$.

Podemos reescrever a definição 1 dada acima em função do tempo de estabilização do TF, τ , que é dado pelo inverso da largura a meia altura do pico, Δf ($\tau = 1/\Delta f$). Assumindo que no tempo τ o TF oscila N vezes, e que o TF tem período $\zeta = 1/f_0$, temos:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{f_0}{\Delta f} = f_0\tau = f_0N\zeta \therefore Q = N. \quad (3.8)$$

Com isso vemos que o fator de qualidade corresponde ao número de ciclos necessários para um oscilador, no caso o TF, estabilizar sua oscilação. Isto é importante para avaliarmos os tempos de aquisição nas medidas das curvas de ressonância. Isto se torna claro se considerarmos um experimento em que a interação do TF com o meio seja alterada no decorrer das medidas. Caso o tempo de aquisição dos dados (t_{acq}) seja menor do que τ , o sistema não estará estável, e consequentemente os sinais medidos corresponderão a transientes.

Partindo da própria definição de Q , podemos concluir que seu valor pode ser alterado em função da quantidade de energia fornecida ao oscilador em cada ciclo. Isso pode ser feito variando-se a frequência e a fase do sinal de alimentação do sistema oscilante. Como já mencionado, outra forma de alterar o valor de Q é modificando o meio em que o ressonador está imerso. A energia dissipada por ciclo será maior em meios mais viscosos, devido a maior dissipação devido ao aumento do arraste. Além disso, em meios viscosos, a mistura de modos vibracionais é mais pronunciada, havendo um aumento da contribuição de oscilações transversas (perpendiculares ao modo normal de vibração) que também fazem com que a energia se dissipe mais rapidamente.

Mudanças no valor de Q não deveriam, a princípio, refletir em alterações em f_0 , uma vez que a frequência de ressonância independe desse parâmetro. Contudo, variações no Q devido a mudanças no meio, em geral são acompanhadas de mudanças em f_0 também. Isso porque, contaminações (ou ausência delas) presentes no novo meio interferem na massa do oscilador (M), que como sabemos define, juntamente com a constante elástica, a frequência de ressonância $f_0 = 1/2\pi\sqrt{k_{TF}/M}$. No caso do TF temos que, ao retirá-lo de seu encapsulamento, as contaminações do ambiente depositadas nos braços são suficientes para causarem alterações consideráveis em f_0 , como pode ser visto na figura 3.6.

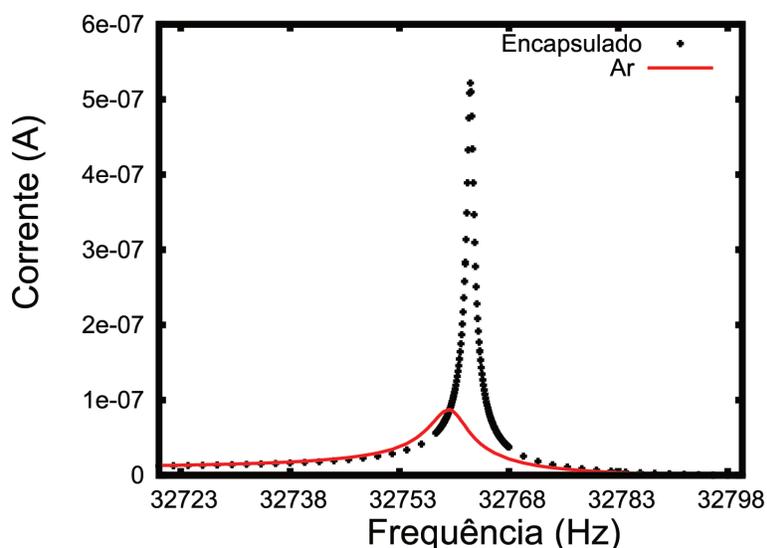


Figura 3.6: Curvas de ressonância obtidas experimentalmente com o *tuning fork* fechado a vácuo (Encapsulado), e aberto em condições ambientes (Ar). Nota-se também que a mudança na frequência é significativa. Os valores obtidos foram $Q_{enc} = (46.9 \pm 0.7)10^3$ e $Q_{ar} = (19.1 \pm 0.7)10^3$ e $i_{enc} = 54 \cdot 10^8 A$ e $i_{ar} = 8 \cdot 10^{-8} A$.

Nesta figura a frequência de ressonância do TF varia de $32763.3 \pm 0.1 Hz$ (TF encapsulado a vácuo) para $(32759.8 \pm 0.1) Hz$ (TF oscilando no ar), o que corresponde a um Δf de $3.5 \pm 0.1 Hz$. Além disso, podemos notar que houve uma mudança significativa na altura e na largura do pico de ressonância. No ar a resistência ao movimento dos braços do diapásão é maior, e conseqüentemente o fator de qualidade será menor e a curva de ressonância mais larga. Isso explica também a diminuição da altura do pico de ressonância. Para as curvas da figura 3.6 temos $Q_{enc} = (46.9 \pm 0.7)10^3$ e $Q_{ar} = (19.1 \pm 0.7)10^3$ e a amplitude da corrente na ressonância igual a $i_{enc} = 54 \cdot 10^8 A$ e $i_{ar} = 8 \cdot 10^{-8} A$.

Com isso vemos que as principais características da curva de ressonância do TF, posição, largura e altura do pico de ressonância, são suscetíveis a pequenas variações externas. Isso torna

os TF's interessantes em aplicações como sensores, uma vez que algum desses parâmetros podem ser utilizados para indicar interações com um sistema de interesse.

3.1.4 Amplitude de Oscilação dos Braços do *Tuning fork*

A amplitude de oscilação dos braços do TF pode ser obtida a partir de parâmetros experimentais conhecidos: sinal de excitação, fator de qualidade, constante elástica e frequência de ressonância [80].

Para tal consideramos primeiramente a energia mecânica armazenada no TF. Como cada braço possui uma energia elástica igual a $k_{TF}a_0^2/2$, temos que a energia total do diapasão é dada por:

$$\mathcal{E}_m = k_{TF}a_0^2. \quad (3.9)$$

A energia dissipada por unidade de tempo pode ser escrita partindo-se da definição de Q :

$$\left(\frac{d\mathcal{E}_m}{dt}\right)_{diss} = -\frac{\omega_0 k_{TF} a_0^2}{Q} = -\frac{\omega_0 \mathcal{E}_m}{Q} \quad (3.10)$$

Esta taxa de perda de energia é compensada pelo sinal de excitação do TF, V e i :

$$\left(\frac{d\mathcal{E}_m}{dt}\right)_{drive} = Vi. \quad (3.11)$$

Com as expressões 3.10 e 3.11 podemos escrever a_0 em função dos outros parâmetros:

$$\frac{\omega_0 k_{TF} a_0^2}{Q} = Vi \Rightarrow a_0 = \sqrt{\frac{QVi}{k_{TF}\omega_0}} = \sqrt{\frac{QVi}{2\pi f_0 k_{TF}}}. \quad (3.12)$$

Este modelo é aplicável para o limite de pequenas oscilações, da ordem de nm ou menores, que são valores de trabalho típicos de aplicações de TF em AFM por exemplo. No limite de altas amplitudes de oscilação, efeitos não-lineares começam a ser predominantes. Mesmo que a simetria dos braços do diapasão seja levemente quebrada, pode-se ainda aplicar este modelo. Isto é importante, pois como veremos futuramente, os TF's aplicados como sensores de força são em geral assimétricos.

Considerando as características das curvas fornecidas na figura 3.6, V de $4 mV$ e k_{TF} de dado pela seção 3.1.2, $\approx 6200 N/m$, temos que as amplitudes de vibração para o TF encapsulado e no ar são de $180 \pm 8 nm$ e de $34 \pm 2 nm$ respectivamente. Nos experimento *in situ* de microscopia os valores de a_0 são da ordem de $20 nm$ e em experimentos de FM-AFM, as amplitudes do TF

são mantidas abaixo de 1 nm [68, 81].

3.1.5 Modelagem do *Tuning Fork*: Circuito Equivalente

Como discutido no início do capítulo, o TF pode ser modelado a partir de seu circuito equivalente, figura 3.2. Nesta seção, discutiremos como obter os valores de R_1 , L_1 , C_1 e de C_0 a partir de medidas das partes real e imaginária da admitância [82]. Essas grandezas são facilmente medidas utilizando um amplificador *lock-in* (LIA - *lock-in amplifier*), correspondendo às componentes X e Y do sinal de saída do LIA.

A admitância do circuito equivalente ao TF é dada por:

$$\frac{1}{Z_{TF}} = Y(j\omega) = \frac{1}{R_1 + i j\omega - \frac{j}{\omega C_1}} + \frac{1}{\frac{-j}{\omega C_0}} = \frac{j\omega C_0(-\omega^2 + \frac{j\omega R_1}{L_1} + \frac{1}{L_1 C_T})}{-\omega^2} + \frac{j\omega R_1}{L_1} + \frac{1}{L_1 C_0}, \quad (3.13)$$

onde $j = \sqrt{-1}$.

A parte real é dada por:

$$\Re\{Y(j\omega)\} = \frac{\omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2} \frac{1}{R_1}}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2}}, \quad (3.14)$$

onde $\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{L_1 C_1}}$; $Q = \frac{L_1 \omega_0}{R_1}$.

Temos então que o valor da parte real da admitância quando $\omega = \omega_0$ é igual a $1/R_1$, fornecendo assim o valor medido da resistência característica do TF. Utilizando esse valor de R_1 e também o valor do fator de qualidade pode-se determinar o valor de L_1 .

O valor de C_1 pode ser obtido com o valor de ω_0 e de L_1 , já o de C_0 pode é determinado a partir da parte imaginária da admitância. No limite de $Q \gg 1$ ela é dada por:

$$\Im\{Y(j\omega)\} = \frac{\omega C_0(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (3.15)$$

onde $\omega_T = \sqrt{\frac{1}{L_1 C_T}}$; $C_T = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0}$.

Quando $\omega \rightarrow \omega_0$ há uma discontinuidade em $\Im\{Y(j\omega)\}$ e, para $\omega = \omega_T$ tem-se que $\Im\{Y(j\omega_T)\} = 0$. Assim, medindo-se a parte imaginária da admitância, e obtendo o valor em que ela se anula (fora da condição de ressonância) pode-se obter o valor de ω_T e conseqüentemente o de C_T . Com os valores de C_1 e de C_T calcula-se C_0 .

Isso descreve o método de obtenção dos valores de R_1 , L_1 , C_1 e C_0 e conseqüentemente a

descrição física do TF. O conhecimento desses valores são importantes por questões de complexidade. Além disso a realização de experimentos que permitam a coleta dos dados necessários à aplicação desse modelo é uma boa forma de se ganhar experiência com o TF e com as técnicas experimentais envolvidas.

A seguir são mostradas medidas tanto da parte real quanto da imaginária da admitância (figura 3.7). Os valores das componentes RLC do TF serão determinados a partir dessas curvas.

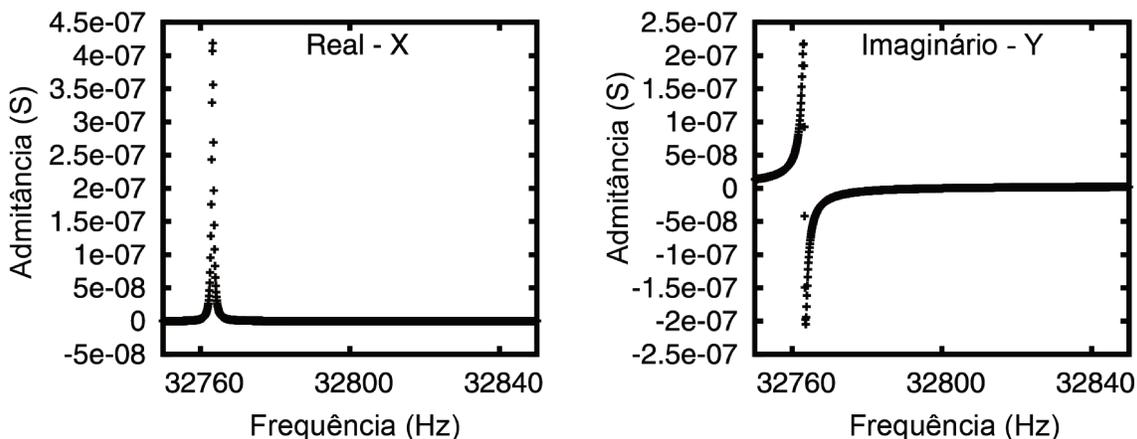


Figura 3.7: Resultados experimentais das medidas da parte real da admitância (esquerda) e da parte imaginária (direita) para um TF encapsulado. Vê-se claramente o pico de ressonância em $\approx 32 \text{ Hz}$.

Dos dados acima tem-se que a frequência de ressonância do oscilador foi igual a $f_0 = (32763.3 \pm 0.1) \text{ Hz}$ e o fator de qualidade (Q), determinado a partir da largura da curva, foi de $(46.9 \pm 0.7) \cdot 10^3$. Para obter o valor de R_1 e de L_1 é preciso ainda o valor de $\Re\{Y(j\omega_0)\}$. Esse dado é obtido a partir da medida da corrente do sinal X do *lock-in* no ponto de ressonância ($X(\omega_0)$) e da amplitude da tensão de alimentação V_0 . Utilizou-se um $V_0 = (10,00 \pm 0,05) \text{ mV}$ e tem-se que $X(\omega_0) = (4.1901 \pm 0.0001) \cdot 10^{-7} \text{ A}$. Com esses valores segue que: $\Re\{Y(j\omega_0)\} = 4.1901 \cdot 10^{-7} / (0.010) = (4.19 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ S}$, e portanto $R = 1 / (4.1901 \cdot 10^{-5}) = (23.86 \pm 0.02) \text{ k}\Omega$.

O valor de R fornecido acima corresponde ao valor das resistências do TF e da entrada do *lock-in* somadas. A fim de separar as contribuições de cada resistência substituiu-se o TF por um resistor de precisão de $(9.86 \pm 0.01) \text{ k}\Omega$ e mediu-se $X(\omega)$ novamente, utilizando a mesma tensão de alimentação. Obteve-se um valor de $(25.06 \pm 0.02) \text{ k}\Omega$. Esse valor corresponde novamente ao valor total das resistências. Subtraindo-se o valor do resistor dessa medida obtém-se a resistência de entrada do *lock-in*, $R_{\text{lock-in}} = (15.20 \pm 0.02) \text{ k}\Omega$.

Uma vez definido o valor de $R_{\text{lock-in}}$ obteve-se $R_1 = (8.66 \pm 0.03) \text{ k}\Omega$. Com o valor de

$f_0 = (32763.3 \pm 0.1) \text{ Hz}$ e de Q define-se o valor de $L_1 = (1.97 \pm 0.03) \text{ kH}$. O valor de C_1 é dado pela equação que define ω_0 , $\omega_0 = 1/\sqrt{L_1 C_1}$: $C_1 = (12.0 \pm 0.2) \text{ fF}$.

O valor de C_0 é obtido utilizando a parte imaginária da admitância. Para tal é necessário o valor da frequência de ressonância, já fornecido, e o valor da frequência na qual $\Im\{Y(j\omega_T)\} = 0$. Da curva mediu-se $f_T = (32799.1 \pm 0.1) \text{ Hz}$. Utilizando $\omega_T = 1/\sqrt{L_1 C_T}$ tem-se que $C_T = (11.9 \pm 0.2) \text{ fF}$. Substituindo-se esse valor na definição de C_T (equação 3.15) chega-se ao resultado $C_0 = (5.48 \pm 0.02) \text{ pF}$.

Resumindo-se os resultados desta seção temos:

1. A frequência de ressonância do TF: $f_{TF} = (32763.3 \pm 0.1) \text{ Hz}$.
2. A resistência interna do *lock-in*: $R_{lock-in} = (15.20 \pm 0.02) \text{ k}\Omega$.
3. A resistência do TF: $R_1 = (8.66 \pm 0.03) \text{ k}\Omega$.
4. A indutância do TF: $L_1 = (1.97 \pm 0.03) \text{ kH}$.
5. As capacitâncias: $C_1 = (12.0 \pm 0.2) \text{ fF}$ e $C_0 = (5.48 \pm 0.02) \text{ pF}$.

Completamos com isso a descrição completa do TF. É importante ressaltar que esses tratamentos não foram feitos em todos os TF's aplicados ao longo do projeto. Caracterizamos alguns deles em detalhes e observamos somente pequenas variações nestes valores, e assumimos assim que os outros possuíam características semelhantes.

3.2 Aplicação de *Tuning Forks* como Sensores de Força

Os sensores baseados em TF são constituídos das seguintes partes: (i) oscilador de quartzo, (ii) ponta de prova e (iii) sistema de excitação/aquisição.

O primeiro ponto trata-se da parte responsável por gerar o sinal do sensor. A partir de alterações nas curvas de ressonância do oscilador é que obtemos por exemplo as forças aplicadas no sistema. Nós dedicamos a seção anterior inteiramente para a descrição do *tuning fork*, pois nossa proposta de sensor é baseada nesse tipo de oscilador.

O segundo ponto, pontas de prova, é a interface entre o ressonador e o nanossistema de estudo. As pontas de prova fazem a transição da parte ressonante macroscópica para o nanométrico. A extremidade dessas pontas possuem geralmente entre 20 nm e 100 nm de diâmetro. Sua composição é geralmente definida pelo tipo de amostra a ser medida. As pontas podem ser de tungstênio (como as utilizadas em STM) [69, 72], *cantilevers* de AFM [13], fibras-ópticas [83, 84], etc.

A forma como elas são acopladas ao ressonador é de fundamental importância, pois isso define o tipo de força a qual o sensor será mais sensível. Os modos mais comuns de se acoplar a ponta ao TF são perpendicular (figura 3.8a-b) e paralelo (figura 3.8c-d) ao eixo do braço do TF. Estes formatos são aplicados em FM-AFM para a partir de medidas de Δf , obter os valores de Δk em modo normal ou em cisalhamento (*shear*).

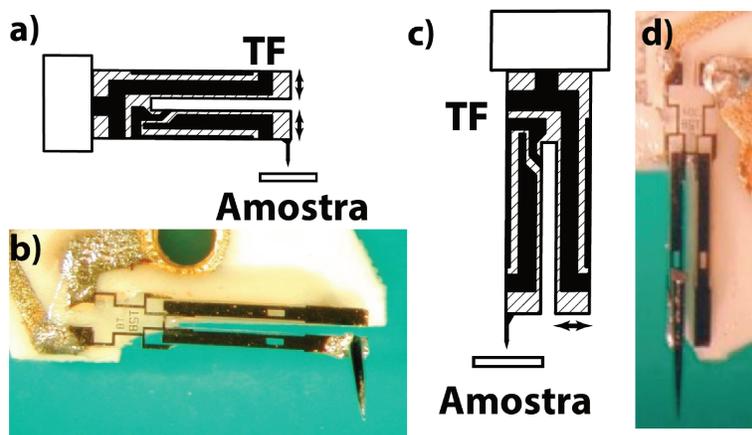


Figura 3.8: Esquema de um sensor de força normal no qual a ponta de prova oscila perpendicularmente a superfície da amostra (a). Foto de um sensor *qPlus* com a mesma geometria [14] (b). Sensor de força em modo *shear*, no qual a ponta oscila paralelamente a superfície da amostra (c) e uma foto de um sensor *qPlus* deste tipo [15] (d). As setas em frente ao TF indicam a direção e o sentido das oscilações dos braços do diapasão.

Os sensores de modo normal são caracterizados pela ponta posicionada perpendicularmente ao braço do TF. Nesta configuração o modo de vibração do diapasão (indicado pela seta na figura 3.8a) faz com que a ponta oscile perpendicularmente a superfície da amostra. Este tipo de sensor é aplicado tipicamente em experimentos de FM-AFM, e é sensível às principais forças de interação entre a ponta de prova e a amostra: forças eletrostáticas, forças de van der Waals e repulsão de Pauli.

Contudo, devido ao alto valor da constante elástica do TF, amplitudes de oscilações muito pequenas são possíveis sem que ocorra *jump-into-contact*. Valores típicos da amplitude de oscilação em *cantilevers* são da ordem de 10 nm, enquanto que os sensores baseados em TF esses valores são menores do que 1 nm. O fato da ponta oscilar mais próxima da superfície da amostra diminui a contribuição relativa de forças de longo alcance no sinal, predominando com isso os sinais devido a forças de curto alcance. Esse avanço fez com que resoluções espaciais sem precedentes fossem obtidas [69, 81, 85].

Valores da ordem de 200 pN foram obtidos em medidas de força com um sensor semelhante ao da figura 3.8b ao movimentar átomos de Co e moléculas de CO em uma superfície de co-

bre (111) a 5 K e em ultra-alto vácuo [86]. Neste caso as amplitudes de oscilação foram ainda menores, da ordem de 30 pm. Esses valores de força são obtidos através de métodos de inversão, que fornecem os valores das forças e das energia de interação entre a ponta de prova e a amostra a partir de parâmetros controlados durante o experimento, como amplitude de oscilação, frequência de ressonância, e de parâmetros do ressonador, como constante elástica e fator de qualidade [61–64]. Com isso podemos ver que estes sensores podem ser muito sensíveis a pequenas forças.

Já os sensores no modo *shear*, caracterizados pela ponta fixada ao longo do braço do TF são tipicamente aplicados em microscopia de forças laterais [87], para estudos de forças de atrito em nanoescala. A resolução da força obtida a partir de Δf evoluiu consideravelmente com o desenvolvimento dos sensores, passando de $10^{-4}N$ [87] para valores da ordem de $10^{-9}N$ [88]. Novamente, nestes experimentos a grandeza medida é Δf e dela se obtém Δk , ∇F e por fim o próprio valor da força.

Assim como os sensores de força normal, a obtenção dos valores das forças é através de grande processamento matemático dos sinais gerados. Modos dinâmicos de AFM também são aplicáveis nesta situação e trazem consigo suas metodologias. O sensor mostrado na figura 3.8d foi utilizado em medidas de FM-AFM que forneceram também as potências dissipadas por oscilação entre a ponta e a amostra para estudar atritos na escala atômica [15].

Torna-se claro que a forma como a ponta de prova é acoplada ao TF produz diferenças significativas nos sinais medidos e, conseqüentemente em suas interpretações. Como veremos para o caso do sensor proposto neste projeto (seção 3.3) este ponto será de grande relevância, uma vez que nosso *design* será otimizado para experimentos *in situ* de SEM e não segue exatamente nenhuma dessas duas abordagens descritas anteriormente.

O último ponto a ser tratado se refere a excitação do ressonador e a aquisição do sinal gerado. Um dos motivos pelos quais os sensores baseados em ressonadores de quartzo serem bastante populares é a versatilidade com que eles podem ser excitados e a facilidade com que o sinal de resposta pode ser medido, graças a propriedade piezoelétrica desse material. As formas mais frequentes de excitação são mecanicamente por meio de piezos ou excitação elétrica através de voltagem alternada. O primeiro modo tem a vantagem de minimizar os efeitos da capacitância paralela C_0 , produzindo um sinal mais simétrico. Porém esta abordagem nem sempre é possível ou desejável. A excitação elétrica é de fácil implementação técnica, mas, como mencionado, os efeitos de C_0 , bem como das capacitâncias dos cabos e dos equipamentos utilizados para alimentar o TF tornam-se mais preponderantes. Com relação a aquisição dos dados, existe uma grande variedade de equipamentos que permitem a medição desse sinal, entre os principais podemos

citar amplificadores *lock-in* e analisadores de espectros [12, 82]. Trata-se de um aspecto fundamental no trabalho, uma vez que os sinais do TF são as únicas informações que teremos para a quantificação das forças.

Desta forma cobrimos rapidamente os principais pontos para a aplicação de ressonadores de quartzo como sensores de força. A seguir cada um destes tópicos serão tratados em maior profundidade considerando a nossa montagem.

3.3 Nossa Proposta

A partir desta seção trataremos do desenvolvimento da nossa proposta de sensor de força. Como descrito anteriormente, os sensores utilizados na caracterização mecânica de nanossistemas geralmente dependem das imagens de SEM para quantificar as forças aplicadas. O único caso que foge à essa condição é o dispositivo capacitivo da seção 2.3.2 do capítulo 2. Contudo, trata-se de um sistema extremamente complexo e de difícil desenvolvimento. Desta forma, buscamos uma nova alternativa, de *design* simples, que pudesse ser facilmente incorporado ao nanomanipulador, e que fornecesse diretamente os valores absolutos das forças aplicadas, e não os seus gradientes, ∇F .

O componente base escolhido para a construção do sensor foram os *tuning forks*, que já são comumente aplicados como sensores de força em FM-AFM. No entanto, essa aplicação padrão dos TF's se dá em modo não-contato, ou seja, não há contato direto entre a ponta e amostra e, além disso, ela não fornece o valor da força, apenas de ∇F . Temos com isso o segundo ponto fundamental no desenvolvimento deste sensor, que se trata do primeiro sensor de força baseado em TF's que opera em modo contato e fornece diretamente e quantitativamente se possível os valores de F .

Iniciaremos a descrição desse sensor pelo o *design* adotado, então detalharemos a produção e a fixação das pontas de prova. Os sistemas de excitação e aquisição de dados, e de controle do experimento serão então considerados, finalizando com isso a descrição do sensor. Separamos aqui a parte operacional da parte descritiva, de modo que para a realização das medidas de força dedicamos um capítulo exclusivo.

3.3.1 Design do sensor

Como vimos, os sensores de força mais comuns que utilizam TF's acoplam as pontas de prova perpendicular ou paralelo ao braço do diapasão (figura 3.8). Porém, para nossa montagem foi necessário acoplar a ponta de prova de modo a deixá-la inclinada em relação ao braço do TF

(figura 3.9a). Isso é consequência direta da forma como o sensor é acoplado ao nanomanipulador e de sua orientação com relação ao feixe de elétrons do microscópio.

A ponta de prova em ângulo como indicado na figura 3.9a equivale a solução mais simples para garantirmos que a extremidade da ponta estará exposta ao feixe de elétrons do microscópio e que ela alcançará de fato a amostra. Os modelos de sensores mais comuns como o sensor de forças normais e de *shear* não puderam ser utilizados, pois nenhum deles se adequava ao nosso sistema de medidas. Nas figuras 3.9b e 3.9c ilustramos as limitações de cada uma dessas configurações. O sensor de forças normais não foi utilizado porque a ponta de prova não ficaria visível, uma vez que o braço do TF bloquearia o feixe de elétrons do microscópio impossibilitando assim a observação dos nanossistemas de estudo. Isto está indicada pela área cinza na figura 3.9b. Esta limitação não ocorre para o sensor de *shear*, contudo, devido a limitação do *range* do eixo *Z*, a ponta de prova não alcançaria a amostra, como na figura 3.9c. Por essas razões justificamos o uso de uma ponta de prova colada com um ângulo de $\approx 45^\circ$ com o braço do TF. Na figura 3.9d temos uma foto da montagem do sensor no nanomanipulador.

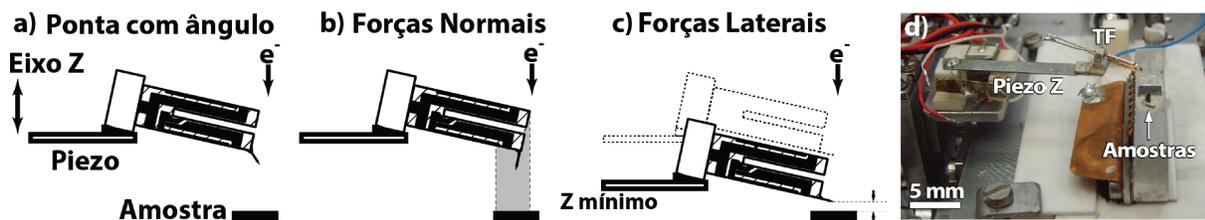


Figura 3.9: Esquema da montagem de nosso sensor no nanomanipulador (a), de um sensor de forças normais (b), de um sensor de forças laterais (c) e uma foto da montagem (d). Temos que para o sensor de forças normais a ponta ficaria encoberta pelos braços do TF (área cinza). Em (c), devido ao *range* do eixo *Z*, a ponta de prova não alcançaria a amostra.

No esquema da figura 3.9a fica claro que optamos por acoplar apenas uma ponta ao TF, deixando-o assimétrico. Inicialmente, trabalhávamos com o TF balanceado, ou seja, com uma ponta de prova em cada braço. Isso era necessário para tentar minimizar efeitos como redução considerável do pico de ressonância e queda do fator de qualidade, decorrentes do acréscimo de massa aos braços e da quebra de simetria entre eles. Este cuidado era necessário porque nestas condições utilizávamos fios de tungstênio consideravelmente grandes para a confecção das pontas, com $250 \mu\text{m}$ de diâmetro [89].

Ao adotarmos fios mais finos, de $75 \mu\text{m}$ de diâmetro, a massa adicionada tornou-se 74 vezes menor. Isso refletiu diretamente na qualidade do sinal medido; na figura 3.10 fornecemos a comparação entre duas curvas de ressonância medidas dentro do microscópio em condições experimentais semelhantes. A curva em azul corresponde a medida feita com um TF com duas

pontas feitas a partir de fios de $250 \mu m$ de diâmetro, enquanto que a curva vermelha é para um TF com uma ponta de prova produzida com um fio de $75 \mu m$ de diâmetro.

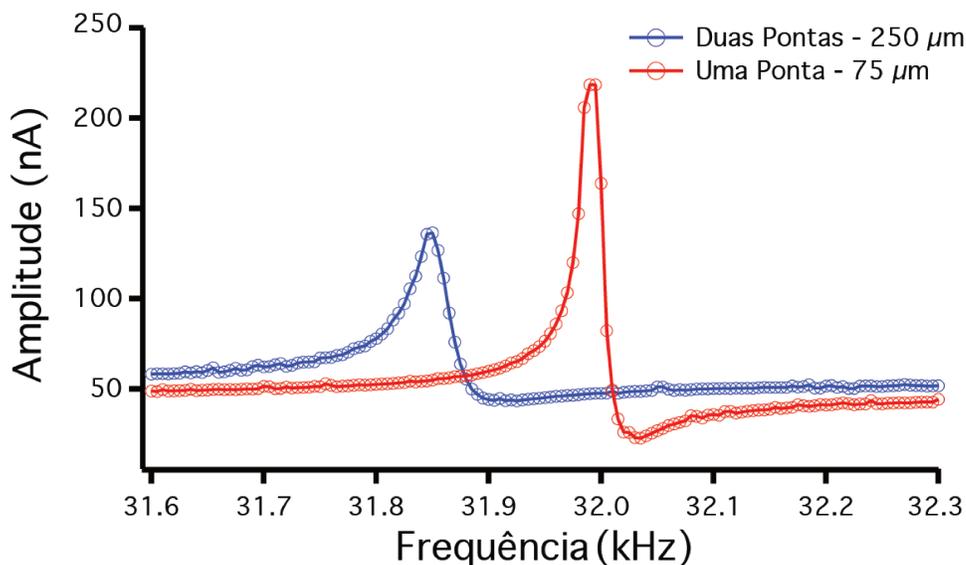


Figura 3.10: Curvas de ressonância medidas para um TF com duas pontas de prova (em azul) e com uma ponta de prova (em vermelho). O diâmetro dos fios utilizados está indicado na legenda do gráfico.

O pico em azul da figura 3.10 está em $(31850 \pm 5) Hz$, tem uma amplitude de $(13.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-8} A$ e fator de qualidade de ≈ 800 . O pico da curva em vermelho está em $(31995 \pm 5) Hz$, tem amplitude de $(21,8 \pm 0.1) \cdot 10^{-8} A$, com fator de qualidade de ≈ 1600 . Embora o sinal do TF tenha se tornado mais assimétrico para o caso de uma ponta (note a queda logo após o pico de ressonância), ele é mais intenso, o que nos levou a adotar este tipo de configuração ao longo dos experimentos. Vemos então que, a redução considerável da massa acoplada ao TF é suficiente para compensar a degradação do sinal devido à assimetria do diapásão, ocasionando inclusive uma melhora na qualidade do sinal.

Terminamos assim a descrição da configuração de nosso sensor de forças (TF com ponta de prova). Temos então uma nova proposta, com apenas uma ponta de prova acoplada em ângulo ao braço do TF. Vimos que estas alterações são consequências diretas das adequações necessárias para incorporá-lo ao nosso sistema de manipulação. Como grande atenção foi dada às pontas de prova nesta seção, descreveremos a seguir a sua produção e a forma como são adicionadas ao diapásão.

3.3.2 Pontas de Prova

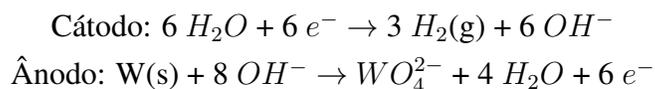
Há várias formas de se produzir pontas de prova de vários materiais para uso geral em microscopia. As mais comuns são os polimentos/corrosão eletroquímicos, o corte mecânico, e combinações dos mesmos, variando de material para material. Atualmente, a maior parte das pontas feitas são por polimento/corrosão eletrolítico, uma vez que os métodos mecânicos são processos com baixa reprodutibilidade e geralmente mais caros. Além disso, o método químico permite maior controle do formato das pontas produzidas e fornece em geral pontas com extremidades menores do que 100 *nm*. Logicamente, para alguns materiais não existe viabilidade no uso dessa técnica, dado as características como baixa condutividade elétrica, reações entre o material e as soluções eletrolíticas, ou simplesmente incompatibilidade do material ao método (como mercúrio por exemplo).

Para a aplicação em experimentos de nanomanipulação, é interessante que as pontas sejam (i) finas e (ii) longas. A primeira característica é para garantir que pequenos objetos sejam manipulados. Como nos experimentos elas são aplicadas como dedos, é fundamental que suas dimensões não excedam consideravelmente as do objeto a ser manipulado, caso contrário não seria possível observar o que ocorre enquanto a manipulação é feita. A segunda característica é fundamental para evitar que partes indesejadas das pontas interajam com a amostra, garantindo assim que apenas a extremidade entre em contato com o objeto a ser manipulado, além de facilitar a visualização no SEM.

Os processos de corrosão e polimento são fenomenologicamente distintos. Na corrosão ocorre geralmente a remoção de material de forma seletiva, isto é, existem diferentes taxas para lugares sob diferentes parâmetros como orientação cristalográfica, composição e microestrutura [90]. Essa parte resulta em uma superfície áspera com uma topografia determinada. O polimento tende a ser insensível a tais fatores, removendo o material mais rapidamente, criando superfícies mais lisas. Os parâmetros importantes nesse processo são os eletrólitos utilizados, a concentração da solução, tipo de voltagem, magnitude da voltagem, contra-eletrodo e o método de lavagem.

Para a fabricação das pontas de prova utilizou-se um fio de tungstênio de 99,95% de pureza, de 75 μm de diâmetro e anéis de aço inox como ânodo e cátodo. A solução usada foi solução aquosa de hidróxido de sódio (*NaOH*) com concentração de 3 *M*. A voltagem aplicada entre os eletrodos foi de $(3.88 \pm 0.01) \text{ V}$.

O processo químico pode ser descrito de acordo com a seguinte equação [91]:





A corrosão ocorre na interface entre o ar e a solução quando uma voltagem positiva é aplicada ao fio (ânodo). Da reação que acontece no ânodo vê-se que o tungstênio é convertido em ânions de tungstato (WO_4^{2-}), enquanto que no cátodo a redução da água é a responsável pela liberação de gás hidrogênio e de hidroxilas (OH^-). O mecanismo de reação é, na realidade, muito mais complexo que o indicado pelas equações, oxidações do tungstênio a óxidos intermediários seguidos de dissoluções não-eletróquímicas dos óxidos são necessários para a formação do ânion tungstato, que apresenta maior estabilidade em meio básico [91].

A tensão superficial da solução aquosa causa a formação de um menisco em torno do fio, como mostrado na figura 3.11. O formato da ponta está primeiramente ligado ao formato do menisco, que determina a razão de aspecto dela. A taxa de corrosão no topo do menisco é menor do que no final por causa do gradiente de concentração originado da difusão dos íons OH^- para o ânodo. A parte do fio abaixo do menisco não sofre grandes corrosões, uma vez que os íons de tungstato, por serem mais densos, depositam-se nas regiões mais baixas formando um escudo que protege o fio. Essa barreira cria uma diferença entre as massas do topo do menisco e da região abaixo dele. A força gravitacional puxa então o fio inteiro para baixo, estrangulando a parte superior, onde se encontra o menisco, até que o fio se rompa. Isso está ilustrado também na figura 3.11.

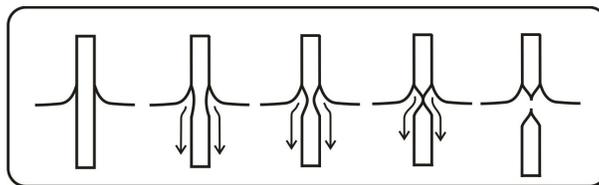


Figura 3.11: Esquema do processo de corrosão por solução eletrolítica para a produção de pontas de prova. É representado no esquema o aumento da taxa de corrosão no menisco que é formado ao introduzir o fio na solução eletrolítica.

Isso descreve resumidamente o processo químico e físico envolvido na fabricação das pontas de prova. Para a confecção do sensor foi desenvolvido um dispositivo que permite a colagem do fio nos braços do TF e a posterior corrosão que dará origem à ponta. Sua montagem é bem simples, consistindo em um apoio para o TF que está afixado em um conjunto de parafusos micrométricos que permitem a movimentação em três eixos perpendiculares entre si, uma agulha que serve de guia para o fio e dois anéis de aço inox para a corrosão do fio [92].

Inicialmente coloca-se um pedaço do fio na agulha. Esse pedaço de fio contém uma quantidade bem pequena de epóxi não-condutora. Aproxima-se então o *tuning fork* até que o seu braço

encoste no fio, espera-se a epóxi secar e com isso tem-se o fio preso no TF. Depois de fixado o fio, cria-se uma bolha de solução eletrolítica em cada um dos anéis e aplica-se uma diferença de potencial entre eles. O fio é utilizado para fechar o circuito atravessando as duas bolhas, sendo assim corroído. A diferença de potencial é aplicada de forma que a parte corroída fique no anel superior, próximo ao TF.

É importante garantir que não haja contato do TF com a solução, evitando dessa forma que hajam alterações no processo químico de corrosão. Além disso é necessário que o fio esteja o mais centralizado possível dentro do anel a fim de eliminar forças laterais decorrentes da tensão superficial. Essas forças causam o rompimento prematuro do fio, tornando a ponta de prova inadequada para os experimentos de manipulação. Um esquema e uma foto do dispositivo são fornecido na figura 3.12 a seguir.

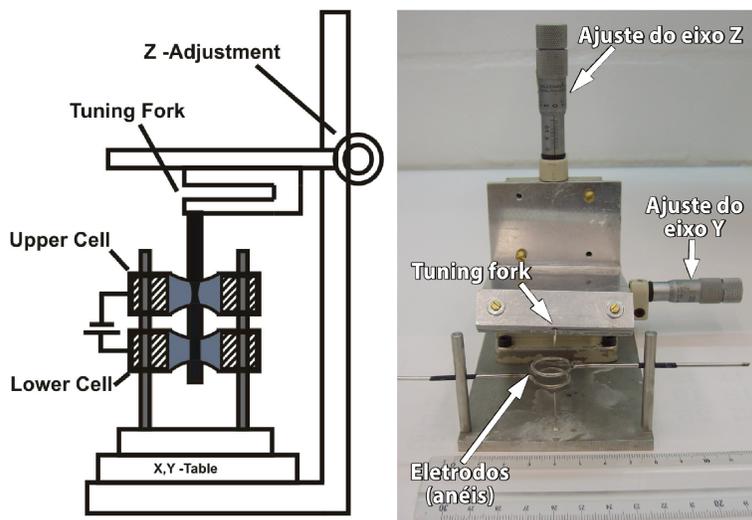


Figura 3.12: Esquema do dispositivo desenvolvido para colagem do fio de tungstênio nos braços do TF e para corrosão (esquerda). No esquema pode-se ver o circuito formado pelos dois anéis, pela bolha de solução eletrolítica e pelo fio. À direita é mostrada uma foto do dispositivo desenvolvido.

Utilizando o dispositivo desenvolvido especificamente para colá-las e corroê-las, foram obtidos ótimos resultados. Pontas com menos de 100 nm de diâmetro na extremidade e de formato adequado para nanomanipulação (pontas longas e finas) foram fabricadas. Na figura 3.13a e 3.13b abaixo temos imagens de microscopia de dois TF's diferentes com suas respectivas pontas de prova. Na imagem da figura 3.13c, temos o detalhe de uma ponta apropriada para o experimento, cujo diâmetro da extremidade é da ordem de 50 nm .

Descrevemos assim a confecção do sensor de força. Na próxima seção trataremos então dos sistemas de excitação e de aquisição de seus sinais. Trata-se de uma seção de grande importância

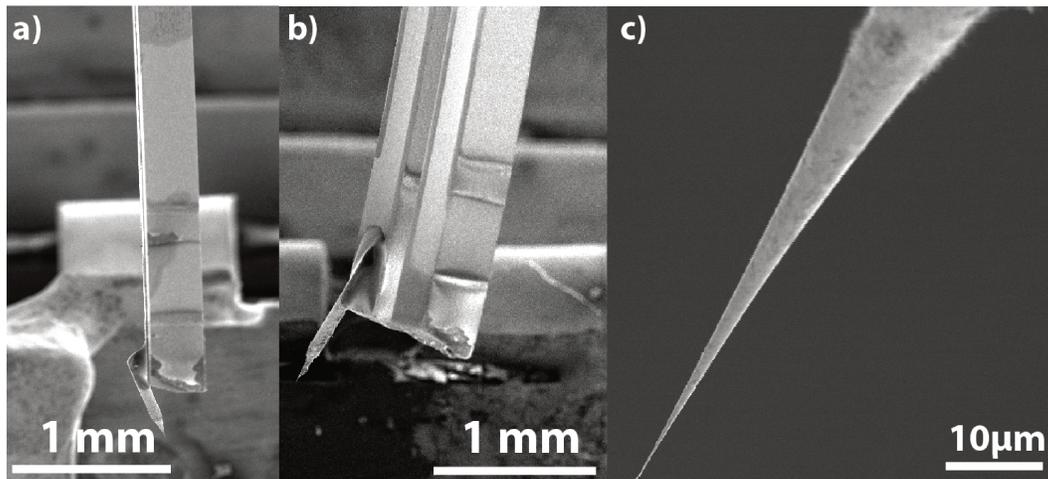


Figura 3.13: Imagens de microscopia da ponta de prova colada em um dos braços de dois TF diferentes (a) e (b) e a imagem da extremidade de uma ponta de formato apropriado para experimentos de nanomanipulação (c). O ápice da ponta é da ordem de 50 nm .

para o trabalho, uma vez que é a partir dos sinais do TF que quantificaremos as forças aplicadas no experimentos *in situ*.

3.3.3 Excitação e Aquisição dos Sinais

Apresentaremos aqui as eletrônicas de excitação/aquisição utilizadas nos experimentos ao longo do projeto. No entanto, esta seção conterà um enfoque diferenciado em relação às outras que compõem esta tese. Não limitaremos a discussão apenas à eletrônica adotada nos experimentos que geraram os principais resultados do projeto, de modo que também nos concentraremos em uma outra configuração que, porventura não foi bem sucedida. Isso será feito devido ao grande esforço empregado na definição desses sistemas, várias alternativas foram testadas e modificadas a um custo de tempo e de equipamento (do microscópio eletrônico) bastante elevado. Iniciamos então a descrição com o sistema baseado em um analisador de espectros e seguiremos para a configuração com um amplificador *lock-in*, este último correspondendo a montagem utilizada na aquisição dos principais resultados.

3.3.3.1 Montagem com um Analisador de Espectros

O analisador de espectros (SA) utilizado (*Signal Analyzer* - Stanford Research Systems - SR780) consiste em um instrumento que digitaliza o sinal de entrada e matematicamente dispersa as componentes em frequência que formam o sinal, criando assim um espectro. Isto é feito

utilizando um algoritmo de FFT (*Fast Fourier Transform*). A janela de aquisição de frequências (*frequency span*) pode variar de 195.3 mHz até 102.4 kHz , com resolução de 100, 200, 400 e 800 pontos. O número de pontos adquiridos no intervalo define o passo em frequência que será dado na construção do espectro. Por exemplo, para uma janela de aquisição de 100 Hz , com 200 pontos, teremos passos de $100/200 = 0.5 \text{ Hz}$. Com isso temos que o passo mínimo que pode ser medido é de $\approx 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$.

O custo para a resolução em frequência está no tempo de aquisição e no tamanho da janela de frequências medidas. Para adquirir um espectro com passo mínimo precisa-se de 4096 s e a janela analisada é de apenas 195.3 mHz . Desta forma estes parâmetros (*frequency span*, número de pontos e tempo de aquisição) devem ser otimizados em função do experimento.

Para a excitação do TF utilizamos o próprio SA. Ele possui um gerador de funções interno que fornece sinais como ruídos branco e $1/f$, ondas senoidais, etc. Fizemos testes com diferentes tipos de excitação, predominando, entretanto, medidas com ruído branco. A escolha de se utilizar este tipo de ruído para excitar o TF está no fato dele ser formado por contribuições de todas as frequências. Desta forma, garantimos que o diapasão será sempre excitado, independentemente de sua frequência de ressonância.

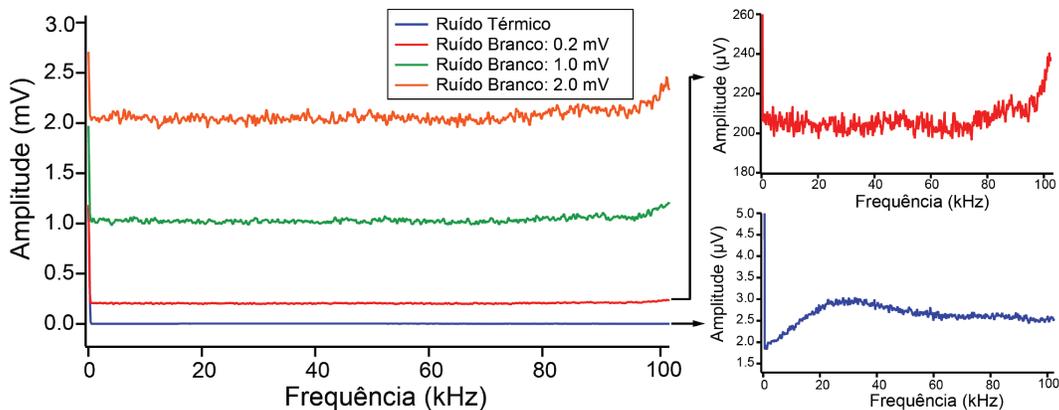


Figura 3.14: Espectros do ruído branco produzido pelo gerador interno do SA para diferentes *offsets*. Também é mostrado o espectro do ruído térmico medido dentro da câmara do microscópio.

Na figura 3.14 temos o espectro de ruído branco para diferentes níveis de *offsets*. Nesta mesma figura há também um espectro de ruído térmico da sala do microscópio. As medidas de ruído branco foram feitas aplicando a saída do gerador de funções do SA diretamente em um de seus canais de entrada. Já o espectro de ruído térmico foi obtido aterrando-se a entrada do SA. Para tal utilizamos o terra de referência de nosso experimento (mesmo potencial da estrutura do nanomanipulador, das amostras, da câmara do microscópio, etc).

Os espectros de ruído branco mostram que de fato há contribuições em todas as frequências sem que uma delas predomine. O espectro de ruído térmico apresenta um comportamento menos uniforme, com uma pequena elevação em torno de 30 kHz . Isso pode ser decorrente de *cross-talking* com o TF por meio de algum cabo de sinal ou devido a um pequeno acoplamento (provavelmente capacitivo) entre os canais do analisador de espectros.

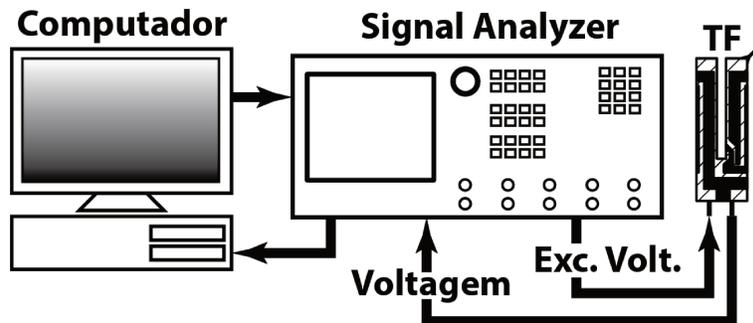


Figura 3.15: Esquema da montagem com um SA utilizada para a excitação do TF e a aquisição de suas curvas de ressonância.

A figura 3.15a ilustra a montagem para a excitação do TF e a aquisição de suas curvas de ressonância. Temos então que o TF é excitado pelo SA (Exc. Volt.) e medimos a resposta em tensão do diapasão. Os parâmetros de controle e de aquisição do SA são fornecidos por um computador. Desenvolvemos um *software* de controle para o experimento utilizando linguagem TCL-TK, e na figura 3.16b é mostrado um *screenshot* de sua janela de controle. A seguir fornecemos uma lista com a descrição das funções de cada um dos comandos.

- *Connecting*: Estabelece a comunicação entre o computador e o SA.
- *Clean*: Limpa a lista dos comandos utilizados.
- *Out*: Fecha a janela do programa.
- *Start*: Inicia aquisição dos dados.
- *Pause*: Pausa a aquisição de dados.
- *Continue*: Retoma a aquisição de dados.
- *Maximum*: Adiciona um marcador no ponto de maior amplitude no espectro.
- *Minimum*: Adiciona um marcador no ponto de menor amplitude no espectro.

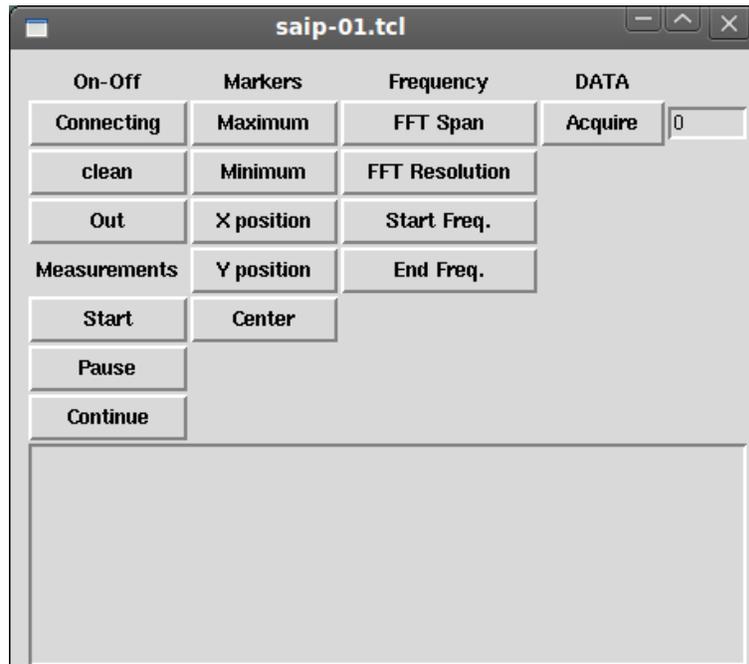


Figura 3.16: *Screenshot* da janela do *software* de controle do SA.

- *X Position*: Mede a frequência do ponto indicado pelo marcador.
- *Y Position*: Mede a amplitude do ponto indicado pelo marcador.
- *Center*: Transfere o cursor para o centro do espectro.
- *FFT Span*: Fornece a janela de frequências em que o espectro é medido.
- *FFT Resolution*: Fornece o número de pontos medidos no espectro.
- *Start Freq.*: Fornece o valor da frequência inicial do espectro.
- *End Freq.*: Fornece o valor da frequência final do espectro.
- *Acquire*: Adquire o espectro.

Descrevemos assim a montagem com o SA. Os sinais medidos e os resultados obtidos e suas interpretações são fornecidos no próximo capítulo, onde abordaremos o estudo do sensor e sua calibração. No entanto, para finalizar, descreveremos uma outra montagem experimental diferente para excitação e aquisição dos sinais do TF, baseado em um amplificador *lock-in*.

3.3.3.2 Montagem com um Amplificador *Lock-in*

O outro sistema aplicado é baseado em um amplificador *lock-in* (LIA - *Lock-in Amplifier* - Stanford Research Systems SR830). Este tipo de equipamento é amplamente utilizado para medidas de sinais de baixa intensidade e utiliza uma técnica conhecida por PSD, *Phase-Sensitive Detection*, para destacar uma componente específica do sinal pela sua frequência e fase. Esta componente é definida pelo sinal de referência fornecido ao LIA.

Para uma melhor compreensão de como o LIA seleciona a frequência especificada pelo sinal de referência, considere que o sinal a ser medido é dado por:

$$V_{sig} \sin(\omega_{sig}t + \theta_{sig}), \quad (3.16)$$

onde ω_{sig} e θ_{sig} são a frequência angular e a fase do sinal a ser medido.

O *lock-in* gera por sua vez seu próprio sinal que podemos escrever como:

$$V_{LIA} \sin(\omega_{ref}t + \theta_{ref}) \quad (3.17)$$

que utiliza a frequência angular e a fase do sinal de referência, ω_{ref} e θ_{ref} respectivamente. Esta referência pode ser fornecida por um gerador de funções externo ou pelo próprio gerador acoplado ao LIA.

O PSD multiplica estes dois sinais, de modo que seu sinal é dado pelo produto de duas ondas senoidais:

$$V_{PSD} = V_{LIA}V_{sig} \sin(\omega_{ref}t + \theta_{ref}) \sin(\omega_{sig}t + \theta_{sig}) \quad (3.18)$$

$$V_{PSD} = \frac{1}{2}V_{LIA}V_{sig} \{ \cos[(\omega_{sig} - \omega_{ref})t + (\theta_{sig} - \theta_{ref})] - \cos[(\omega_{sig} + \omega_{ref})t + (\theta_{sig} + \theta_{ref})] \} \quad (3.19)$$

V_{PSD} passa então por um filtro passa-baixa para remover as componentes AC, o que a princípio removeria todo o sinal. Porém, temos que V_{PSD} possui uma componente contínua para o caso onde $\omega_{ref} = \omega_{sig}$:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2}V_{sig}V_{LIA} \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}), \quad (3.20)$$

e desta forma vemos como o PSD é capaz de separar a parte do sinal que possui mesma frequência do sinal de referência, fornecendo um sinal DC e proporcional à amplitude V_{sig} .

Podemos então decompor a análise de um sinal variando-se a frequência de referência. Desta forma para cada valor de ω_{ref} , teríamos a intensidade correspondente e é desta forma que obtemos espectros utilizando um *lock-in*. Transportando esta ideia para a aplicação com TF's, temos

então um gerador de funções que fornece os sinais de referência para o LIA. Este por sua vez excita o diapásão e mede sua resposta em frequência conforme descrito acima. Na figura 3.17 ilustramos a montagem experimental utilizando um LIA.

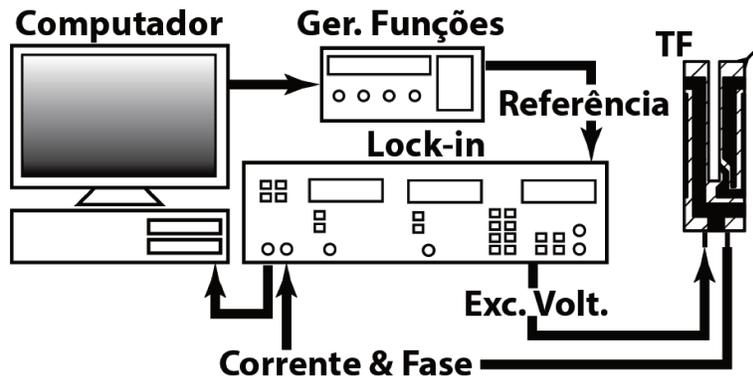


Figura 3.17: Esquema da montagem com um LIA utilizado para a excitação do TF e para a aquisição de suas curvas de ressonância.

O computador é responsável por controlar tanto o gerador de funções quanto o *lock-in*. Isto é feito através do *software* desenvolvido para tal. Na figura 3.18 a seguir temos um *screenshot* de sua janela de controle. Além do gerador de funções e do LIA, utilizamos esse programa para controlar os picomotores responsáveis pelo sistemas de movimentação grosseira do nanomanipulador. A seguir temos uma lista com a descrição de cada comando do programa.

- *Lock-in*: Estabelece comunicação com o *lock-in*.
- *Func. Gen.*: Estabelece comunicação com o gerador de funções.
- *75 measurem.*: Realiza 75 medidas consecutivas para uma frequência fixa.
- *Freq. Scan*: Realiza a varredura de ω_{ref} e adquire os sinais medidos pelo LIA. Responsável então pela formação dos espectros.
- *Parameters*: Adquire os parâmetros de ajuste do LIA, como voltagem de excitação, sinal de entrada, etc.
- *Picomotor*: Estabelece comunicação com o *driver* dos picomotores.
- *JON*: Ativa o *joystick* de controle manual dos motores.
- *JOF*: Desativa o *joystick* de controle manual.

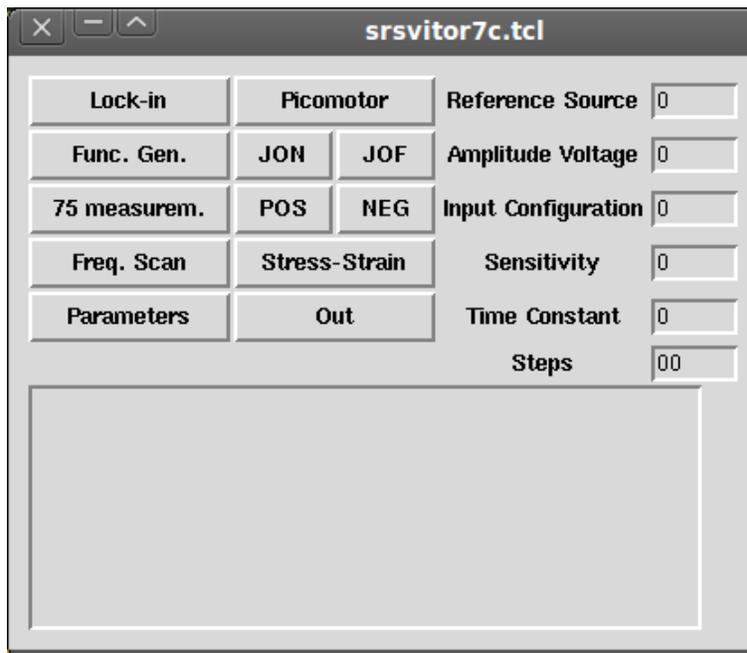


Figura 3.18: *Screenshot* da janela de controle do programa utilizado para controlar o experimento com a montagem do LIA. Com este programa controlamos não apenas o gerador de funções e o *lock-in*, mas também os picomotores do nanomanipulador.

- *POS*: Avança o picomotor.
- *NEG*: Recua o picomotor.
- *Stress-Strain*: Faz com que sucessivamente o picomotor se mova uma determinada quantidade de passos (avance ou recue) e adquira uma curva de ressonância.
- *Out*: Fecha o programa.

Concluimos com isso a descrição da montagem baseada nos amplificadores *lock-in*. Os códigos dos programas desenvolvidos para ambas as montagens estão integralmente reproduzidos e comentados nos apêndices.

3.4 Sumário

Neste capítulo iniciamos a descrição do sensor de força pelo tratamento detalhado das principais características físicas do TF, componente base deste projeto. Lembrando, que nosso objetivo é desenvolver um sensor que permita a quantificação da força F , e não de seu gradiente,

∇F como no caso de FM-AFM, sem precisar recorrer às análises das imagens de SEM. Para tal a propriedade piezoelétrica dos diapasões é fundamental, uma vez que ele permite monitorar as respostas do diapasão exclusivamente a partir de medidas elétricas. Consideramos então separadamente cada um dos aspectos necessários para aplicá-lo como sensor de forças, que são: o desenho do sensor, a sua preparação, a excitação e aquisição das curvas de ressonância do TF. Vimos que a configuração do sensor é consequência de diversos fatores. A forma como as pontas de prova são acopladas e mesmo a quantidade de pontas utilizadas foram definidas a partir de critérios técnicos. A posição das pontas de prova nos braços do TF foi determinada pelo adequação do sensor no manipulador e a sua orientação com relação ao feixe de elétrons do microscópio. Isto resultou em pontas acopladas em ângulo, uma abordagem nova com relação aos sensores típicos baseados em TF. Na confecção das pontas apontamos a preocupação necessária com relação ao formato, que deve ser apropriado para os experimentos *in situ* de nanomanipulação. O número de pontas foi definido em função da qualidade do sinal do TF. A partir das curvas de ressonância vimos que uma montagem com apenas uma ponta fornecia valores satisfatórios de Q , mesmo significando que o TF oscilará desbalanceado, ou seja, não em condições ideais. Por fim, as eletrônicas de excitação e de aquisição utilizadas foram descritas, uma utilizando um *signal analyzer* e outra um *lock-in*. Os *softwares* de controle desenvolvidos foram apresentados e assim terminamos a descrição técnica do sensor. No próximo capítulo estudaremos os sinais obtidos para compreender seu comportamento, uma vez que esta nossa aplicação do TF em modo contato é original, de modo que não há na literatura referências a respeito das variações de seus sinais nesta configuração; e por fim, descreveremos sua calibração.

Capítulo 4

Estudo do Sensor de Força

Neste capítulo, os sinais do sensor de força serão analisados. Apresentaremos as medidas feitas com duas configurações diferentes de eletrônica, utilizando o *signal analyzer* e o amplificador *lock-in*, e discutiremos os resultados obtidos. Iniciaremos o capítulo descrevendo o experimento utilizado para testar o comportamento do sensor, independente da eletrônica utilizada, para então tratarmos dos resultados obtidos.

4.1 Descrição do Experimento

Com o objetivo de avaliar o comportamento do sensor de força, experimentos de deformação de *cantilevers* de AFM foram realizados *in situ* no microscópio eletrônico. As medidas consistiram no monitoramento dos sinais do TF em função da variação da deflexão das alavancas. A quantificação da força é feita a partir da Lei de Hooke ($F = k\Delta x$), de modo que são necessários a determinação da constante elástica do *cantilever* e de sua deflexão. A obtenção da constante elástica é discutida em detalhes na seção a seguir.

A deflexão da alavanca foi obtida a partir da contagem do número de passos dados pelo picomotor (passos de $\approx 20 \text{ nm}$), desvinculando assim a medida das imagens de microscopia. Como vimos na seção 2.3.1 do capítulo 2, a deflexão é normalmente obtida a partir da análise das imagens de microscopia, estando o erro associado à contagem de pixels. Ao definir a deflexão pelo número de passos do picomotor, o erro é melhor definido, além de ser minimizada, correspondendo ao tamanho do passo.

O procedimento adotado consiste em medir inicialmente a curva de ressonância e a fase do sinal do TF oscilando livremente, o que equivale a situação de força nula. O *cantilever* é defletido pela ponta de prova acoplada ao TF que aplica a força, e os sinais são novamente adquiridos.

As variações são observadas e a partir delas podemos avaliar o comportamento do sensor em função da força aplicada. Este processo está ilustrado na figura 4.1. Vemos assim que trata-se de um experimento de compressão, no qual a força sentida pelo TF corresponde ao *cantilever* pressionando a ponta grudada ao braço do diapasão. Com estas medidas esperamos obter uma relação entre a força sentida pelo TF e a sua resposta elétrica.

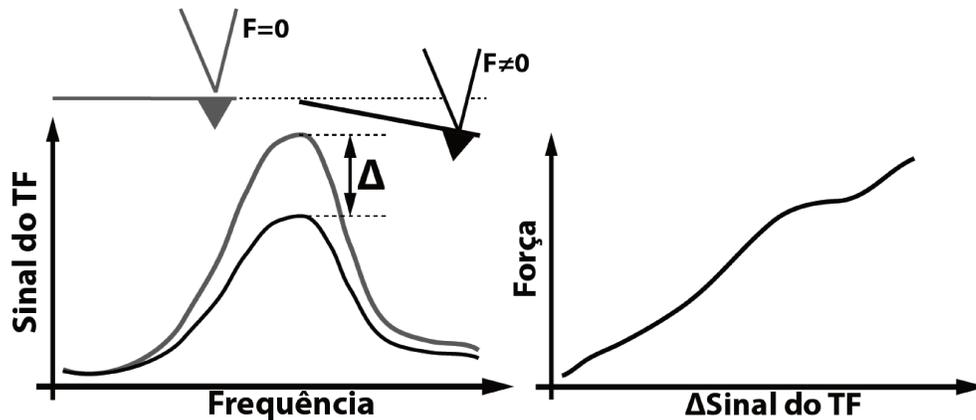


Figura 4.1: Esquema do experimento realizado para estudar o comportamento do TF mediante aplicação de forças externas. Este procedimento também foi adotado para a calibração do sensor de forças.

Este experimento corresponde de fato à calibração do sensor de forças. Uma vez que as variações dos sinais do diapasão foram devidamente caracterizadas, define-se quais sinais são mais adequados para serem monitorados em função da força. E então pode-se obter a curva que relaciona o sinal medido com a força aplicada, a qual nos referiremos como curva de calibração. Embora a descrição da medida seja simples, a sua execução é relativamente complexa e requer uma grande disponibilidade do microscópio, de pelo menos um dia e meio. Devemos lembrar que tratam-se de experimentos *in situ*, de modo que qualquer intervenção necessária significa horas, ou mesmo dias, sem operar o microscópio.

Entre as principais dificuldades encontradas temos (i) instabilidade dos sinais do TF devido a problemas com soldas, fixação do TF na montagem, curvas de ressonância de baixa qualidade, (ii) problemas com os sistemas de movimentação do nanomanipulador, (iii) instabilidades do feixe do microscópio causadas por flutuações do ar-condicionado, vibrações mecânicas, problemas de vácuo, etc. Além das dificuldades técnicas citadas acima, alguns cuidados com relação a deformação da alavanca foram tomados.

A fim de minimizar efeitos de torção, que podem alterar significativamente a constante elástica do *cantilever*, a ponta de prova foi posicionada sobre o centro da base do ápex piramidal da

alavanca, e não na sua extremidade. Isto está ilustrado na figura 4.2. Contudo, devido a dificuldade de alinhamento entre a ponta e o *cantilever* uma pequena contribuição de componentes de torção pode existir no sinal medido, embora elas não tenham sido levadas em consideração nos resultados. Isto é justificado em uma primeira aproximação pelo fato da constante elástica de torção ser, em média, duas ordens de grandeza superior a da alavanca.

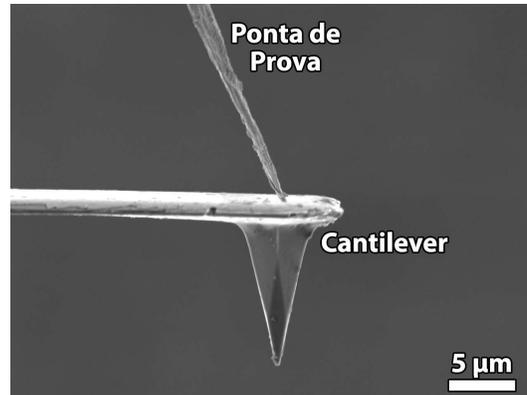


Figura 4.2: Imagem de microscopia da ponta de prova apoiada sobre o *cantilever*. Note que ela está posicionada sobre o centro do ápex piramidal, e não na extremidade da alavanca. Isto é feito para minimizar efeitos de torção.

Outro ponto importante a ser mencionado é que, devido ao fato das pontas de prova serem acopladas em ângulo com os braços do TF, espera-se decompor as forças em componentes horizontais e verticais. Porém, este tipo de tratamento não foi realizado, uma vez que, devido a montagem do TF no manipulador, o sensor não se encontra completamente paralelo ao *cantilever*. Há também um certo ângulo de inclinação, α , com relação ao *cantilever* que não é controlado e que apresenta grande variação em função da montagem devido ao processo de cura da cola utilizada na fixação do TF no nanomanipulador.

Na figura 4.3a exibimos três situações distintas para auxiliar na compreensão das influências desse ângulo α . Na figura 4.3a, ilustramos o considerado caso ideal, no qual a ponta está perpendicular ao braço do TF, o TF está paralelo à alavanca, e por isso a força sentida pela ponta \vec{F}_{Tip} é igual à força normal, \vec{F}_{normal} . Na figura 4.3b, acrescentamos apenas o ângulo da ponta, ξ , e a nova relação entre \vec{F}_{tip} e \vec{F}_{normal} é mostrada. No terceiro caso, 4.3c, ilustramos nossa montagem, no qual há o ângulo entre a ponta e o TF, e este ainda não está paralelo ao *cantilever*. Novamente damos a relação entre as forças e temos que valores estimados de ξ e de α são de $\approx 30^\circ$ e 20° , o que dá uma variação da ordem de 7% nos valor final da força. Para que tais considerações pudessem ser corretamente avaliadas, seria necessário obter tais ângulos, de modo que optamos por trabalhar apenas com o valor absoluto da força, $|\vec{F}_{Tip}|$.

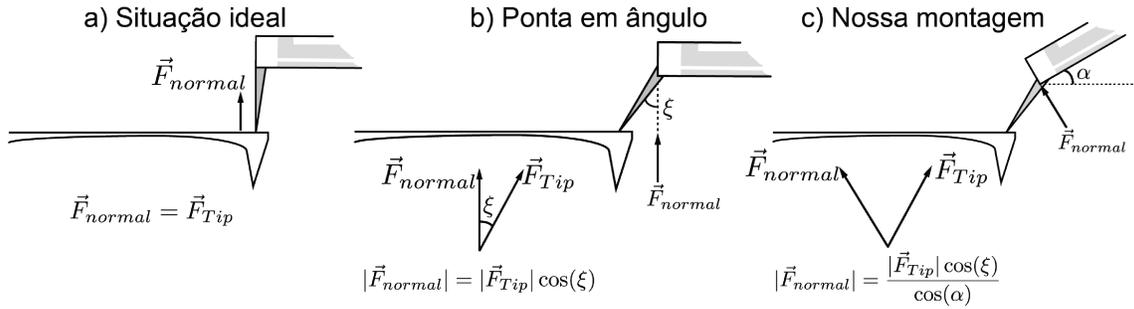


Figura 4.3: Montagem do experimento *in situ* considerada ideal na qual o sensor está na configuração para medir forças normais e o TF está paralelo ao *cantilever* (a). Na montagem (b) acrescentamos o ângulo ξ da ponta e na montagem (c) a inclinação α do TF com relação a alavanca. Esta última correspondendo ao nosso *setup* experimental. Também são mostradas as mudanças nas relações entre as forças \vec{F}_{normal} e \vec{F}_{Tip} .

Com isto cobrimos as partes principais com relação ao experimento realizado tanto para estudar o comportamento do sensor, quanto para calibrá-lo. Como para a quantificação da força é fundamental conhecer o valor da constante elástica do *cantilever*, dedicaremos a próxima seção para este tópico.

4.2 Calibração dos *Cantilevers*

A constante elástica dos *cantilevers* (k_c) pode ser obtida de forma análoga à constante elástica do TF, k_{TF} - equação 3.7. Neste caso é necessário conhecer então os valores das dimensões da alavanca e o módulo de Young do material a partir do qual ele é feito. A complexidade de se utilizar este método para definir o valor de k_c já foi discutida anteriormente na seção 2.3.1 do capítulo 2. Como vimos, a dificuldade está ligada ao processo de fabricação, que permite variações consideráveis na espessura e no formato da seção transversal da alavanca. Devido a esses fatores, e a necessidade de se calibrar experimentalmente as alavancas, vários trabalhos foram publicados com diferentes métodos [48, 50–56].

Neste projeto os *cantilevers* foram calibrados utilizando a abordagem proposta por Sader *et al.* [48, 50, 51]. Não apresentaremos aqui o desenvolvimento do modelo e as deduções das equações, uma vez que ele pode ser encontrado em detalhes nas referências citadas. Desta forma, nossa descrição terá um caráter mais descritivo, sem grande rigor matemático.

Trata-se de um procedimento para calibrar o *cantilever* a partir de suas dimensões mais facilmente definidas, comprimento (L_c) e largura (W_c), de sua frequência de ressonância angular (ω_c) e de seu fator de qualidade (Q_c), quando excitado imerso em um fluido. As hipóteses para

as quais o modelo é válido são: (i) a seção transversal da alavanca é uniforme em todo o seu comprimento, (ii) o comprimento da barra L_c é muito maior do que a sua largura W_c , (iii) efeitos de fricção interna e de torsão da barra são desprezíveis e (iv) amplitudes de vibração da barra são consideravelmente muito menores do que suas dimensões.

O modelo proposto leva em consideração as influências do meio viscoso, de modo que a força aplicada sobre a alavanca é separada em duas contribuições, a primeira sendo a força de excitação (\vec{F}_{drive}), e a segunda a carga hidrodinâmica devido ao movimento do fluido em torno da alavanca (\vec{F}_{hydro}). Esta última é obtida a partir da solução da equação de movimento para o fluido:

$$\nabla \cdot \hat{u} = 0, \quad -\nabla P + \eta \nabla^2 \hat{u} = -\rho \omega \hat{u}, \quad (4.1)$$

onde \hat{u} é o campo de velocidade, P a pressão, ρ a densidade e η a viscosidade do fluido.

A solução desta equação fornece a expressão de \vec{F}_{hydro} que pode ser escrita em função de propriedades da alavanca (suas dimensões), do meio (densidade) e de uma função adimensional $\Gamma(\omega)$, denominada função hidrodinâmica [51]. Esta função depende do formato da seção transversal da alavanca. Para barras retangulares (como um *cantilever*), temos que $\Gamma(\omega)$ é uma função complexa.

Considerando então a oscilação do *cantilever* no meio fluido, temos que a frequência de ressonância não seguirá exatamente a expressão usual dada para um oscilador harmônico em vácuo, $\omega_{vac} = \sqrt{k_c/m_c}$, mas duas correções serão necessárias devido a influências do meio. A primeira delas corresponde a inserção de um fator de escala M_e que contém a informação sobre o material da alavanca (módulo de Young, razão de Poisson e densidade) [48]. Desta forma, ficamos com:

$$\omega_{vac} = \sqrt{\frac{k_c}{M_e m_c}} = \sqrt{\frac{k_c}{M_e \rho_c L_c W_c T_c}}, \quad (4.2)$$

onde T_c é a espessura da alavanca e ρ_c a densidade da alavanca. O denominador da raiz tem a massa do cantilever substituída pela sua densidade multiplicada pelo volume da alavanca.

A segunda correção feita está na variação da frequência de ressonância do *cantilever* oscilando no vácuo (ω_{vac}) e em um meio viscoso (ω_c). Com isso temos [50]:

$$\omega_{vac}^2 = \omega_c^2 \left(\frac{\pi \rho W_c Q_c \Gamma_i(\omega_c)}{4 \rho_c T_c} \right), \quad (4.3)$$

onde $\Gamma_i(\omega_c)$ corresponde a componente imaginária da função hidrodinâmica. Substituindo esta

expressão na equação 4.2 e isolando a constante elástica do *cantilever*, k_c , ficamos com:

$$k_c = \omega_{vac}^2 M_e \rho_c L_c W_c T_c = \omega_c^2 \left(\frac{\pi \rho W_c Q_c \Gamma_i(\omega_c)}{4 \rho_c T_c} \right) M_e \rho_c L_c W_c T_c \quad (4.4)$$

$$k_c = \frac{\pi}{4} M_e L_c Q_c W_c^2 \omega_c^2 \Gamma_i(\omega_c). \quad (4.5)$$

Esta é a expressão utilizada para calibrar os *cantilevers* utilizados.

A maior parte dos experimentos de estudo do sensor e a sua posterior calibração foram feitos com um *cantilever* CSG-01 NT-MDT, com valor nominal da constante elástica de 0.03 N/m . Os dados medidos para esta alavanca são: $M_e = 0.2426$ [50], $L_c = 350 \pm 24 \mu\text{m}$, $W_c = 30 \pm 2 \mu\text{m}$, $Q_c = 27.3 \pm 2$, $\omega_c = 75982 \pm 19 \text{ rad/s}$, $\Gamma_i(\omega_c) = 4.56$. Estes valores fornecem uma constante elástica de $k_c = (4.3 \pm 0.3) 10^{-2} \text{ N/m}$. Para o cálculo da constante elástica, escrevemos um *script* simples no programa Mathematica que pode ser encontrado no apêndice C.

Como podemos ver, a obtenção do valor de k_c é um procedimento complexo, nos quais aproximações e considerações devem ser feitas para a obtenção dessa grandeza. Deseja-se medir k_c com a maior precisão possível, uma vez que seu erro será propagado para as medidas de força. Ainda assim, em geral, o erro associado é relativamente alto, da ordem de 10% ($\approx 7\%$ para o nosso *cantilever*). No entanto, estes resultados são significativamente melhores do que as especificações de fábrica, que consideram variações de até uma ordem de grandeza na definição das constantes elásticas comercializadas.

Embora procurem considerar o maior número de correções possíveis, os métodos de calibração não levam em conta por exemplo variações no perfil dos *cantilevers*. Os modelos propostos são para alavancas de espessura e de massa uniformes. A variação do perfil da alavanca, $T(x)$, e os efeitos da massa da própria ponta, M_{tip} , são fatores determinantes nas propriedades das alavancas e que não são consideradas pelas técnicas de calibração devido a dificuldade de definí-las experimentalmente. Na figura 4.4 ilustramos a vista lateral de um *cantilever* onde enfatizamos esses fatores. A indeterminação dessas características é consequência do método de fabricação dos *cantilevers* como mencionamos no capítulo 2, e prejudicam claramente a quantificação da constante de mola.

Contudo, as dificuldades encontradas na calibração dos *cantilevers* são mais fundamentais e resultam não apenas do seu método de fabricação, mas principalmente da complexidade de se desenvolver um sensor preciso que faça a interface entre o macro e o nano. Esta última característica é, na realidade, a grande barreira a ser vencida no desenvolvimento das alavancas. Os *cantilevers* são sensores que possuem variações de tamanho que vão de mm a nm em um mesmo objeto. O *chip* que contém a alavanca é da ordem de mm para ser facilmente manipulado

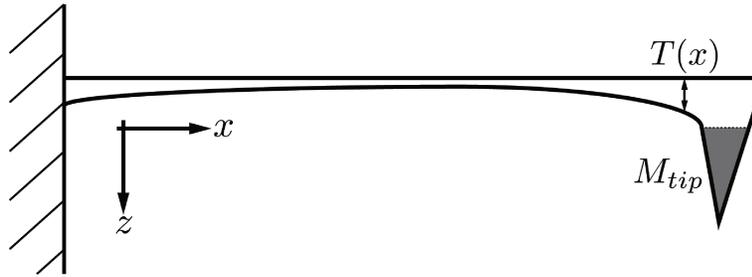


Figura 4.4: Ilustração onde é enfatizado a variação da espessura do *cantilever*, $T(x)$ e a massa da ponta, M_{tip} . Embora estas características alterem significativamente as propriedades das alavancas, elas não são incorporadas nos métodos de calibração devido a dificuldade de defini-las experimentalmente.

por pinças, a alavanca possui comprimentos que vão de $1 - 200 \mu m$, enquanto que o diâmetro da ponta é da ordem de $30 nm$.

Esta variação de seis ordens de grandeza nas dimensões do *cantilever* não pode ser feita com grande precisão em todas as escalas, o que justifica os problemas com relação a calibração das constantes elásticas. A forma imediata de contornar este problema seria evitar grandes variações das dimensões da alavanca, permitindo assim que suas características físicas fossem melhor determinadas a partir do processo de fabricação. Isso representaria uma dificuldade técnica com relação a manipulação do sensor, uma vez que ele teria apenas dimensões nanométricas.

Esta abordagem foi recentemente realizada experimentalmente [6]. Neste trabalho um nanofio de silício foi utilizado como *cantilever*, preso a uma ponta de prova de tungstênio, semelhante às utilizadas em nosso *design* de sensor. Os nanofios de Si permitem uma caracterização estrutural melhor, uma vez que sua produção não envolve mudanças drásticas de escala. A constante elástica informada foi de $(1 - 10)10^{-3} N/m$, porém não foram fornecidos no artigo valores exatos das medidas e da caracterização da alavanca. Na figura 4.5 fornecemos uma imagem do sensor de força com o nanofio preso à ponta de prova (figura 4.5a) e medidas de forças feitas em um experimento de atrito entre camadas de CNT (figura 4.5b).

As dificuldades técnicas na realização deste tipo de experimento são consideráveis. Apenas a confecção do próprio sensor já equivale a um experimento *in situ* de microscopia que envolve o posicionamento e o acoplamento correto entre o nanofio e a ponta de prova, tarefas de difícil realização dentro do microscópio. No entanto este novo formato de sensor permite que novas técnicas de calibração de *cantilevers* sejam sugeridas que tirem proveito dos avanços na caracterização mecânica de nanoestruturas através de técnicas como TEM, SEM, etc.

Encerramos assim nossa discussão a respeito da calibração dos *cantilevers*. Novamente gostaríamos de reforçar a importância deste tema não apenas para esse trabalho, mas para toda a

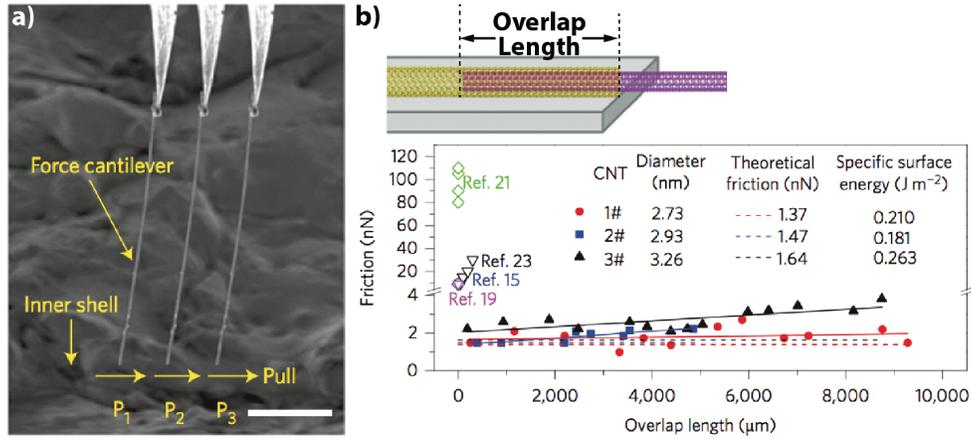


Figura 4.5: Imagem de microscopia do sensor de força composto por um nanofio de silício como *cantilever* (a). Esquema do experimento de atrito entre camadas de CNT e as respectivas medidas de força (b) [6].

área de nanomecânica. Métodos de calibração de dispositivos na escala nano representam grandes desafios técnicos e tecnológicos, como ficou evidente ao longo desta seção. Descrevemos qualitativamente o processo de calibração adotado neste trabalho e também nos preocupamos em tratar as origens das dificuldades relacionadas no desenvolvimento dos *cantilevers*. Com isso completamos a descrição dos experimentos de estudo do sensor de forças e, na seção a seguir, apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos com a configuração do SA.

4.3 Estudo do Sensor com o *Signal Analyzer*

As medidas feitas com o SA são espectros de tensão em função da frequência, como descrito na seção sobre a eletrônica de aquisição (seção 3.3.3 do capítulo 3). No entanto, com a intenção de correlacionar as medidas do SA com as do LIA (que mede corrente), optamos por relacionar a força aplicada com a potência produzida pelo TF, W_{TF} . Podemos obter a W_{TF} a partir da tensão V_{TF} e da corrente i_{TF} do diapasão através da sua impedância Z_{TF} ,

$$W_{TF} = \frac{V_{TF}^2}{Z_{TF}} = i_{TF} Z_{TF}^2. \quad (4.6)$$

Na seção 3.1.5 do capítulo 3 deduzimos expressões para a admitância do diapasão, de onde podemos obter também suas impedâncias reais (equação 4.7) e imaginárias (equação 4.8). A partir delas calculamos o módulo de Z_{TF} na ressonância, onde $\omega_{TF} = (L_1 C_1)^{-1/2}$, $\omega_0 = (L_1 C_0)^{-1/2}$ e R_1 , C_1 e L_1 são as componentes ligadas em série do circuito equivalente do TF e C_0 o capacitor

em paralelo. Com estas expressões podemos calcular o módulo de Z_{TF} .

$$\Re \{Z_{TF}\} = \frac{(\omega^2 - \omega_{TF}^2)^2 + \omega^2 \frac{\omega_{TF}^2}{Q^2}}{\omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2 R_1}} \quad (4.7)$$

$$\Im \{Z_{TF}\} = \frac{(\omega_{TF}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \frac{\omega_{TF}^2}{Q^2}}{\omega C_0 \left\{ \omega^4 - \omega^2 \left[\omega_0^2 + \omega_{TF}^2 \left(1 - \frac{1}{Q^2} \right) + \omega_0 \omega_{TF} \right] \right\}} \quad (4.8)$$

Para o cálculo da impedância utilizamos os valores de R_1 , C_1 , L_1 e de C_0 obtidos no capítulo 3, na seção 3.1.5. Os valores de ω_{TF} e de Q foram obtidos a partir de ajustes de lorentzianas às curvas de ressonância. No gráfico da figura 4.6 temos a potência e o fator de qualidade em função da força, obtidas em experimentos *in situ*. A concordância entre essas curvas era esperada, uma vez que ambas grandezas estão relacionadas com a energia produzida em um ciclo de oscilação do diapasão. Contudo, vemos através das curvas que elas não variam monotonicamente com a força, e mesmo as oscilações não estão em fase uma com a outra.

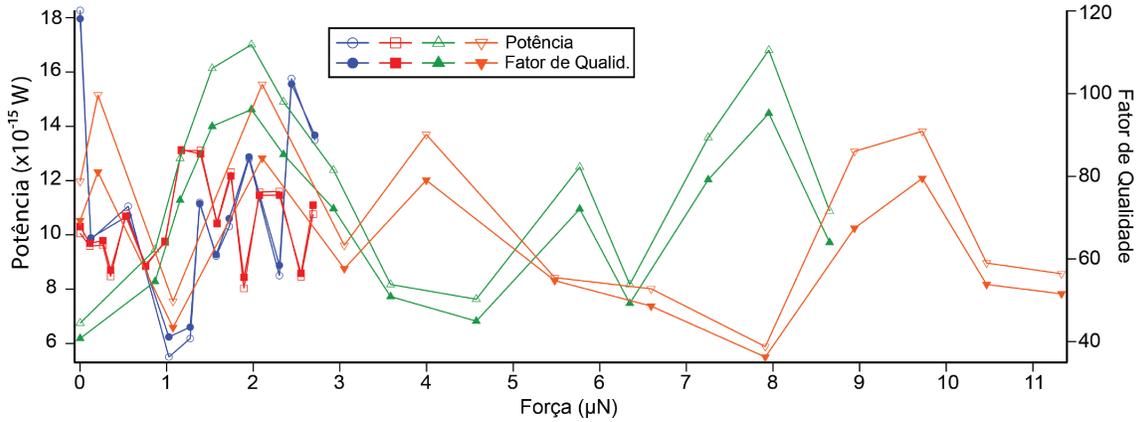


Figura 4.6: Gráfico da energia W_{TF} do TF e do fator de qualidade Q em função da força aplicada. As barras de erro foram omitidas por questões de clareza.

Além do fator de qualidade, correlacionamos a força com a variação da frequência de ressonância Δf . Nos gráficos da figura 4.7 temos quatro medidas *in situ* distintas. Como ficou evidente, assim como Q e W_{TF} , Δf oscila em função da força aplicada. Com os resultados apresentados nos gráficos das figuras 4.6 e 4.7 analisamos todos os parâmetros relevantes dos sinais do TF, amplitude (W_{TF}), frequência de ressonância e fator de qualidade. Para cada ponto dos gráficos das figuras 4.6 e 4.7 foram feitas médias de 10 curvas, a partir das quais ajustaram-se as lorentzianas para a determinação de Δf , A_0 e de Q .

Baseado nestas medidas a aplicação do TF como sensor de força (e não de ∇F) em modo

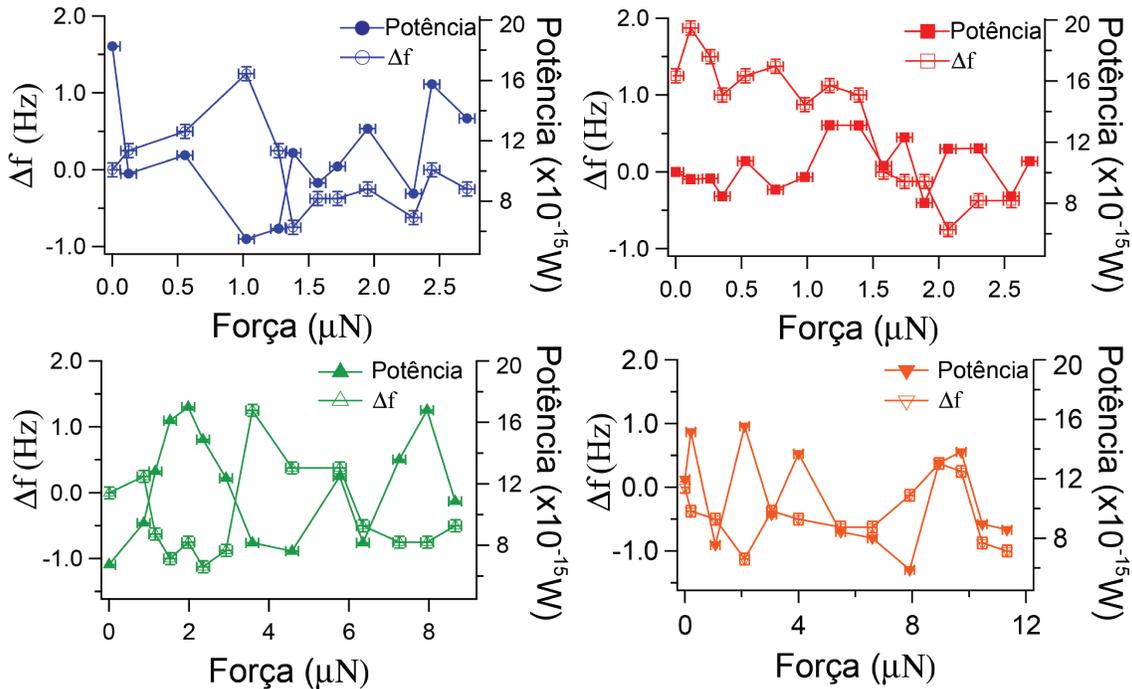


Figura 4.7: Gráfico da energia W_{TF} do TF e do fator de qualidade Q em função da força aplicada.

contato é inviável. Desta forma, com o intuito de compreender melhor as variações dos sinais do TF, medidas de bancada foram realizadas com o diapasão encapsulado. Retornamos ao caso mais simples, em que efeitos externos são minimizados para avaliar como os sinais do diapasão se comportam e verificar se os resultados obtidos são consequências de erros de procedimento.

Os sinais observados nas medidas *in situ* possuem características semelhantes a ruído, de modo que nossa primeira preocupação foi a de verificar a estabilidade do sinal do diapasão. Isto foi feito por meio da aquisição de 200 curvas de ressonância. A excitação do TF foi feita com ruído branco com 1.0 mV de *offset*. Após as medidas de tais curvas, foram feitas médias progressivas, ou seja, inicialmente entre as duas primeiras curvas, depois entre as três primeiras, consecutivamente até que a média englobasse as 200 curvas medidas. Na figura 4.8a temos a comparação entre uma curva isolada (em vermelho) e o resultado da média (pontos azuis).

Ao resultado de cada média eram ajustadas lorentzianas de onde retirou-se os valores dos seguintes parâmetros: frequência de ressonância (f_{TF}), amplitude do pico (A_0) e fator de qualidade da curva (Q). Estes parâmetros foram então plotados em função do número de curvas que compunham a média, conforme mostrado na figura 4.8. Como esperado, a frequência se estabiliza rapidamente, de modo que a partir da quinta curva os valores de f_{TF} já tornam-se bastante uniformes. Os comportamentos de A_0 e de Q , entretanto, variam consideravelmente em função

das médias.

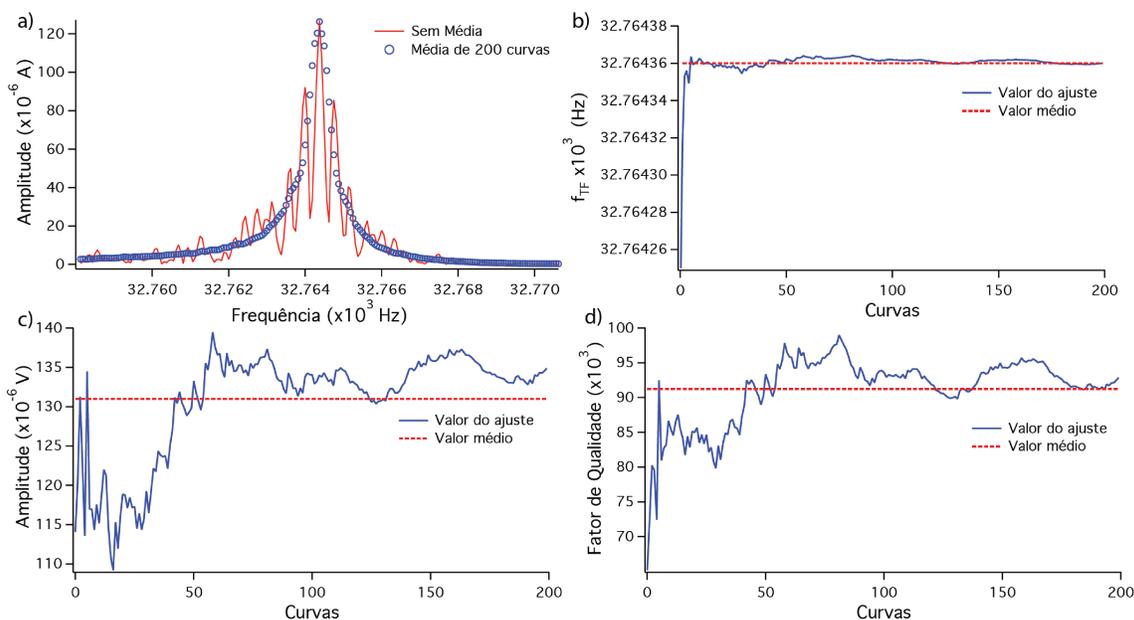


Figura 4.8: Variação dos parâmetros de ajuste A_0 (a), f_{TF} (b) e Q (c) em função do número de curvas medidas. As curvas azuis correspondem aos dados experimentais (*experimental data*) e as vermelhas aos valores médios (*mean value*).

Observando a variação dos ajustes dos parâmetros, temos que a média de 10 curvas utilizada nas medidas das figuras 4.6 e 4.7 não era suficiente para a estabilização do sinal. De acordo com os gráficos da figura 4.8, uma média de pelo menos 50 curvas seria necessária para que as variações na amplitude e no fator de qualidade fossem amenizadas. Adotamos então um valor de 100 curvas para a realização das médias e seguindo este protocolo novas medidas *in situ* foram realizadas.

Um bom exemplo da complexidade das medidas é a comparação entre o sinal medido na bancada com o TF isolado e simétrico e as medidas feitas no microscópio. Na figura 4.9 temos a comparação entre os dois casos. Em ambos o TF oscila livremente. Devido as grandes variações nos valores de f_{TF} dentro do microscópio não foram feitas médias. Após a estabilização do sinal, f_{TF} que oscilava algo em torno de 0.01 Hz passou a 2.0 Hz. Podemos atribuir a diferença devido principalmente a assimetria causada pela ponta de prova, além do aumento da influência de ruídos externos que são mais intensos para o experimento *in situ*.

Foram feitos vários experimentos de deformação de *cantilevers*, no entanto a análise dos dados não apresentou um resultado consistente. As alterações nos parâmetros em função da força não eram reproduzíveis. A seguir apresentamos os resultados de dois experimentos distintos que

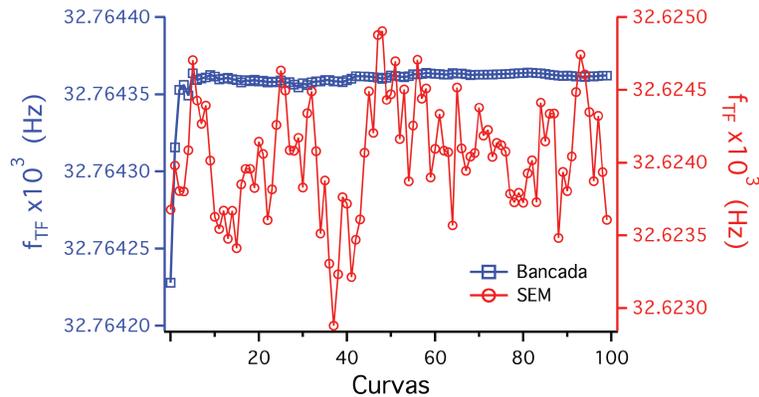


Figura 4.9: Comparação entre os valores medidos de f_{TF} para o experimento de bancada com o TF isolado e simétrico (Bancada) e as medidas *in situ* (SEM). Em ambos os casos o diapasão oscila livremente.

ilustram o comportamento observado (figura 4.10). Estas medidas foram feitas utilizando um *cantilever* NSC19/CoCR MikroMasch de constante elástica $(41.2 \pm 0.3)10^{-2} N/m$, calibrado utilizando o método descrito na seção anterior. Optamos por uma alavanca de constante elástica mais elavada para que as forças aplicadas fossem maiores e consequentemente a variação dos sinais fossem mais facilmente detectáveis.

As curvas das figuras 4.10a e 4.10b foram obtidas utilizando o mesmo TF e correspondem aos valores das amplitudes obtidas para $1.7 \mu N$ e $1.4 \mu N$ respectivamente. Enquanto em um caso a amplitude média manteve-se constante, independente da força aplicada (figura 4.10a), em outro ela sofreu um decréscimo de $6.1 \mu V$, com a aplicação da força. Com relação as frequências de ressonâncias médias, temos que elas variaram em ambas as situações (figuras 4.10c e 4.10d). Contudo, enquanto que para $1.7 \mu N$ a frequência média teve um variação positiva (figura 4.10c), para $1.4 \mu N$, essa alteração foi negativa (figura 4.10d). Fica evidente que mesmo considerando o comportamento médio após a aquisição de 100 curvas, a resposta do TF ainda não é uniforme como desejável para sua aplicação como sensor de forças.

Muitos esforços foram realizados no sentido de compreender a origem desses resultados. Uma das principais vantagens de se utilizar TF's como sensor em microscopias de força atômica (AM e FM-AFM) é exatamente sua grande estabilidade. Nossos dados, porém, não condizem com o comportamento esperado do diapasão. Tendo isso em vista, decidimos por realizar medidas semelhantes utilizando o outro sistema de aquisição, baseado no amplificador *lock-in*. Com isso os resultados de ambos os sistemas de medida podem ser comparados e analisados.

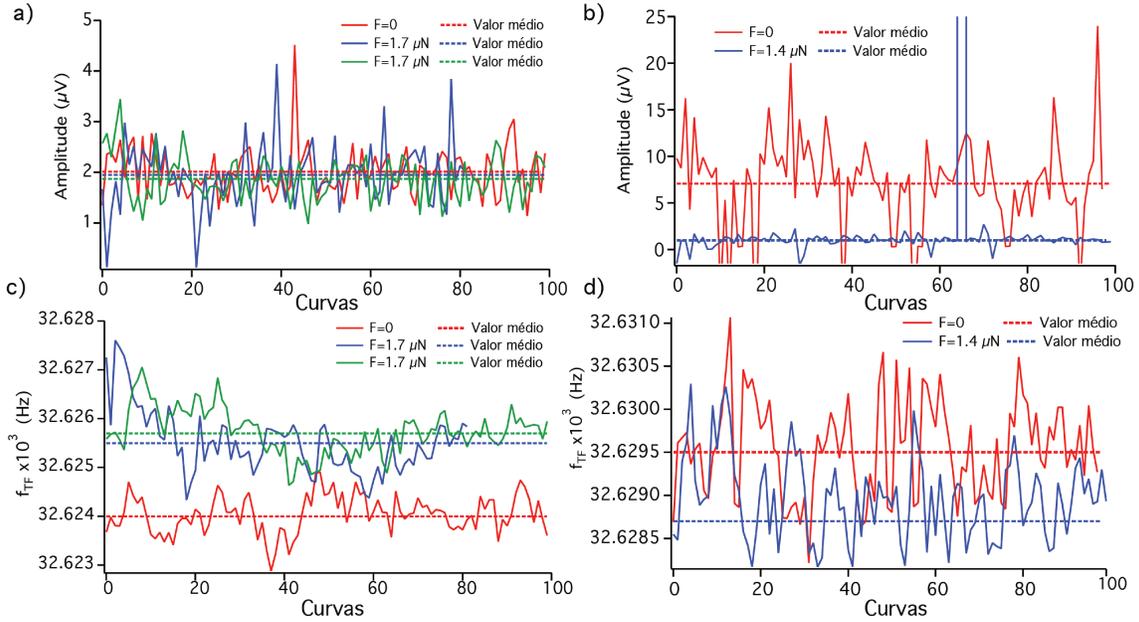


Figura 4.10: Resultados obtidos em experimentos *in situ* independentes. As amplitudes foram medidas para dois valores de forças, $1.7 \mu\text{N}$ (a) e $1.4 \mu\text{N}$ (b), e apresentaram comportamentos distintos. As frequências de ressonância também foram analisadas (c) e (d) e, assim como as amplitudes, suas variações não foram coerentes.

4.4 Estudo do Sensor com o *Lock-in*

Apresentaremos aqui os resultados obtidos utilizando o sistema descrito na seção 3.3.3.2 do capítulo 3. Como foi abordado anteriormente, as medidas feitas com o SA não permitiram uma análise clara da resposta do diapasão e, desta forma, os experimentos foram refeitos e os sinais adquiridos com o LIA. As medidas apresentadas foram feitas utilizando o *cantilever* CSG-01 NT-MDT, com constante elástica de $(4.3 \pm 0.3)10^{-2} \text{ N/m}$.

Os sinais medidos foram então a amplitude da corrente e a sua fase e os gráficos da figura 4.11 exibem seus comportamentos para três valores distintos de força. Como podemos ver, a amplitude do pico de ressonância cai conforme a força aumenta, enquanto que o valor mínimo da fase aumenta. As curvas apresentadas são os dados experimentais obtidos sem nenhum tipo de tratamento matemático. A voltagem de excitação do TF foi a mínima fornecida pelo LIA, 4 mV , para que dessa forma a amplitude de oscilação do TF seja a menor possível. A vantagem de se trabalhar com baixas oscilações está, a princípio, em manter o diapasão em um regime linear.

Cada curva é medida em um intervalo de 50 Hz , com passos de 0.5 Hz . O tempo de aquisição de cada ponto, t_{acq} , é de 0.9 s , de modo que para cada medida são necessários 90 segundos. A corrente e a fase são medidas com uma precisão de 5 pA e de 1° respectivamente. Quando

tratamos do fator de qualidade de diapasão, mostramos que ele representa o número de ciclos necessários para que o TF se estabilize. O Q medido dentro do microscópio é da ordem de 10^4 , e a frequência de ressonância f_{TF} é de $(31949.5 \pm 0.5) \text{ Hz}$, que fornecem então um tempo de estabilização τ de aproximadamente 0.3 segundos. Como $\tau < t_{acq}$ temos que mesmo para a aquisição do primeiro ponto da curva, o TF já está estável, garantindo assim que não mediremos transientes dos sinais.

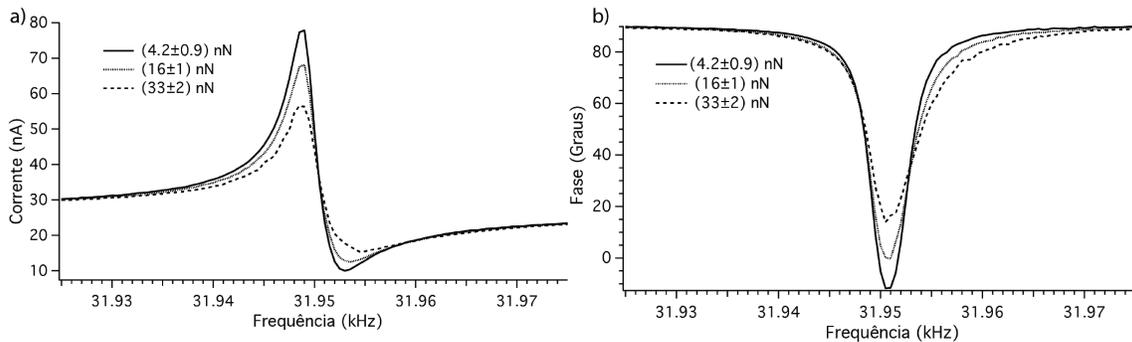


Figura 4.11: Resultados obtidos em experimentos *in situ* com o *lock-in* para três valores distintos de força. Tanto a amplitude (a), quanto a fase (b) apresentaram comportamento monotônico em função da força.

Medidas da amplitude e da fase foram feitas para vários valores de força utilizando o mesmo TF dos resultados apresentados na figura 4.11. Os máximos e mínimos das curvas foram determinados a partir da interpolação dos pontos experimentais e plotados em função da força aplicada (figura 4.12). Desse gráfico podemos ver que os sinais do diapasão são bem comportados até a saturação em torno de 70 nN , e depois apresentam variações isoladas em 110 nN e 230 nN . Possíveis causas dessas variações serão abordadas futuramente, na caracterização do sensor.

A partir de curvas de ressonância simples podemos traçar uma relação clara entre os sinais medidos do TF e as forças aplicadas até aproximadamente 100 nN , ou seja, antes da saturação. Ambos os sinais analisados podem, a princípio, ser utilizados na obtenção dessa relação que consistiria então na calibração do sensor. A calibração do sensor e a discussão decorrente serão fornecidas no próximo capítulo, quando trataremos também de sua caracterização como sensor. Contudo, faremos antes a discussão das diferenças dos sinais medidos com os dois sistemas de aquisição.

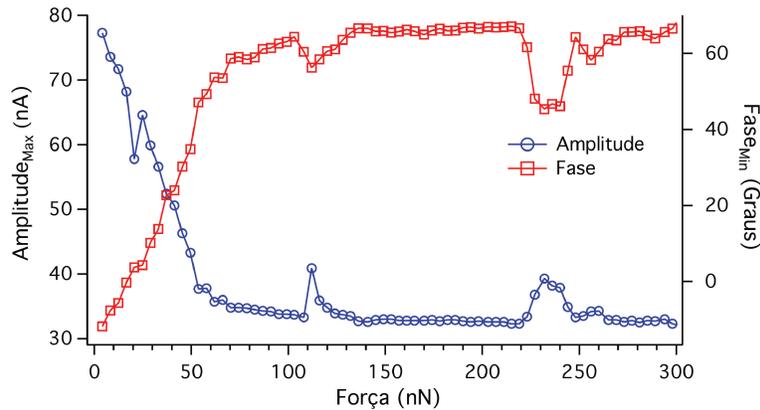


Figura 4.12: Resultados obtidos em experimentos *in situ* com o *lock-in* no qual vemos a variação da corrente e da fase para valores de força de $\approx 5 \text{ nN}$ até 300 nN .

4.5 Comparação e Discussão dos Sinais

Discutiremos aqui a discrepância entre os resultados obtidos com o SA e com o LIA. Enquanto que o primeiro não forneceu medidas coerentes apesar dos esforços, o segundo apresentou resultados consistentes sem grandes dificuldades. Apesar dos dois tipos de sistemas serem adequados à realização das medidas, seus resultados são significativamente discrepantes, de modo que trataremos então aqui as principais diferenças entre cada situação e as causas dos comportamentos observados.

Analisando os resultados e os sistemas de aquisição chegamos a duas possíveis causas para a não correspondência das medidas, uma relacionada ao próprio sensor e outra ao equipamento utilizado. Iniciaremos então a discussão considerando o sensor de força. Como descrito anteriormente, ao realizar os experimentos *in situ* com o SA, uma preocupação era garantir que as variações nos sinais do diapasão seriam facilmente detectáveis. Para tal, utilizamos um *cantilever* de constante elástica mais alta, de modo que as forças aplicadas eram da ordem de $1 \mu\text{N}$. Já as medidas feitas com o LIA utilizavam uma alavanca de constante elástica menor, de modo que as forças eram da ordem $10 - 100 \text{ nN}$, uma ou duas ordens de grandeza menores do que as aplicadas no experimento do SA. Não houve preocupação de maximizar as diferenças dos sinais com o LIA, tendo em vista que este tipo de equipamento tem por característica sua alta sensibilidade.

Devido ao processo de fabricação dos sensores, a massa adicionada ao diapasão pela ponta de prova varia de sensor para sensor. Desta forma, a resposta de cada TF com relação a aplicação de força externa será única, devendo então ser caracterizada. Assim, não podemos considerar que todos os TF's terão respostas idênticas. Porém elas também não serão completamente díspares,

de modo que consideramos razoável tomar por base as medidas apresentadas pelo LIA na figura 4.12, como o comportamento geral do sensor. Com base nestes resultados, vemos que há uma tendência dos sinais do TF se saturarem com o aumento da força.

Isso nos leva a crer que as medidas feitas com o SA estavam nessa região, onde o sensor tem seus sinais saturados, de modo que o comportamento médio observado corresponde na verdade a pequenas oscilações do sinal do TF. Para que medidas com estes valores de força sejam feitas, seria necessário aumentar a excitação do diapásão, para garantir que ele continue a vibrar mesmo nestas condições. Enquanto que no caso do LIA isso pode ser facilmente realizado, bastando aumentar o valor de voltagem de excitação V_{LIA} , com o SA esta tarefa não é tão simples. Não verificamos se a resposta das diferentes eletrônica para um mesmo valor de amplitude de excitação do forneceria resultados semelhantes uma vez que os valores utilizados com o SA não são fornecidos pelo LIA. Devido ao tempo limitado de microscópio para o desenvolvimento do projeto, não tivemos a oportunidade de realizar adaptações no sistema de medida a fim de verificar tal hipótese.

A dificuldade de se alterar a excitação do SA está no fato de que ela consiste em ruído branco. Diferentemente do LIA, onde medimos a resposta do TF ponto a ponto para obter a curva de ressonância do TF, com o SA excitamos simultaneamente todas as frequências (por meio do ruído branco) e após isso adquirimos o espectro. Esta forma de excitar o diapásão, embora eficiente para localizar as frequências de ressonância, não é capaz de transmitir grandes quantidades de energia ao sistema. Devido a pequena transferência de energia, acreditamos que este ruído não seja capaz de excitar modos de vibração no *cantilever*. Outro ponto que nos permite afirmar isto está no fato deste ruído não perturbar o feixe de elétrons do microscópio, que a princípio é consideravelmente mais sensível a ruídos. Esta característica pode vir a limitar severamente a aplicação do SA para as medidas do sensor, de modo que novas alternativas para a excitação devam ser consideradas para que o uso do SA seja mantido.

A segunda razão para as diferenças observadas nos resultados são as impedâncias de entrada de cada equipamento. A impedância de entrada do LIA (Z_{LIA}) é de $1\text{ k}\Omega$, enquanto que a do SA (Z_{SA}) é de $1\text{ M}\Omega$, ou seja, três ordens de magnitude maior. Considerando que a impedância do TF (Z_{TF}) na ressonância é de aproximadamente $10\text{ k}\Omega$, temos que $Z_{TF} \approx Z_{LIA}$ e $Z_{TF} \ll Z_{SA}$.

O fato da impedância do SA ser consideravelmente maior do que a do TF prejudica a realização das medidas, pois chamando de V_{TF} a tensão medida no TF, e de V_{SA} a medida sob o SA, temos: $V_{TF} = iZ_{TF}$, e $V_{SA} = iZ_{SA}$. Como $Z_{TF} \ll Z_{SA}$ temos que $V_{TF} \ll V_{SA}$. Pela diferença de valores das impedâncias podemos estimar que $\approx 99\%$ seja devido a Z_{SA} e o restante devido a Z_{TF} . Isto pode ser entendido como se o SA não enxergasse propriamente o TF.

Até o presente momento nos limitamos a analisar possíveis fatores que explicam os resultados fornecidos, porém não podemos precisar exatamente qual deles tem maior relevância nos experimentos. Para que tal avaliação seja feita seria necessário realizar novas medidas *in situ* que permitiriam quantificar as contribuições de cada fator, porém o microscópio no qual os experimentos são realizados foi desativado no dia 01 de Novembro de 2013 pela instituição onde o equipamento está instalado, e permanece, desde então, inoperante. Os impactos disso na tese não se restringem a apenas a ausência destes testes, porém essa discussão será fornecida junto com as considerações finais do trabalho.

No próximo capítulo caracterizaremos então o sensor de força, baseando nossas análises em medidas feitas pelo LIA. Experimentos de nanomanipulação *in situ* de nanotubos de carbono serão apresentados, bem como os valores das forças aplicadas. Com isso concluiremos a descrição do desenvolvimento do sensor, e teremos detalhado assim, ao longo desses capítulos, todos os esforços realizados para o seu funcionamento.

4.6 Sumário

Neste capítulo abordamos inicialmente a descrição do experimento utilizado para o estudo do sensor com ambas eletrônicas, baseadas no SA e no LIA, tratando-se do monitoramento dos sinais do TF em função da deformação de *cantilevers* pré-calibrados. Desta forma podemos avaliar as mudanças nos sinais em função da força. Discutimos também a calibração dos *cantilevers*, que corresponde a um problema de muita complexidade, visto que ele está sujeito a um grande número de variáveis. O modelo de calibração utilizado neste trabalho leva em consideração os efeitos do meio viscoso no qual a alavanca está imersa, o ar no caso. Vimos então que os modelos em geral fornecem erros da ordem de 10% e discutimos as limitações que impedem valores mais precisos de serem obtidos. Entre as principais razões citamos a dificuldade de se definir a espessura da alavanca, cujas variações provém do próprio método de fabricação dos *cantilevers* (litografia). Apresentamos então uma nova proposta de *cantilevers* que utilizam nanofios de silício que permitem uma melhor caracterização estrutural e, conseqüentemente, valores mais precisos de constante elástica. Na seqüência apresentamos então os resultados obtidos com SA, caracterizados por variações intermitentes dos sinais (amplitude e frequência do pico de ressonância) e assim, inconclusivos. As medidas feitas com o LIA, por outro lado, forneceram resultados coerentes, e mostraram que tanto a amplitude do pico de ressonância (A_0), quanto a fase (Φ) são alterados monotonicamente em função da força. As diferenças de resultados obtidos com o SA e com o LIA foram estudadas e apontamos como principais razões a saturação

do próprio sinal causada pela força da ordem de μN nas medidas com o SA e pela sua grande impedância de entrada, de $1 M\Omega$ que, comparada a do TF na ressonância, de $\approx 10 k\Omega$, faz com que apenas uma pequena parte do sinal seja devido ao diapasão.

Capítulo 5

Caracterização e Aplicação do Sensor

Neste capítulo discutiremos a caracterização do sensor de força, o que compreende sua calibração, a resposta do sensor para experimentos de compressão e de tração e finalmente a análise dos possíveis efeitos que a ponta de prova de W pode gerar nos sinais do TF. Além disso, descreveremos a aplicação do sensor em um experimento de manipulação *in situ* de nanotubos de carbono, para qual os valores das forças aplicadas foram quantificadas e comparadas com um modelo físico da resposta mecânica de nanocompósitos.

5.1 Calibração e Caracterização

A calibração do sensor foi feita utilizando o mesmo experimento descrito no capítulo anterior, seção 4.1, no qual defletimos um *cantilever* de constante elástica previamente calibrada. As medidas foram feitas com um *cantilever* de constante elástica $k_c = (4.3 \pm 0.3)10^{-2} N/m$, o mesmo utilizado no estudo do sistema de aquisição baseado no LIA. Como vimos anteriormente, os sinais adquiridos eram a amplitude (A_0) e a fase (Φ), e a partir das curvas de ressonância do TF, verificamos que ambos os sinais apresentaram variações bem comportadas e monotônicas em função da força aplicada que permitem sua correlação com a força aplicada.

O processo de calibração consiste na verdade em obter uma relação entre as forças aplicadas ao defletir o *cantilever*, F_{Tip} , e os sinais do TF, A_0 e Φ , ou seja, obter uma função $F(A_0, \Phi)$. Com isso seria possível quantificar as forças aplicadas durante experimentos de manipulação *in situ* exclusivamente a partir dos sinais do TF.

Após a realização de vários experimentos *in situ* de aplicação de forças vimos que as variações da amplitude e da fase estão ligadas entre si, como mostrado na figura 5.1. Este gráfico relaciona os valores de A_0 e de Φ para diferentes valores de força obtidos em experimentos rea-

lizados com um mesmo sensor em um período de duas semanas. A curva mostrada corresponde a um ajuste polinomial aos dados do experimento de calibração apenas, não incluindo os pontos dos outros experimentos. Vemos claramente que há uma relação bem definida entre A_0 e Φ , de modo que não precisamos considerar ambos na calibração do sensor. Além disso, neste gráfico vemos que esta relação entre A_0 e Φ é válida para valores menores de força, de algumas dezenas de nN , desviando-se apenas para valores mais altos, da ordem de $300 nN$.

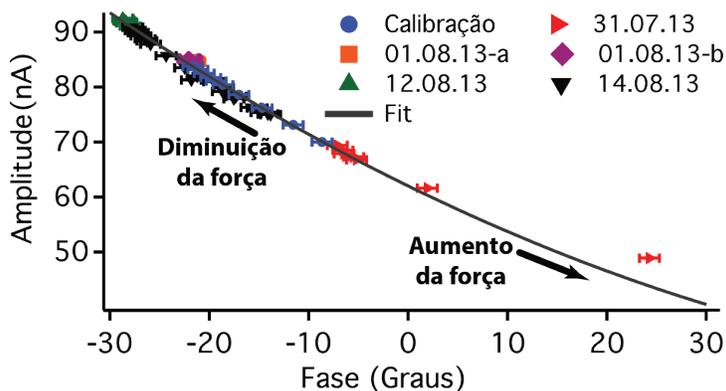


Figura 5.1: Gráfico das amplitudes de ressonância A_0 e da fase mínima Φ obtidos em diferentes experimentos realizados com o mesmo TF em um período de semanas. A curva contínua corresponde a um ajuste polinomial aos pontos do experimento de calibração.

Como as medidas em corrente (A_0) são mais precisas que a dos ângulos da fase, optamos por utilizar este sinal na construção da curva de calibração. Na figura 5.2 é mostrado o resultado da calibração do sensor utilizado nas medidas apresentadas. A partir deste ponto faremos considerações sobre este sensor específico, as medidas realizadas com outros sensores serão devidamente especificadas de modo a deixar claro quando a utilização de cada um. Isto é de grande importância, uma vez que cada sensor possui um comportamento específico, exigindo dessa forma que o processo de calibração seja repetido cada sensor a ser utilizado. Para tal o *cantilever* utilizado na calibração é sempre mantido no manipulador, juntamente com a amostra a ser estudada, permitindo que todo o processo seja feito em um único experimento *in situ*.

O gráfico da figura 5.2a temos a força aplicada pela ponta de prova em função dos máximos de amplitude medidos na ressonância. É importante ressaltar aqui que estes valores de força não levam em conta a separação das componentes normais e de cisalhamento, sendo, portanto, equivalente a força total (\vec{F}_{Tip} , figura 4.3c). A curva foi dividida em duas regiões diferentes (regiões I e II) devido a mudança abrupta de sua inclinação em $\approx 40 nN$. Nós atribuímos essa alteração no comportamento do sensor à ativação de novos mecanismos de deformação, possivelmente na ponta de prova e em sua cola de fixação. Com relação às pontas, é de nosso

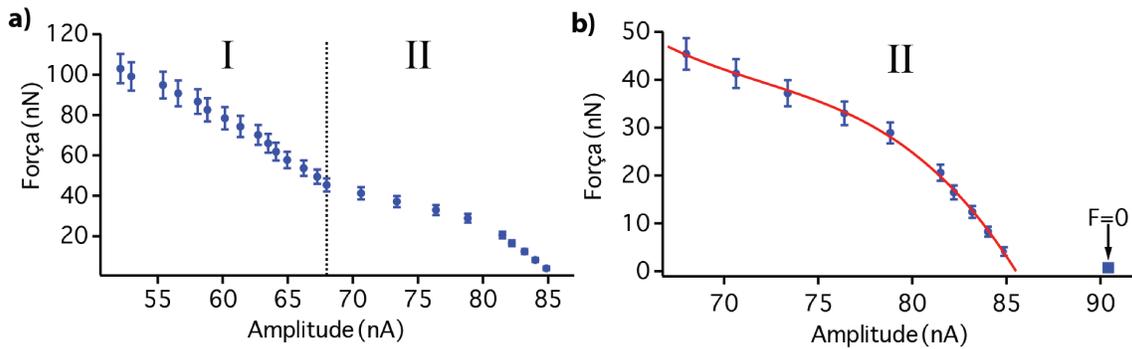


Figura 5.2: Gráfico das amplitudes de ressonância A_0 e da fase mínima P obtidos em diferentes experimentos realizados com o mesmo TF em um período de semanas. A curva corresponde a um ajuste polinomial aos pontos do experimento de calibração (b). O ponto quadrado corresponde a situação de $F = 0$, ou seja, o TF oscila livremente.

conhecimento que elas são consideravelmente flexíveis, curvando-se com facilidade ao serem pressionadas durante experimentos de nanomanipulação *in situ* [30]. Na figura 5.3 fornecemos um exemplo disso, onde pode-se ver claramente o caráter dúctil das pontas.

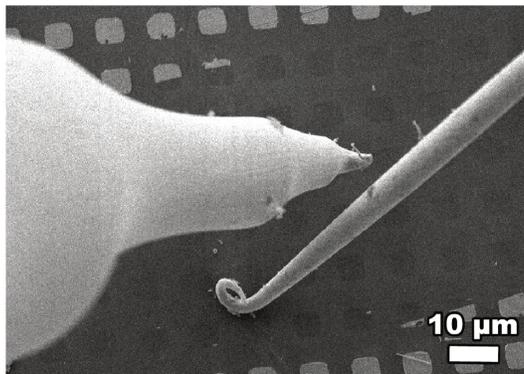


Figura 5.3: Exemplo de como as pontas de prova são flexíveis e curvam-se durante os experimentos de nanomanipulação *in situ*.

Neste exemplo vemos claramente a diferença entre as propriedades mecânicas quando as dimensões do sistema são reduzidas, o que chamamos de efeitos de tamanho. As pontas de prova são feitas de tungstênio, material reconhecido por sua alta resistência à deformações na escala macroscópica, porém ao atingir dimensões micro e nanométricas passa a ser facilmente deformado. Há vários trabalhos que exploram as diferenças das propriedades mecânicas de cilindros metálicos quando estes atingem a escala nano, reportando que características como limite de escoamento (*yield strength*) e limite de resistência à tração (*tensile strength*) são dependentes de diversos fatores geométricos, como, por exemplo, a relação entre os tamanhos de grão e da

amostra [16, 93–101]. No apêndice D fornecemos uma introdução a teoria clássica de deformação de sólidos onde conceitos básicos envolvendo defeitos estruturais e suas influências sobre as propriedades mecânicas são discutidos.

Estudos sobre os efeitos de tamanho em cilindros monocristalinos de tungstênio mostraram que para cilindros orientados na direção [001] com diâmetro entre 200 e 900 nm a tensão de escoamento (*flow stress*) tem seu valor aumentado de $\approx 1200 MPa$ para $\approx 1800 MPa$ (figura 5.4a) [16]. Efeitos de tamanho também são observados nas curvas de tensão-deformação para nanopilares, embora a variação seja menos pronunciada (figura 5.4b). Modelando as pontas de prova como cilindros com diâmetro em torno de 100 nm , e utilizando a tensão de 2000 MPa , teremos que deformações plásticas ocorrerão para forças da ordem de 63 μN .

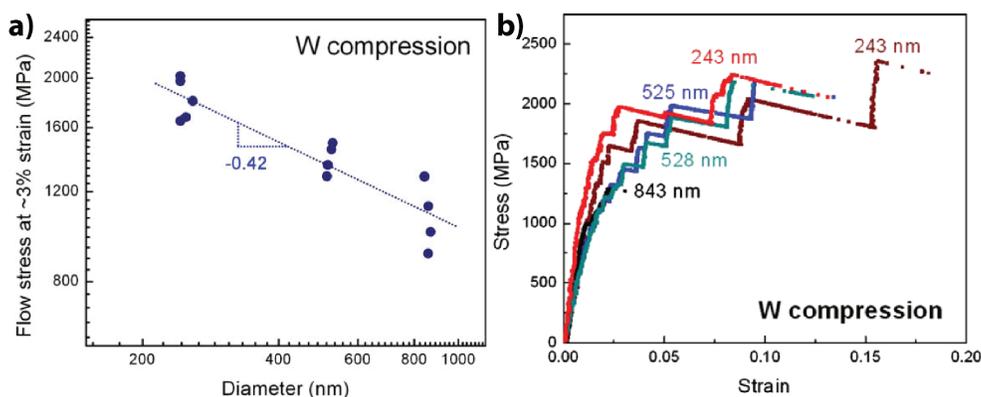


Figura 5.4: Tensão de escoamento (a) e curvas de tensão-deformação (b) para nanopilares monocristalinos de tungstênio. Os números sobre as curvas indicam o diâmetro dos pilares para cada curva medida [16]. Os degraus observados na figura 5.4b tem origem na propagação de discordâncias que resultam na extinção de defeitos plásticos e fazem com que deformações lineares ocorram, gerando assim os degraus observados.

A fim de avaliar se a mudança do sinal do TF é causada pelo fato da ponta de prova ser muito fina, fizemos experimentos *in situ* de deformação de *cantilevers* no qual o fio de W de 75 μm de diâmetro acoplado aos braços do diapasão não foi corroído. Curvas de força semelhantes as da figura 5.2 foram adquiridas e vimos que ocorreram mudanças no intervalo de forças 40-80 nN , o que exclui com isso a deformação da ponta como causa possível da alteração do comportamento do TF. Na tabela 5.1 a seguir estão os valores das forças e das amplitudes de corrente medidas para quatro TF's diferentes na região onde ocorreram as mudanças de derivada da curva. As medidas de TF-1 e de TF-2 são para os diapasões que possuem pontas de prova corroídas eletroquimicamente, enquanto TF-3 e TF-4 possuem apenas os fios de tungstênio com suas dimensões originais (75 μm de diâmetro) acoplados aos braços do diapasão.

Tabela 5.1: Valores das forças e das amplitudes de corrente medidas na transição da resposta do sinal do TF para quatro diapasões diferentes. Os dois primeiros, TF-1 e TF-2, possuem pontas de provas finas, já os outros dois diapasões, TF-3 e TF-4, tem apenas o fio acoplado a seus braços.

	Estado do Fio	Força (nN)	Amplitude (nA)
TF-1	Corroído	45 ± 3	67.81 ± 0.05
TF-2	Corroído	62 ± 4	34.82 ± 0.05
TF-3	Não Corroído	51 ± 4	50.99 ± 0.05
TF-4	Não Corroído	74 ± 4	57.68 ± 0.05

Como detalhamos anteriormente, as consequências de acoplar a ponta de prova em ângulo com os braços do diapasão, e de mantê-lo desbalanceado, não foram completamente analisadas, de modo que há a possibilidade de que nesse intervalo de força novos modos vibracionais sejam excitados, alterando o comportamento do diapasão. Além disso, as influências das colas de fixação também não foram estudadas, e devem ser consideradas para experimentos futuros.

Voltando à figura 5.2, temos o comportamento do TF antes da transição (região II), ilustrado na figura 5.2b, onde foi acrescentado o ponto para o qual o diapasão oscila livremente ($F = 0$). É evidente que este ponto específico não segue a tendência dada pelos outros. Com este diapasão não realizamos medidas no intervalo de forças entre a oscilação livre ($F = 0$) e o primeiro ponto de aquisição, $(4.1 \pm 0.9) nN$, de modo a não termos informações sobre os sinais do TF nesta parte da curva.

Utilizando um outro sensor, diferente do aplicado nas medidas da figura 5.2, realizamos outro experimento de deformação *in situ* de *cantilevers* no qual foram feitas medidas para valores de força abaixo de $4 nN$. Esses resultados estão apresentados na figura 5.5a e, assim como no gráfico da figura 5.2a, estão divididos em duas regiões agora denominadas região II e III. A região II corresponde ao mesmo intervalo de forças da anterior, definida na figura 5.2a, enquanto que esta nova região III é para valores de força entre $4 nN$ e a oscilação livre do TF ($F = 0$).

Como vemos, o TF é sensível mesmo para medidas de força da ordem de $0.9 nN$, apresentado uma variação suave na amplitude da corrente. Este valor é de fato o limite inferior de medidas de força com este sensor, correspondendo à deflexão de um único passo do picomotor. Para valores menores de força seria necessário substituir o *cantilever* por outro de menor constante elástica. Porém, as medidas de forças nessa região possui complicações que vão além da substituição da alavanca utilizada como padrão e cuja compreensão requer uma análise do regime de contato entre a ponta de prova e o *cantilever*.

Na figura 5.5b é mostrado um esquema da situação física equivalente ao experimento realizado. Trata-se então de um TF que deflete o *cantilever*, contudo, temos que durante essa deflexão

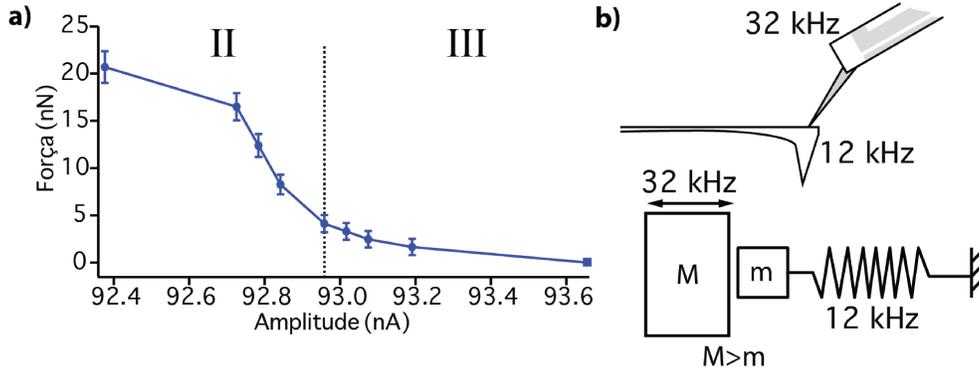


Figura 5.5: Curva de força pela amplitude da corrente medida em um intervalo de 0.9-20 nN (a). Esquema do contato entre TF e *cantilever* e sua representação em um sistema massa mola, onde a massa corresponde à ponta de prova, a mola ao *cantilever* e a força de excitação o TF (b).

o TF está oscilando a uma frequência da ordem de 32 kHz . O *cantilever*, por sua vez, também corresponde a um oscilador harmônico, com frequência de ressonância medida de $\approx 12 kHz$. Um modo alternativo de retratar essa montagem é substituindo-a por um sistema massa-mola, onde o *cantilever* corresponde à mola, a ponta de prova à massa e o TF à força de excitação desse sistema. Temos então que, embora a frequência de ressonância do sistema seja 12 kHz , ele é excitado a 32 kHz e com isso precisamos avaliar se o *cantilever*, ou a mola no caso, será capaz de responder à esse estímulo externo de modo a manter o contato entre ponta e alavanca.

Para esta análise precisamos de alguns parâmetros experimentais relevantes, como a amplitude de oscilação dos braços do diapasão, a_0 . Note que neste caso não estamos considerando a amplitude da corrente na ressonância do TF, A_0 . O valor de a_0 pode ser determinado utilizando a metodologia descrita na seção 3.1.4 do capítulo 3 e corresponde a $(21 \pm 1) nm$ para a excitação do TF utilizada de 4 mV . No entanto, este valor é praticamente idêntico ao valor do deslocamento do *cantilever* (Δx_c) para forças da ordem de 1 nN , de onde temos que $a_0 \approx \Delta x_c$.

O contato entre o *cantilever* e a ponta é mantido desde que a alavanca acompanhe as oscilações do TF. Em termos de dinâmica, isto significa que as amplitudes de aceleração máxima (Λ) das duas partes sejam comparáveis. Da teoria dos osciladores harmônicos simples, temos que Λ é dado por $a\omega^2$, sendo a a amplitude de oscilação e ω a frequência em radianos ($\omega = 2\pi f$). Assim, para a o TF temos que $\Lambda_{TF} = a_0\omega_{TF}^2$ e para o *cantilever* $\Lambda_c = \Delta x_c\omega_c^2$. Considerandos os valores do parágrafo anterior, obtemos $\Lambda_{TF} = (846 \pm 5) m/s^2$ e $\Lambda_c = (121 \pm 5) m/s^2$. Segue então que $\Lambda_c < \Lambda_{TF}$, o que implica que o *cantilever* não é capaz de acompanhar as oscilações do TF. Isto resulta que o contato entre ambos é apenas intermitente, de modo que o TF é fracamente perturbado, refletindo em seu sinal que apresenta pequenas variações. Em situações nas quais

$\Delta x_c > a_0$ (região I e II) a oscilação do TF são continuamente perturbadas e portanto as variações em seus sinais são facilmente detectáveis.

Outra questão a ser tratada com relação as medidas feitas na região III está nos erros relativos de forças que são consideráveis, acima de 20%. Estes erros estão associados, como vimos, a determinação experimental da constante elástica do *cantilever* e ao deslocamento. A determinação da constante elástica e as suas dificuldades foram tratadas anteriormente na seção 4.2 do capítulo 4. O sistema de deslocamento utilizado para defletir o *cantilever* baseou-se nos picomotores, para o qual o limite mínimo de força medida é de 0.9 *nN*, correspondendo ao deslocamento de um passo. Para que forças menores sejam medidas com precisão é necessário utilizar outro sistema de deslocamento, mais fino e com menor erro. Uma opção seria então utilizar o sistema de movimentação fina do manomanipulador, baseado em elementos piezoelétricos.

A fim de contornar tal limitação e permitir que o sensor seja calibrado e possa ser aplicado adequadamente mesmo na região III é necessário também diminuir os valores de a_0 . A medida mais imediata seria diminuir a excitação do TF, utilizando tensões abaixo dos 4 *mV* aplicados nos experimentos. Outro modo de diminuir as amplitudes de vibração dos braços seria aumentar o amortecimento da vibração, alterando o *design* do sensor, aproximando-o dos sensores tipo q-Plus, no qual o braço livre do diapasão é acoplado a um substrato massivo para impedi-lo de oscilar. Além disso, podemos também alterar o sensor de outra forma a deixá-lo mais rígido, como por exemplo diminuindo o comprimento de seus braços, ou mesmo utilizar modos de vibração mais altos.

Tendo em vista que nossa compreensão sobre a transição entre as regiões I e II é ainda insuficiente, e que para a exploração da região III alterações significativas no sensor e na eletrônica de excitação seriam necessárias, optamos por trabalhar com o sensor na região II, de 5-40 *nN*. Como vimos então, na figura 5.2b temos representada esta região de interesse para o sensor utilizado em outros experimentos *in situ*. A curva contínua corresponde ao ajuste de um polinômio de terceiro grau feito aos pontos, equivalendo à relação $F(A_0)$ que procuramos para relacionar os sinais do TF com as forças aplicadas. Gostaríamos de enfatizar aqui que uma vez obtida esta relação, a quantificação da força torna-se completamente independente das imagens de microscopia. Esta característica representa um ganho significativo em resolução, e também simplifica consideravelmente a execução do experimento, reduzindo a dose de radiação sobre a amostra, deposição de carbono amorfo induzida pelo feixe de elétrons, etc.

Outro aspecto que devemos analisar é a resposta do sensor não apenas à compressão, como nos experimentos de deflexão de *cantilevers*, mas também à tensão. Por argumentos de simetria esperamos que ambas as situações sejam idênticas do ponto de vista de variação do sinal do TF.

Tabela 5.2: Valores das forças e das amplitudes de corrente medidas no experimento de tensão e de compressão para quatro valores distintos de força.

Força ($\pm 1 \text{ nN}$)	Amplitude ($\pm 1 \text{ nA}$)	
	Tensão	Compressão
6	19.5	19.4
10	19.2	19.2
12	19.0	19.2
15	18.8	18.9

No entanto, como nas aplicações futuras do sensor este será usado para tensionar amostras, e temos que sua calibração é feita para compressão, consideramos imperativo a verificação experimental de que as respostas são simétricas. Desse modo realizamos o experimento ilustrado na figura 5.6. Como vemos neste esquema, a ponta de prova é fixada ao *cantilever* através de cola epóxi condutora e com isso é possível tanto fazer medidas de tensão (figura 5.6b) quanto de compressão (figura 5.6d). Em uma tentativa de verificar a reprodutibilidade do sensor mais rigorosamente, as medidas foram feitas alternadamente, como indicado no esquema, de modo a retornamos sempre ao ponto de equilíbrio.

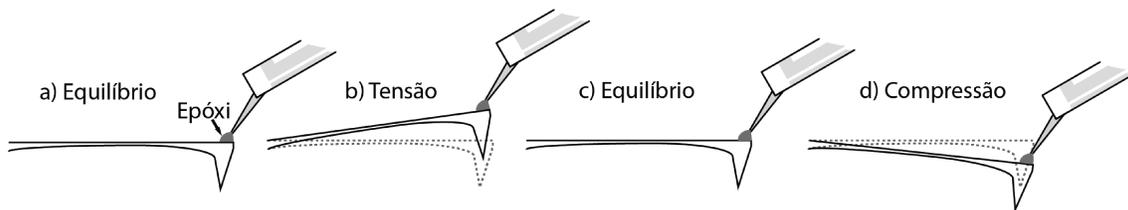


Figura 5.6: Esquema do experimento realizado para o estudo da resposta do TF à tensão e à compressão.

A montagem do experimento para a realização destas medidas mostrou-se muito complexa, uma vez que a fixação da ponta de prova ao *cantilever* é feita sob um microscópio óptico e, ao instalar o manipulador no SEM o sistema geralmente se desprendia, ocasionando até mesmo quebra da alavanca. Assim essa medida exclusivamente foi feita *ex situ*, *i.e.* fora do SEM, utilizando um microscópio óptico. Toda a eletrônica de excitação, aquisição e de controle foi mantida, de modo que a única diferença entre essas medidas e as realizadas *in situ* é de fato o ambiente. Na tabela 5.2 apresentamos as medidas de corrente para diferentes valores de força em ambas as situações e, embora as condições experimentais não fossem as mais adequadas, o comportamento do TF foi simétrico como esperávamos.

Uma vez feitas essas considerações, terminamos a discussão a respeito da calibração e da

caracterização do sensor. Discutiremos a seguir a sua aplicação em experimentos de deformação de *bundles* de CNT *in situ* no SEM.

5.2 Aplicação

Nesta seção trataremos da aplicação do sensor na quantificação das forças em experimentos de manipulação de nano-objetos individuais. Na seção anterior vimos que é de nosso interesse manter o sensor operando nas faixas de forças entre 5-40 nN , o que o torna adequado para estudos com nanotubos de carbono. Como visto anteriormente, através de experimentos utilizando apenas *cantilevers* de AFM forças dessa ordem foram medidas no estudo de atrito entre MW-CNT [5,6]. Encontramos assim, um sistema adequado para a aplicação de nosso sensor, de modo que descreveremos a seguir o experimento *in situ* da manipulação de feixes de MW-CNT.

5.2.1 Manipulação *In Situ* de Nanotubos de Carbono

Os nanotubos utilizados foram feitos pelo método de descarga em arco (20 V e 80 A) em uma atmosfera de hélio (500 $mbar$) [102] e em geral, eles possuem comprimento da ordem de alguns micrometros (3-5 μm). Para que sejam manipulados é necessário antes acoplá-los à ponta de prova, correspondendo assim ao primeiro passo do experimento, isso é feito por meio da deposição de carbono amorfo induzida pelo feixe de elétrons (EBID - *Electron Beam Induced Deposition*) [7, 36, 103].

Inicialmente aproximamos a ponta de prova de um *bundle* (feixe) de CNT. A fim de facilitar a realização dos experimentos, procuramos selecionar os *bundles* que estejam mais protusos com relação a superfície da amostra. Conforme a distância entre ambos diminui, forças de van der Waals tornam-se mais intensas, até o ponto do CNT se curvar e grudar na ponta de prova, em um processo semelhante ao de *jump-into-contact* da microscopia de força atômica. Comparando os sinais do TF antes e logo após o contato, quantificamos a força sentida pelo diapasão devido ao acoplamento do *bundle* de nanotubos e obtivemos um valor de $(50 \pm 3) nN$. Esta força não poderia, a princípio, ser associada a mudança de massa efetiva do diapasão uma vez que esta seria muito maior, tendo em vista que o substrato dos CNT's está afixado na base do próprio manipulador.

Uma vez que o contato é estabelecido, aumentamos a magnificação e focamos o feixe de elétrons nesta região, com isso estimulamos a deposição de carbono amorfo induzida pelo feixe (EBID - *Electron Beam Induced Deposition*) [7, 36, 103]. Isto é feito com o intuito de reforçar

o contato entre o nanotubo e a ponta de prova. Na realidade, constatamos através de experimentos que a resistência mecânica da ligação com carbono amorfo é superior à necessária para o rompimento de um feixe, como pode ser visto na sequência de imagens da figura 5.7.

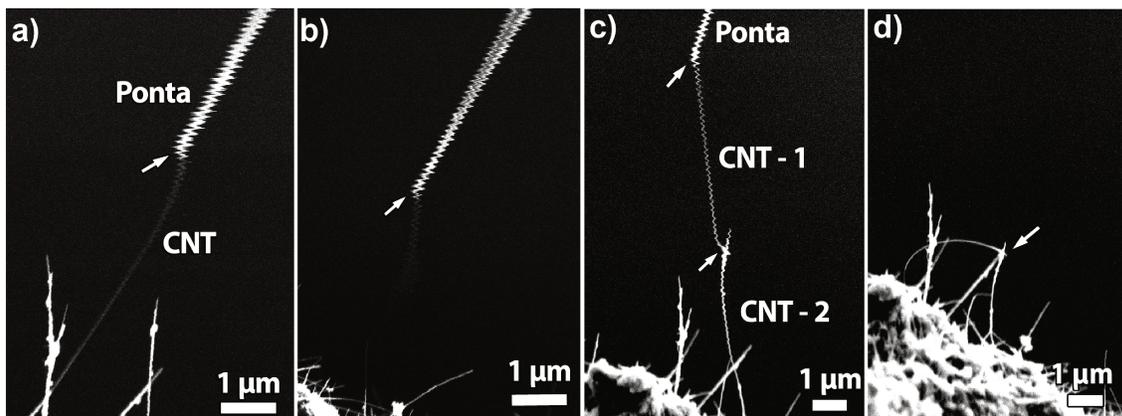


Figura 5.7: (a) Experimento de manipulação de feixes de CNT's *in situ* em um SEM no qual temos inicialmente uma contaminação de carbono amorfo (seta) fixando o feixe na ponta. (b) Ao tensionar o sistema temos que o *bundle* se rompe e a contaminação permanece ligando o CNT à ponta. (c) Outro experimento no qual são feitas duas contaminações de carbono amorfo (setas) e novamente o sistema é tensionado. (d) Neste caso o *bundle* se rompeu na região entre as contaminações.

Na imagem da figura 5.7a temos um feixe de CNT acoplado à ponta de prova por meio de uma contaminação de carbono amorfo (indicado pela seta). Este sistema é tensionado até a consequente ruptura do feixe. A figura 5.7b, exibe o sistema após o rompimento, e como fica evidente, a contaminação foi mais resistente, mantendo o feixe preso à ponta de prova. A figura 5.7c mostra agora um arranjo com duas contaminações em série, uma ligando a ponta ao *bundle* de CNT-1, e a outra ligando o *bundle* CNT-1 ao de CNT-2 (indicado pelas setas). Novamente observamos o rompimento do *bundle* anterior à quebra da contaminação, onde a seta indica a contaminação entre os feixes (figura 5.7).

Como o contato entre os feixes e a ponta são estabelecidos desse modo, não há um controle fino que permita selecionar a forma ou o ponto onde ele ocorrerá. Por outro lado, trata-se de um mecanismo simples através do qual obtemos um contato resistente entre a ponta e o feixe de nanotubos. Uma vez realizado este passo, iniciamos então a alongação dos *bundles* de nanotubos e a aquisição das curvas do TF para cada nova configuração do sistema. Uma vez que temos a relação entre a força e a corrente do TF na ressonância (dada pela curva de calibração), podemos quantificar as forças aplicadas ao longo da medida.

Vários experimentos como esse foram realizados, no entanto, na maior parte deles, as forças

encontravam-se na região III da curva de calibração e como o sensor utilizado não foi caracterizado neste regime, a quantificação da força não foi possível. No entanto, a seguir mostramos uma sequência de imagens de um experimento no qual as forças medidas estão no intervalo adequado com a calibração do sensor (figura 5.8a-5.8d).

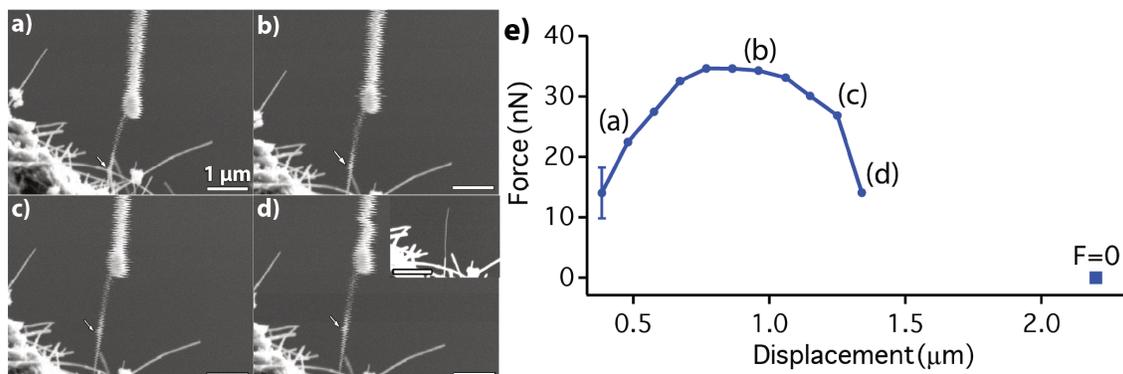


Figura 5.8: Sequência de manipulação de um feixe de nanotubos de carbono (a-d) juntamente com a curva de força medida durante a manipulação (e). As letras no gráfico indicam as respectivas forças de cada imagem. O *bundle* de CNT após o experimento é exibido no *inset*, onde podemos ver claramente que houve um afinamento decorrente da extração de alguns tubos que permaneceram acoplados à ponta. As barras de escala correspondem a 1 μm . As setas são referências para visualizar a movimentação do nanotubos.

Neste caso a posição da ponta foi mantida fixa, enquanto os nanotubos foram afastados em passos de $(96 \pm 20) \text{ nm}$. As forças medidas estão no intervalo de 14-35 nN conforme indicado no gráfico da figura 5.8e, onde elas são dadas em função do deslocamento dos CNT's. As forças correspondentes a cada imagem mostrada estão indicadas no gráfico pelas respectivas letras da figura, e mostramos que ao fim das medida o *bundle* tornou-se mais fino, indicando que alguns nanotubos foram arrancados, porém, devido a limitações técnicas (resolução do microscópio) não foi possível determinar quantos nanotubos exatamente foram extraídos.

Nós observamos que, conforme os nanotubos começam a ser esticados, há um aumento na força medida até o ponto em que ocorre uma saturação em torno de $\approx 35 \text{ nN}$, permanecendo neste estado por aproximadamente 300 nm , decaindo em seguida até a ruptura do feixe. As medidas das forças possuem um erro da ordem de 3-4 nN , porém a dispersão dos pontos na curva de força sugerem que este valor de algum modo está superestimado.

Na realidade, a distribuição dos pontos na curva 5.8e não é a esperada para erros dessa ordem. Trata-se de um problema mais relacionado com a exatidão (*accuracy*) da medida do que com a sua precisão, sendo a principal fonte de erro ($\approx 7\%$) a determinação da constante elástica do *cantilever* usado para definir a curva de calibração. Por exemplo, a redução desse erro de 7%

para algo em torno de 5% representaria uma diminuição de 33% no erro final da força.

Além disso, nossa curva de calibração consiste no ajuste de um polinômio de terceiro grau, sem se basear em um modelo físico que descreva o problema. Análises computacionais e modelos que relacionam as forças aplicadas ao comportamento do TF contribuiriam significativamente para uma melhora na sensibilidade do sensor. Com o auxílio dessas ferramentas, acreditamos que o erro final da força seja reduzido para valores da ordem de $1-2 nN$.

A intensidade da força medida na ordem de algumas dezenas de nN está de muito bom acordo com os valores publicados por outros trabalhos [5, 7, 104, 105]. Além disso, o comportamento observado das forças também é similar ao previsto em um estudo de cisalhamento de MW-CNT, no qual a saturação da força é prevista, sendo dependente do comprimento de superposição dos nanotubos [5]. Na seção a seguir analisaremos com mais detalhes este modelo proposto.

5.2.2 Propriedades Mecânicas de Materiais Compósitos

Para realizar a interpretação do comportamento das forças medidas em nosso experimento utilizamos um modelo de estudos de materiais compósitos (*composites*) à base de carbono [5]. Esses materiais são comumente encontrados em sistemas biológicos e apresentam propriedades mecânicas distintas, como aumentos de *stiffness* e de *toughness* da ordem de 3000 vezes, como o observado em conchas de ostras *Haliotis rufescens* [106].

O interesse no estudo desse tipo de materiais ganha novas dimensões quando consideramos que a aplicação de maior sucesso de nanotubos de carbono está na exploração de suas propriedades mecânicas por meio de materiais nanocompósitos [107–110]. No entanto, a forma como os nanotubos contribuem para a melhora das propriedades mecânicas desses materiais não é totalmente compreendida, tratando-se assim de uma área ainda bastante inexplorada.

O modelo proposto por Wei *et al.* foi desenvolvido para a análise de materiais de arquitetura hierárquica, como por exemplo a concha da ostra citada anteriormente. Este conceito de arquitetura hierárquica é mais facilmente compreendido ao observar a figura 5.9, onde mostramos sua estrutura em diferentes escalas. Nela vemos que a organização de seus componentes se repete, pequenas placas são empilhadas de modo a formar placas maiores, e estas seguem, por sua vez, a mesma configuração. Este estudo é então aplicado em um teste de cisalhamento de *bundles* MW-CNT, como veremos após a descrição do modelo.

A análise do modelo é feita sobre uma célula 2D mostrada na figura 5.10. Duas placas são conectadas pela matriz com um comprimento de superposição L_s , a largura da placa é dada por $2b_s$ e h_s a espessura da matriz. A placa inferior tem sua extremidade esquerda fixada, e uma

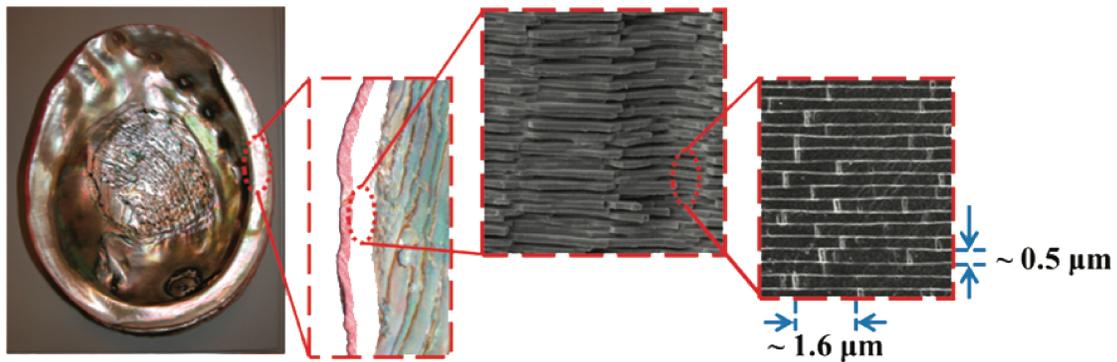


Figura 5.9: Estrutura da concha de ostras *Haliotis rufescens* que exemplificam o conceito de materiais de arquitetura hierárquica. Vemos que a concha é formada por uma configuração que se repete em diferentes escalas (organização das placas), configurando assim o tipo de arquitetura citada [5].

tensão σ_0 é aplicada na extremidade direita da placa superior, as duas extremidades restantes estão livres para se movimentarem. Esta célula busca então simular o mecanismo de transferência de carga por cisalhamento entre duas placas na região de superposição entre elas. Dividiremos o desenvolvimento do modelo em duas partes, a primeira no regime elástico, e a segunda no regime plástico.

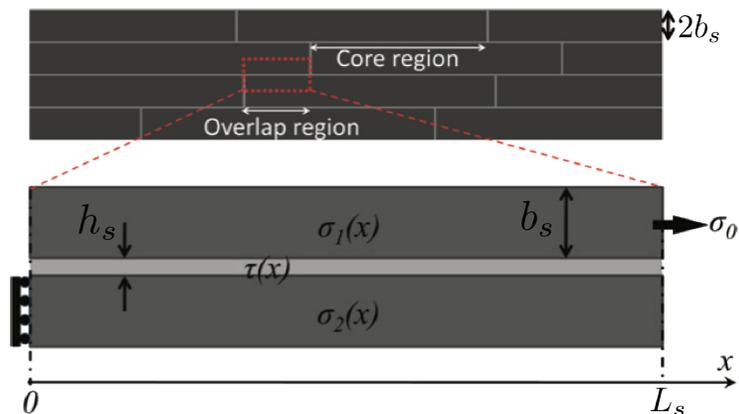


Figura 5.10: Esquema da célula 2D utilizada no desenvolvimento do modelo. Ela é composta por duas placas, e por uma matriz entre ambas e busca simular o mecanismo de transferência de carga entre as placas por meio de cisalhamento [5].

5.2.2.1 Regime Elástico

Considerando o módulo elástico da placa como E_s , o módulo de cisalhamento da matriz G_m , o limite máximo de resistência à tração da placa (*tensile strength*), σ_f , e o limite de máximo de resistência à cisalhamento (*shear strength*), τ_f , podemos obter a resposta mecânica da célula 2D no regime elástico. O equilíbrio de forças na célula requer:

$$\tau(x) = b_s \frac{d\sigma_1(x)}{dx} = -b_s \frac{d\sigma_2}{dx}, \quad (5.1)$$

onde $\tau_s(x)$ corresponde a tensão de cisalhamento na matriz ao longo da região de superposição, σ_1 e σ_2 são as tensões axiais nas placas superior e inferior, respectivamente.

A matriz possui um comportamento predominantemente cisalhante, ou seja, podemos escrever $\tau_s(x)$ em função do módulo de cisalhamento G_m e dos deslocamentos das placas superior e inferior, $u_1(x)$ e $u_2(x)$, respectivamente.

$$\tau_s(x) = G_m \left[\frac{u_1(x) - u_2(x)}{h_s} \right] \quad (5.2)$$

Quando as placas deformam elasticamente, o gradiente da tensão de cisalhamento é obtido derivando-se a equação 5.2 com relação a direção do cisalhamento, neste caso na direção do eixo x :

$$\frac{d\tau_s}{dx} = \frac{G_m}{h_s} \left(\frac{du_1}{dx} - \frac{du_2}{dx} \right) = \frac{G_m}{E_s h_s} (\sigma_1 - \sigma_2), \quad (5.3)$$

onde du_1/dx e du_2/dx são as definições das tensões axiais sobre as placas superior e inferior, respectivamente. Combinando as equações 5.1 e 5.3 ficamos com as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{d^2\sigma_1}{dx^2} = \frac{G_m}{E_s h_s b_s} (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (5.4)$$

$$\frac{d^2\sigma_2}{dx^2} = \frac{G_m}{E_s h_s b_s} (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (5.5)$$

com as seguintes condições de contorno: $\sigma_1(0) = 0$, $\sigma_1(L) = \sigma_0$, $\sigma_2(0) = \sigma_0$ e $\sigma_2(L) = 0$.

A solução das equações diferenciais com tais condições de contorno são:

$$\sigma_1(x) = \frac{\sigma_0}{\sinh\left(\frac{\lambda L_s}{2}\right)} \sinh\left(\frac{\lambda x}{2}\right) \cosh\left[\frac{\lambda(L_s - x)}{2}\right] \quad (5.6)$$

$$\sigma_2(x) = \sigma_1(L_s - x) = \frac{\sigma_0}{\sinh\left(\frac{\lambda L_s}{2}\right)} \cosh\left(\frac{\lambda x}{2}\right) \sinh\left[\frac{\lambda(L_s - x)}{2}\right], \quad (5.7)$$

onde $\lambda = [2G_m/E_s h_s b_s]^{1/2}$. Utilizando a equação 5.1, a tensão de cisalhamento pode ser expressa por:

$$\tau_s(x) = \frac{\sigma_0 b \lambda}{2 \sinh\left(\frac{\lambda L_s}{2}\right)} \cosh\left[\lambda\left(x - \frac{L_s}{2}\right)\right] \quad (5.8)$$

A figura 5.11 mostra a distribuição da tensão de cisalhamento na célula em função do comprimento de superposição. Temos então que τ_s é máxima em ambas as extremidades e decai exponencialmente em direção ao centro da célula. Com isso temos que para um valor de L_s muito grande, a célula torna-se mais rígida (superfície de contato entre as placas será maior), porém a eficiência da transferência de cisalhamento para a matriz cai, tendo em vista que a maior parte da região de superposição não carrega muita carga de cisalhamento.

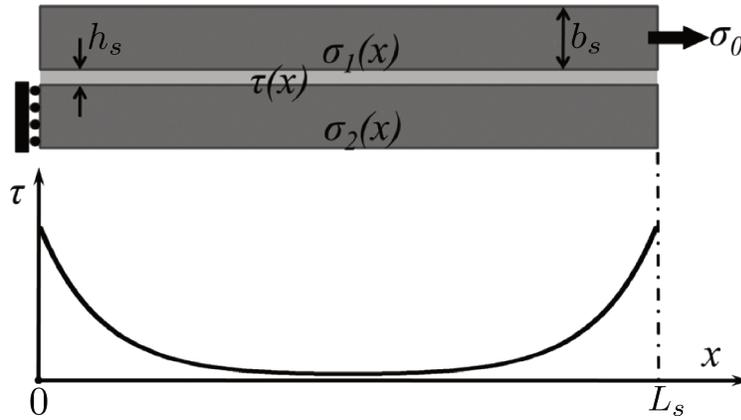


Figura 5.11: Distribuição da tensão de cisalhamento em função do comprimento de superposição na célula no regime elástico [5].

Temos com isso que o mecanismo de transferência de cisalhamento das placas para a matriz é a chave para a compreensão das propriedades mecânicas dos materiais compósitos. A análise dessa transferência é feita em termos da densidade de energia de deformação elástica, w_{el} , dada por [5]:

$$w_{el} = \frac{\tau_f^2}{G_m} \frac{h_s}{2b_s + h_s} \left\{ \tanh\left(\frac{\lambda L}{2}\right) \left[\frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\lambda L}{2}\right) + \frac{1}{\lambda L} \right] \right\}. \quad (5.9)$$

Maximizando a equação 5.9 em função de L_s encontramos o valor para o qual w_{el} será

máxima na célula, ou seja, situação em que a transferência de cisalhamento para a matriz é a maior. Denominamos então L^* este comprimento de superposição, e ele é dado por:

$$L^* \approx 2.318 \sqrt{\frac{E_s b_s h_s}{G_m}}. \quad (5.10)$$

Com a obtenção desse valor característico de superposição, L^* concluímos a análise no regime elástico de deformação. A seguir consideraremos o regime plástico de deformação da célula.

5.2.2.2 Regime Plástico

Neste regime consideramos que as placas ainda deformam elasticamente e apresentam comportamento quebradiço (*brittle*) para uma tensão σ_0 , enquanto a matriz possui um limite de escoamento para cisalhamento de τ_f e falha na deformação de γ_f . Assim, quando efeitos plásticos da matriz são levados em conta, a região elástica da célula diminui conforme a região plástica aumenta, até o limite no qual a falha ocorre.

Baseado nisso, a tensão de cisalhamento na célula é distribuída em três regiões, (i) elástica, (ii) plástica e (iii) falha. Estas regiões estão esquematizadas na figura 5.12. Com o aumento do deslizamento entre as placas, a região elástica, de tamanho L_1 , diminui com o aparecimento da região plástica, de tamanho L_2 , que tende a crescer juntamente com a deformação. No entanto, o aumento de L_2 leva à formação da região de falha, que passa então a limitar o tamanho da região plástica.

Neste regime, o equilíbrio de forças dado pela equação 5.1 é válido. Na zona de falha a tensão de cisalhamento vai à zero e a tensão de tração permanece constante. Na região plástica, a tensão de cisalhamento, τ_f , é constante e a tensão de tração varia linearmente de acordo com a relação $d\sigma_1/dx = \tau_f/b_s$ e $d\sigma_2/dx = -\tau_f/b_s$. Na fronteira entre a zona plástica e a elástica a tensão de tração é dada por $\sigma' = \tau_f L_2/b_s$, como podemos ver na figura 5.12. Introduzindo uma nova coordenada x' , o equilíbrio no intervalo $0 \leq x' \leq L_2$ fornece

$$\frac{du_1}{dx'} - \frac{du_2}{dx'} = \frac{2\sigma'}{E_s L_2} x' - \frac{\sigma_0}{E_s}. \quad (5.11)$$

Integrando a equação 5.11 e aplicando a condição de contorno de que em $x' = 0$ a deformação de cisalhamento $\gamma = \gamma_f$, temos que γ na região plástica é

$$\gamma(x') = \frac{\sigma'}{E_s h_s L_2} x'^2 - \frac{\sigma_0}{E_s h_s} x' + \gamma_f. \quad (5.12)$$

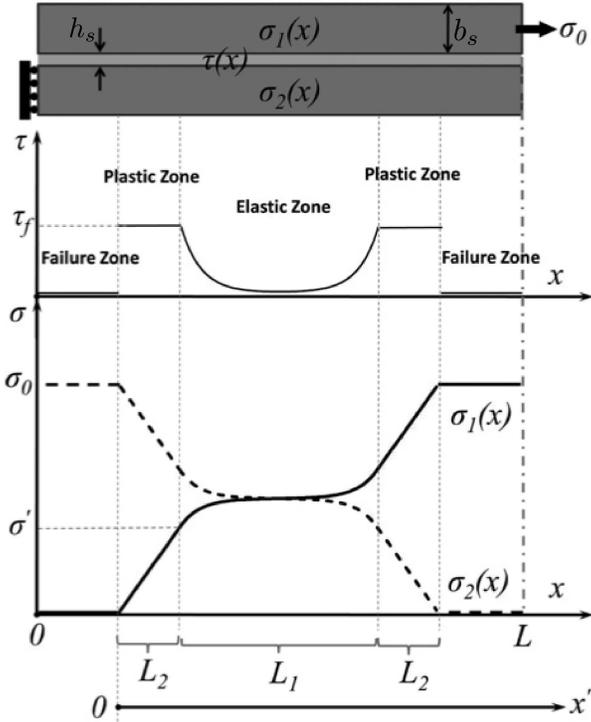


Figura 5.12: Distribuição da tensão de cisalhamento τ e da tensão de tração σ em função do comprimento de superposição na célula no regime plástico [5].

Aplicando a condição de contorno da outra extremidade, $\gamma = \tau_f/G_m$ em $x' = L_2$ na equação 5.12, obtemos a seguinte expressão para L_2 :

$$L_2 = \frac{E_s h_s (G_m \gamma_f - \tau_f)}{G_m (\sigma_0 - \sigma')} \quad (5.13)$$

Integrando a equação 5.1 nas regiões plástica e elástica, obtemos a tensão de tração total aplicada na placa superior, σ_0 ,

$$\sigma_0 = \frac{2\tau_f}{b_s} \left[L_2 + \frac{1}{\lambda} \tanh \left(\frac{\lambda L_1}{2} \right) \right] \quad (5.14)$$

Combinando agora as equações 5.13 e 5.14 podemos escrever L_2 como:

$$L_2 = \frac{1}{\lambda} \left[\sqrt{\frac{2(G_m \gamma_f - \tau_f)}{\tau_f} + \tanh^2 \left(\frac{\lambda L_1}{2} \right)} - \tanh \left(\frac{\lambda L_1}{2} \right) \right], \quad (5.15)$$

e substituindo esta expressão na equação 5.14, a tensão de tração passar a ser dada por:

$$\sigma_0 = \frac{2\tau_f}{b_s\lambda} \sqrt{\frac{2(G_m\gamma_f - \tau_f)}{\tau_f} + \tanh^2\left(\frac{\lambda L_1}{2}\right)}. \quad (5.16)$$

É importante mencionar que as equações 5.15 e 5.16 foram obtidas com as hipóteses de que as placas são resistentes o suficiente para não cederem à tensão σ_0 e de que o comprimento da superposição das placas é longo o bastante para que a falha ocorra antes da extinção da zona elástica. Podemos obter o limite superior da tensão de tração aplicada tomando o limite de $L_1 \rightarrow \infty$ na expressão 5.16:

$$\sigma_0^{max} = \sqrt{\frac{2E_s h_s (2G_m \gamma_f - \tau_f) \tau_f}{G_m b_s}} \quad (5.17)$$

Na situação em que a tensão de tração aplicada σ_0^{max} e o limite de resistência à tração da placa, σ_f (tensão para qual a falha na placa ocorre) se igualam, obtemos:

$$\sigma_f = \sigma_0^{max} = \sqrt{\frac{2E_s h_s (2G_m \gamma_f - \tau_f) \tau_f}{G_m b_s}} \quad (5.18)$$

$$\sigma_f = \frac{\tau_f}{b_s} \sqrt{\frac{2E_s h_s b_s (G_m \gamma_f - \tau_f)}{G_m \tau_f}}, \quad (5.19)$$

porém, da equação 5.1 temos que $\sigma = \tau x/b_s$, de modo que podemos reescrever a expressão acima em função de um comprimento característico L^{**} :

$$\sigma_f = \frac{\tau_f L^{**}}{b_s} \Rightarrow L^{**} = \frac{\sigma_f b_s}{\tau_f} = \sqrt{\frac{2E_s h_s b_s (G_m \gamma_f - \tau_f)}{G_m \tau_f}}. \quad (5.20)$$

Como este comprimento foi obtido na situação de $\sigma_f = \sigma_0^{max}$, quando o comprimento da superposição for igual a L^{**} , teremos que tanto as placas quanto a matriz falharão simultaneamente. De fato observando a expressão de L^{**} , vemos que ele depende tanto das propriedades mecânicas da placa, σ_f , quanto da matriz, τ_f .

Terminamos assim a discussão do regime plástico, a seguir abordaremos a aplicação do modelo para o estudo das propriedades mecânicas de novos materiais compósitos baseados em estruturas de carbono, mas especificamente em fios de MW-CNT.

5.2.2.3 Aplicação: Materiais Compósitos à Base de Carbono

O modelo descrito anteriormente pode ser aplicado no estudo de estruturas de arquitetura hierárquica baseados em nanotubos de carbono, como *bundles* de CNT conforme indicado na figura 5.13a. Em um primeiro estudo, o modelo é aplicado na célula equivalente do sistema, no caso dois *bundles* de nanotubos de carbono, e pode ser verificado experimentalmente por meio de medidas de cisalhamento entre feixes como exibido na figura 5.13b.

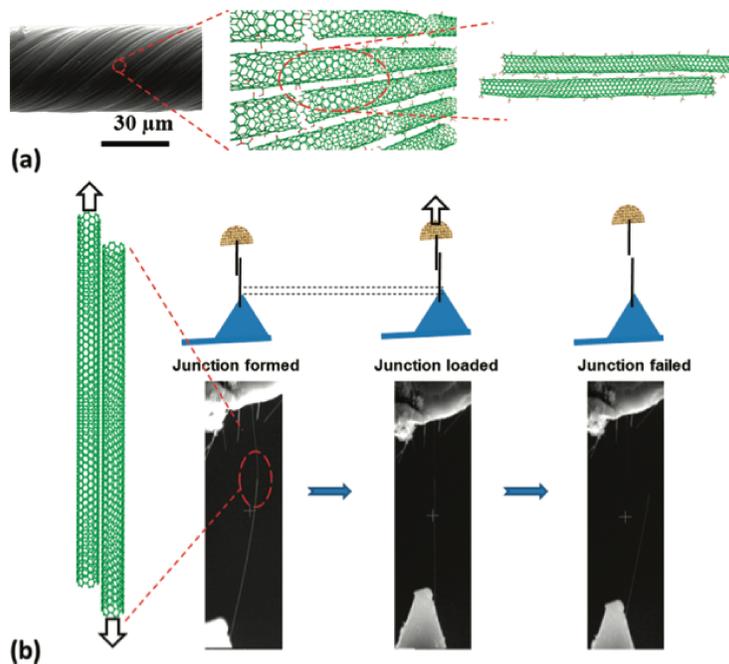


Figura 5.13: Esquema da estrutura hierárquica de fios (*yarns* de CNT (a) e experimento *in situ* de cisalhamento entre *bundles* de nanotubos que corresponderiam à célula de estudo para o modelo descrito anteriormente (b) [5].

Do ponto de vista experimental, no entanto, temos normalmente acesso às forças ao invés das tensões, tendo em vista que estas requerem informações não triviais de se obter, como área da seção transversal, por exemplo. Além disso, é interessante avaliar o comportamento da força em função de parâmetros que podem ser alterados ao longo do experimento, como o comprimento de superposição L_s . Considerando então a geometria cilíndrica dos tubos, algumas pequenas alterações devem ser feitas em nosso modelo, desenvolvido para uma estrutura de placas. Com isso, a expressão para o equilíbrio de forças na célula unitária, dada pela equação 5.1, é escrita como:

$$\tau(x) = \frac{\pi\varphi\delta}{W_{eff}} \frac{d\sigma_1}{dx} = -\frac{\pi\varphi\delta}{W_{eff}} \frac{d\sigma_2}{dx}, \quad (5.21)$$

onde temos que o parâmetro b_s foi substituído pelo diâmetro externo do nanotubo, φ , pelo espaçamento entre camadas do nanotubo, δ e pela largura do contato efetivo entre os tubos, W_{eff} .

A partir da expressão para a tensão de cisalhamento, $\tau_s(x)$ obtida na análise do regime elástico, equação 5.8, podemos obter a força de cisalhamento máxima, F_s , além da qual efeitos plásticos passam a ocorrer. Considerando então as alterações devido as mudanças de geometria, temos:

$$F_s(L_s) = \frac{2\tau_f\pi\varphi\delta}{\sqrt{\frac{2G_m}{E_s\delta}}} \tanh\left(\frac{\lambda L_s}{2}\right). \quad (5.22)$$

A função hiperbólica da equação 5.22 indica que a força de cisalhamento aumenta linearmente com o comprimento de superposição, L_s , até saturar.

Este modelo foi então aplicado, como mencionamos, no experimento esquematizado na figura 5.13b, que corresponde a variar o comprimento de superposição de dois *bundles* de CNT fixando um deles na extremidade de um *cantilever* de AFM enquanto o outro é mantido preso ao substrato. Como indica a figura, o substrato é então retraído, alterando consequentemente L_s , e a força é obtida pela deflexão do *cantilever*. Desta forma medidas de $F_s(L_s)$ são realizadas, e com isso podemos verificar a validade do modelo proposto.

A figura 5.14 mostra o gráfico que resume os resultados do experimento. Como podemos ver, os pontos estão bem dispersos na região do gráfico, encontrando-se entre duas curvas que correspondem ao modelo para dois valores distintos de τ_f . Esses valores de τ_f foram determinados através de simulações de dinâmica molecular que mostraram que esta tensão varia em função da direção de cisalhamento, obtendo assim um valor de $\approx 60 \text{ MPa}$ para a direção *armchair*, e de $\approx 30 \text{ MPa}$ para *zigzag*.

O modelo também fornece que o comprimento característico L^* para os CNT's é de $\approx 300 \text{ nm}$, lembrando que este é o comprimento de superposição que maximiza o acoplamento entre as placas, ou neste caso específico, os nanotubos. Esta situação equivale ao comprimento para o qual F_s atinge o seu valor máximo e, conforme o gráfico da figura 5.14 ele de fato está entre 300 e 400 *nm*, concordando bem com o modelo

Outro comprimento característico discutido pelo modelo, L^{**} , corresponde à situação no qual ocorre a falha tanto da matriz quanto das placas simultaneamente. No entanto, como visto anteriormente, a força atingirá um *plateau* conforme o comprimento de superposição aumenta, o

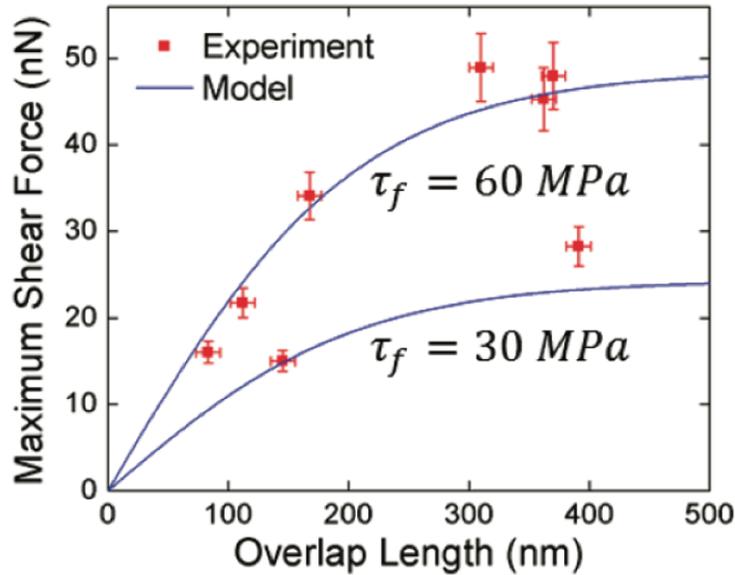


Figura 5.14: Medidas das forças F_s em função do comprimento de superposição L_s entre *bundles* de CNT. As curvas correspondem ao modelo discutido utilizando dois valores distintos de limite de escoamento de cisalhamento, τ_f , uma para cisalhamento na direção *armchair*, ≈ 60 MPa, e outro na direção *zigzag*, ≈ 30 MPa [5].

que leva as junções entre os nanotubos falharem antes que ocorra a quebra dos CNT's, implicando que $L^{**} \rightarrow \infty$. Tal comportamento é razoável, uma vez que sabemos que as forças para romper CNT's são da ordem de μN , sendo, portanto, significativamente maiores do que as medidas neste experimento.

Com isso concluímos a descrição do experimento, do modelo e dos resultados obtidos neste estudo de matérias compósitos na escala nano. Na seção a seguir compararemos então este resultado com o obtido em nosso experimento.

5.3 Comparação de Resultados

A semelhança entre este experimento [5] e o realizado por nós é notável em diversos pontos. Ambos estudaram o deslizamento entre *bundles* de CNT conforme sua superposição era variada, e obtiveram valores no mesmo intervalo de força, da ordem de algumas dezenas de nN . Além disso, o comportamento da força medida é bastante parecido em cada medida, mesmo com as diferenças de metodologia na obtenção das forças. Com base então na análise feita na seção anterior, discutiremos nossa medida.

Primeiramente é importante notar que há uma diferença na apresentação dos dados, enquanto

o modelo proposto relaciona F_s com o comprimento de superposição, L_s , nós relacionamos a força com o deslocamento realizado. Esta diferença é facilmente notada ao comparar os pontos de força nula em cada gráfico, o que no caso do nosso resultado corresponde ao ponto de maior deslocamento, enquanto no resultado obtido por Wei *et al.* tal condição é dada para $L_s = 0$. A fim de facilitar a comparação, mostramos na figura 5.15 a seguir ambos os resultados, porém invertemos o eixo das abscissas de nosso gráfico de modo a reorientá-lo.

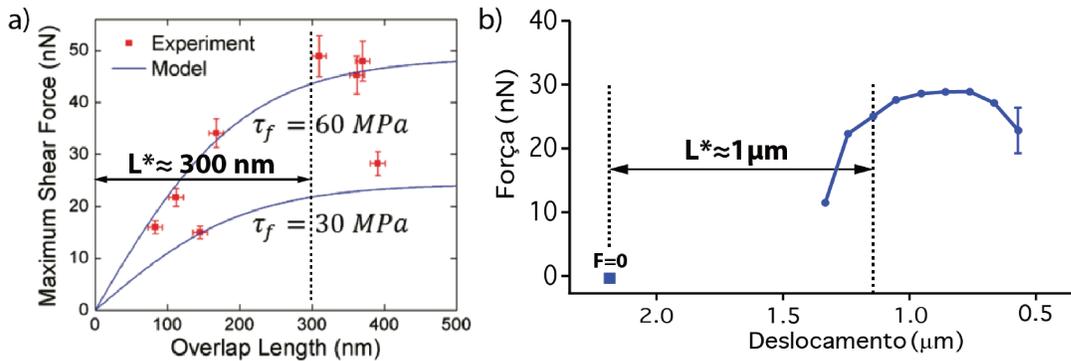


Figura 5.15: Reprodução dos resultados obtido por Wei *et al.* em experimentos de cisalhamento de CNT's [5] e os resultados obtidos em nosso experimento (b).

Indicamos os comprimentos L^* para os dois resultados na figura 5.15, e temos que nosso resultado ($L^* \approx 1 \mu\text{m}$) supera em mais de duas vezes o obtido no trabalho propondo o modelo que foi da ordem de 300-400 nm . No entanto, consideramos que estes resultados razoáveis, tendo em vista a complexidade da medida. Neste tipo de experimento há diversos fatores os quais não temos controle, como número de nanotubos em cada *bundle*, diâmetro dos nanotubos, influência de componentes de torção e de *bending* na força medida durante o deslocamento, etc.

Outra característica importante com relação a comparação de resultados é que nossa metodologia permite um acesso a outras partes da curva de forças. Como podemos ver, na medidas da figura 5.15a, os pontos experimentais vão apenas até o começo da saturação, de modo que esta mesma não é completamente verificada. Em contrapartida, nossa medida mostra que a região de saturação ocorre, permanecendo assim por aproximadamente 300 nm .

Observamos então que há inicialmente um aumento da força, até esta saturar e depois começar a decair novamente. Acreditamos que este aumento inicial é consequência da perturbação ao sistema que ainda não foi capaz de acomodar a força causada pelas deformações em um primeiro momento. Até o ponto em que há um alinhamento entre os *bundles* e temos a saturação da força.

Uma caracterização mais detalhada destas áreas é necessário para que possamos comentar com base em resultados experimentais nossa interpretação dos dados, porém, por se tratar de um

experimento de "prova de conceito" do sensor de forças, não nos aprofundamos no seu desenvolvimento. Na seção a seguir fornecemos as considerações finais com relação ao desempenho do sensor, onde discutiremos seus potenciais e analisaremos o trabalho descrito ao longo desta tese.

5.4 Considerações Finais

As influências que medimos neste tipo de medida de deformação de CNT's são devidas as interações intertubos, dadas principalmente pelas forças de van der Waals em uma situação de atrito dinâmico entre as *bundles*. Trata-se portanto uma situação complexa, onde o conhecimento sobre os fenômenos físicos ainda não é bem estabelecido, e mesmo a metodologia de estudo permanece carente de ferramentas que dêem suporte tanto experimental quanto teórico.

Nossa proposta de metodologia utilizando os sinais do TF como forma de quantificar as forças aplicadas durante o experimento forneceram não apenas valores coerentes com trabalhos que aplicam outras técnicas, mas também observamos um comportamento da força semelhante ao já verificado. Este tipo de concordância nos dá confiança de que desenvolvemos uma nova ferramenta, simples, bem adaptada ao nosso sistema experimental (microscópio e nanomanipulador) e cujos resultados são sólidos.

Sabemos, no entanto, que o potencial de aprimoramento do sensor é considerável, e uma caracterização mais cuidadosa envolvendo partes relevantes do sistema, como as pontas de prova e a cola de fixação, é necessária. Contudo, gostaríamos de ressaltar que infelizmente não tivemos a oportunidade de explorar o sensor tanto para a melhora de performance, quanto na sua aplicação devido ao fato do microscópio utilizado ter sido desinstalado na primeira semana de Novembro de 2013, interrompendo assim o trabalho de desenvolvimento. De qualquer forma, fomos capazes de concluir as medidas suficientes para a publicação de um artigo de instrumentação na revista *Review of Scientific Instruments*.

Outro ponto importante a ser mencionado está relacionado às dificuldades encontradas ao longo do projeto. Entre as principais podemos citar nossa falta de experiência no assunto, uma vez que nosso grupo não possuía tradição neste tipo de medida, além da nossa proposta ser completamente original. Dessa forma, muitos esforços, e conseqüentemente tempo, foram necessários para que todo o conceito pudesse evoluir a um ponto no qual a aplicação do sensor fosse viável. Porém, uma vez superadas as dificuldades técnicas e estabelecido o procedimento de calibração e conseqüentemente de realização das medidas, conseguimos quantificar forças de alguns nN em um processo bastante simples. A definição dessa nova metodologia de aplicação

dos TF's é então, na nossa opinião, a maior contribuição deste trabalho.

5.5 Publicação Associada

Development of a quartz tuning-fork-based force sensor for measurements in the tens of nanoNewton force range during nanomanipulation experiments

V. T. A. Oiko,^{1,a)} B. V. C. Martins,² P. C. Silva,³ V. Rodrigues,¹ and D. Ugarte¹

¹*Instituto de Física “Gleb Wataghin,” Univ. Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas 13083-859, Brazil*

²*Department of Physics, University of Alberta, Edmonton, Alberta T6G 2R3, Canada*

³*Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM, Campinas 13083-970, Brazil*

(Received 22 November 2013; accepted 26 February 2014; published online 17 March 2014)

Understanding the mechanical properties of nanoscale systems requires new experimental and theoretical tools. In particular, force sensors compatible with nanomechanical testing experiments and with sensitivity in the nN range are required. Here, we report the development and testing of a tuning-fork-based force sensor for *in situ* nanomanipulation experiments inside a scanning electron microscope. The sensor uses a very simple design for the electronics and it allows the direct and quantitative force measurement in the 1–100 nN force range. The sensor response is initially calibrated against a nN range force standard, as, for example, a calibrated Atomic Force Microscopy cantilever; subsequently, applied force values can be directly derived using only the electric signals generated by the tuning fork. Using a homemade nanomanipulator, the quantitative force sensor has been used to analyze the mechanical deformation of multi-walled carbon nanotube bundles, where we analyzed forces in the 5–40 nN range, measured with an error bar of a few nN. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4868236>]

I. INTRODUCTION

The advent of nanotechnology has raised the demand of novel tools and techniques pushing instruments and methods to astonishing performances. When dealing with the tiny nano-objects, simple laboratory procedures may become technical or scientific challenges, whose solutions are not usually straightforward. This has led the scientific society to organize national or international priority initiatives, which induced huge technical efforts on the development of instrumentation suitable for nanosystem studies. Among experimental challenges, the analysis of the mechanical response in nanoscale materials and the understanding of the physical basis of friction have been particularly emphasized.¹

As the analysis of nanomaterials requires high spatial resolution capabilities, many experiments addressing mechanical properties have been performed using Atomic Force Microscopy (AFM) and silicon cantilevers. In addition, the development of AFM dynamic modes (e.g., Frequency Modulation, FM-AFM and Amplitude Modulation, AM-AFM) allowed this imaging approach to become very versatile, fast, and easy to apply. In fact, during nanomechanical experiments, the cantilever has been employed for both, imaging and mechanical probing.^{2–4} However, we must keep in mind that the very popular FM methodology just provides the force's gradient and it does not allow the direct force measurement.⁵ In these cases, the force is usually determined by applying basically the Hooke's law.^{5–11} On the other hand, amplitude modulation also allows direct force sensing and the assessment of mechanical properties of a variety of

materials.⁶ Recently, quartz tuning forks (TF) have also been characterized^{12,13} and optimized as AFM force sensors for imaging using both AM and FM^{12,14–17} and for the mechanical characterization.^{7,18–20}

The huge potential of micro and nanoscale devices has raised an urgent need of a direct and accurate measurement of force levels in the sub-micro-Newton range. Force measurements in the nano-Newton range are also essential in aerospace technology for the calibration of micropropulsion systems.²¹ Nanomanipulation studies inside scanning electron microscopes (SEMs) have stimulated the design of special sample holders to couple the imaging and force probing system.^{22–27} During these *in situ* SEM experiments, forces are usually estimated by measuring the elastic deflection of AFM cantilevers^{22,23,25,27} or semiconductor nanowires.²⁸ The quantitative assessment of the deflections requires the use of SEM images, which frequently limits the force resolution due to pixel size. Moreover, this kind of nanomanipulation studies may be rather complex, because they frequently involve image acquisition at very different magnifications: (a) higher ones to observe small deflections on the cantilever (to compute force) and (b) lower ones allowing large field of view to observe the whole sample (strain assessment). Recently, direct force sensors based on the acquisition of electrical signals, exploiting microelectromechanical systems have been reported.^{29,30} These sensors have been used to study the elongation and rupture of Carbon Nanotubes (CNTs), where the applied forces were in the 1–50 μ N range and the obtained resolution was about 10–100 nN.^{12,24,30,31}

Here, we describe the use of quartz TFs as direct and quantitative force sensor suitable for nanomanipulation experiments inside a SEM. Our approach is based on a simple and standard lock-in amplifier (LIA) setup, where an

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: oiko@ifi.unicamp.br

electrical signal from the TF resonance peak is used for the direct force evaluation. The TF response is initially calibrated against an AFM cantilever and, subsequently, the LIA signal alone allows the direct force value estimation. We have been able to directly measure forces in the 1–100 nN range with a resolution of a few nN during preliminary CNT mechanical deformation studies. We expect that this force resolution can be improved by additional experiments addressing accuracy issues during the sensor calibration.

II. DESCRIPTION OF THE EXPERIMENTAL SETUP

The quantitative TF-based force sensor described in this study follows the commonly applied procedure in AFM: a typical quartz tuning fork (Vishay Dale Electronics, Mod. XT38T) had a metallic probe tip affixed by non-conductive epoxy glue at the end of one of its prongs (leaving the other one free to oscillate, see Fig. 1). No charging effects were observed during the SEM experiments, regardless the use of a non-conductive epoxy. One can verify it from the electron microscopy images (Figs. 1(b) and 4(a)–4(d)) which do not

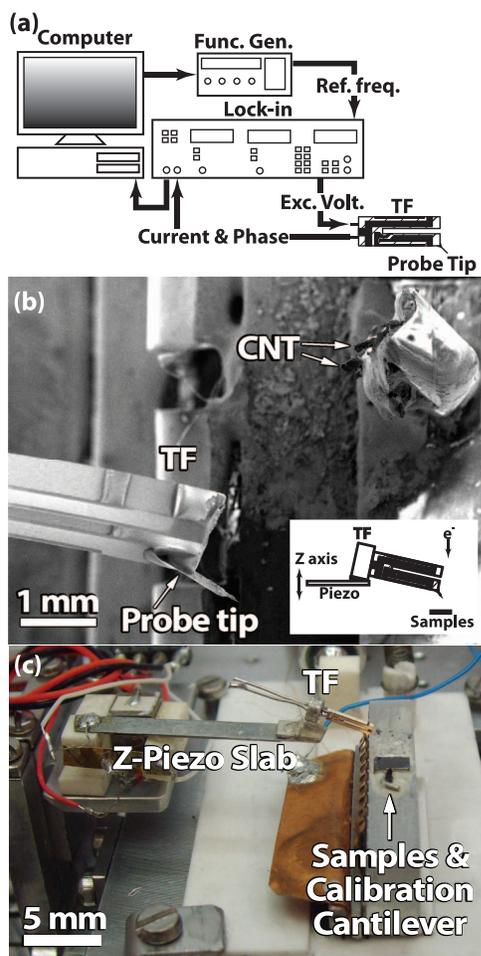


FIG. 1. (a) Experimental setup used for TF's excitation and signal acquisition, consisting of a computer, a function generator, a dual-phase lock-in amplifier, and the force sensor indicated by the TF with the probe tip (see text for explanations). (b) SEM image of the actual assembly of the TF with the probe tip and a scheme depicting its assembly on the nanomanipulator (inset). (c) Picture of the actual system with the TF mounted on the experimental setup.

present any characteristic features of charging (e.g., distortions or very bright spots). The probe tip was obtained through chemical etching/polishing of a tungsten wire (99.95% purity, 75 μm diameter, Advent Research Materials, Mod. W5588) applying the double lamellae drop-off technique.³² We attached only one tip to the TF, leaving it unbalanced. Although it affects the TF signals, the quality of the resonance curves was still satisfactory for our purposes (quality factor of $\sim 10\,000$). The resonance frequency of the TF changes from its original value of (31763.3 ± 0.1) Hz to (31414.5 ± 0.5) Hz with the tip attachment and the quality factor in vacuum decreases from 47 000 to 10 000. Measurements in air were not performed once the whole experiment takes place inside the electron microscope's specimen chamber at 5.93×10^{-5} Pa.

The sensor's electronics consist of a function generator (Agilent 33250A) and a dual-phase LIA (Stanford Research Systems SR830 DSP) both controlled by a computer and operating in a similar fashion as described by Song³³ (see Fig. 1(a)). The LIA produces a sinusoidal signal as excitation voltage (marked as Exc. Volt. in Fig. 1(a)) with amplitude of 4 mV_{rms} and frequency given by the function generator. It is also responsible for acquiring the TF's response, i.e., its current's amplitude and phase with a precision of 5 pA and 1°, respectively. By varying the reference frequency on the function generator one is able to construct point-by-point the TF's resonance peak and the phase curve. The driven signal was kept as low as possible to minimize the prong's oscillation amplitudes and to guarantee that the resonator operates in the linear regime. The main concern regarding the TF amplitude of oscillation is the disturbance it may cause on the analyzed system. The reference frequency was swept in a 50 Hz window with steps of 0.5 Hz centered at the resonant frequency, and each curve was acquired in approximately 90 s, which is equivalent to 0.9 s per point. Considering that Q actually represents the number of cycles required for the TF to stabilize, we can deduce that it takes approximately $\Delta t \sim 0.32$ s for the system to self-stabilize ($\Delta t = Q T$, where T is the TF period, $1/f_{TF}$). Since this time is shorter than the one needed to acquire one single measurement, we may deduce that no transient effects appear even at the first acquired point of the TF resonance peak. Examples of the acquired signals and how they vary as a function of applied forces are described in detail in Sec. III.

It must be emphasized that the electronics setup represents one of the simplest ways to work with TFs. Comparing the aforementioned electronics with those required, for example, to apply directly the FM-AFM method,⁷ a significant difference concerning complexity and cost can be easily deduced, although the FM-AFM setup allows other measurement modes not covered by the considered electronics. It is important to keep in mind that AFM is a scanning imaging microscopy, and it is essential to minimize dwell time per pixel. In contrast, speed is not a requirement in our rather complex and time-consuming *in situ* SEM manipulation experiments, so we can deal with an acquisition time of 90 s per force measurement point.

The TF sensor was tested using a homemade nanomanipulation sample-holder,³⁴ operating in an open-loop

configuration developed for *in situ* experiments inside a high resolution field-emission electron microscope (FEG-SEM, JEOL 6330F). The manipulator movement system is composed of two independent systems, one for coarse movement, based on picomotors (New Focus—Mod. 8321-UHV), and other for fine movements, based on piezo slabs and actuators. The former is characterized by a resolution of 20 nm on the X-axis and 30 nm on the Y-axis with total range of 5 mm and 15 mm, respectively. Z-axis calibration was not performed due to the SEM depth of focus. The latter has a resolution of 0.8 nm on the X-axis and 5 nm on the Y-axis, and a total range of 4 μm and 17 μm , respectively.³⁴ Fig. 1(b) displays a low-magnification SEM image of the TF on the manipulation stage. A scheme (Fig. 1(b), inset) and an actual picture (Fig. 1(c)) of the TF's assembly on the nanomanipulator are provided for reference. The TF is mounted on a piezo slab responsible for the fine movement on the Z-axis. Another important characteristic is that the samples and the calibration cantilever are both mounted on the nanomanipulator sample holder, which allows for the calibration and the manipulation experiments to be performed without removing the whole setup from the microscope chamber. This is of fundamental importance, in order to minimize external interferences and contaminations that may lead to changes on the TF's characteristics.

The setup orientation relative to the electron beam of the microscope is also indicated (Fig. 1(b), inset), and it turns out to be a fundamental characteristic for defining the force sensor design for *in situ* SEM experiments. As shown in Figs. 1(a) and 1(b), the probe tip is attached to the TF prong with an angle, not following the traditional normal mode or shear mode designs. There are two reasons for such a choice. First, it is essential to avoid the tip being hidden from the SEM electron beam by the TF prongs. Second, this geometrical configuration is necessary to assure that the tip will contact the sample before the prong does. Despite our efforts to keep the TF as parallel as possible to the cantilever, some misalignment is expected, once the sensor is manually assembled on the nanomanipulator. For the correct analysis of their contribution to the force quantification, such angles should be precisely measured; making a simple geometrical force vector projection, a misalignment of the order of 10° – 20° would imply an error of $\sim 5\%$ in the measured force absolute value. To prevent electric interference and further propagation of electric noise, all the equipment including the microscope specimen chamber, polar piece, and the sample-holder were wired to the same ground potential.

III. SENSOR CALIBRATION AND CHARACTERIZATION

To develop a quantitative force sensor we must first analyze how the TF current amplitude and phase change when a force is applied on the probe tip. For this purpose, we have used the nanomanipulator to deflect an AFM cantilever by pressing on it, while the TF signals were monitored by the LIA. We observed that the resonance peak evolves monotonically with increasing force: peak amplitude is reduced and phase's minimum is raised (see Fig. 2(a)).

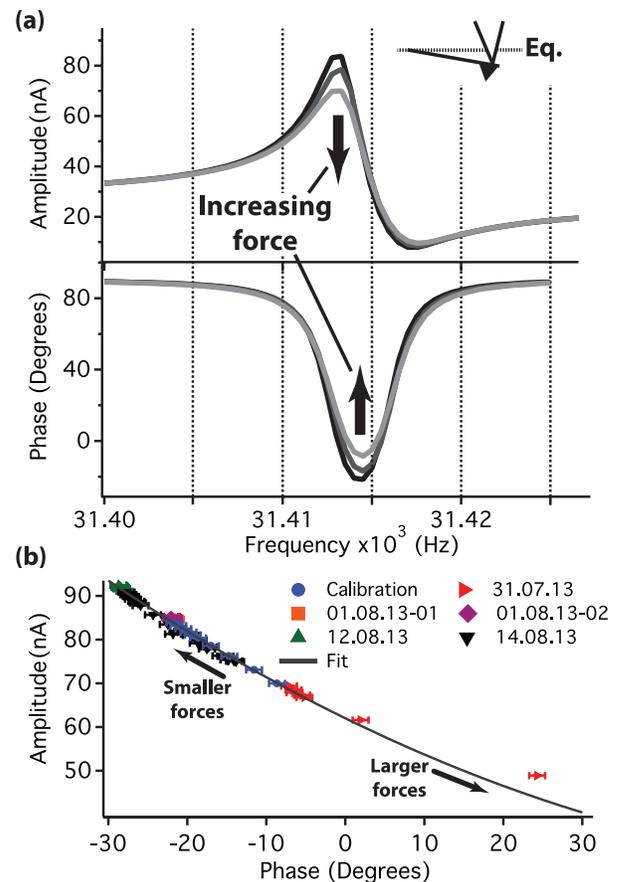


FIG. 2. (a) TF experimental curves acquired during *in situ* experiments for a progressively deflected Si AFM cantilever. Inset: experimental procedure used to analyze the TF's response to an external force. As the force is increased, the amplitude and phase shift of the resonance peak varies monotonically (amplitude is reduced and phase augmented, indicated by the arrows). (b) Scatter plot of resonance amplitude (A) and phase shift (P) obtained from different experiments realized with the same TF within a several week period. The solid line is a second order polynomial fit to the points generated during a quantitative force calibration experiment.

In order to correlate amplitude and/or phase with the applied force value we have carried out a calibration step where an AFM cantilever previously calibrated (following the method proposed by Sader,^{35,36} elastic constant equal to $4.3 \pm 0.3 \times 10^{-2}$ N/m, CSG01-NT-MDT) was progressively deflected by pressing with the probe tip. The force values (F) were calculated using Hooke's law and measuring the cantilever deflection from SEM images. The amplitude maximum (A) and phase minimum (P) at resonance peak were obtained through interpolation of the experimental acquired data points. We have observed that the variations in the amplitude and phase as a function of force are indeed correlated (see Fig. 2(b)); then, it is not necessary to use both signals (A and P) to derive the applied force. In these terms, a calibration curve can be constructed just by linking the force to the amplitude maximum A (Fig. 3(a)). At this point, it is important to mention that our analysis has neglected any effect of the tip being attached with an angle relative to the TF's prong. The calibration curve is built using the total force, instead of decomposing it in parallel and normal components. We have taken care to minimize possible influence of torsional

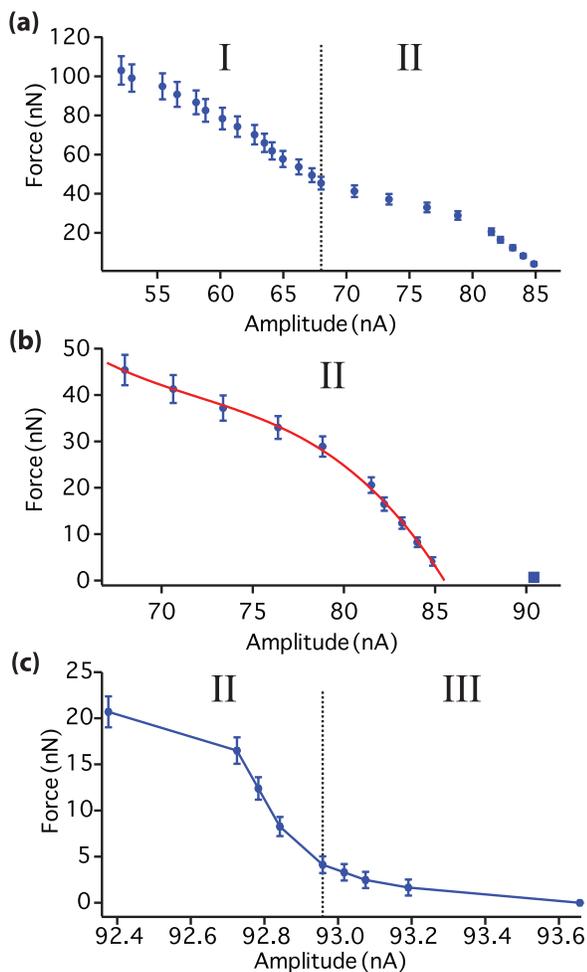


FIG. 3. (a) Applied force variation as a function of TF's maximum current at the resonance. The curve has been divided in two different regions due to abrupt changes in the slope at ~ 40 nN force. (b) Close view of region II where the zero force point is included (square dot for an amplitude above 90 nA). The solid line corresponds to a third degree polynomial fit, which is used as conversion rule from the TF's signal to the force in further experiments. (c) Similar calibration experiment results obtained from a different TF where points in the region below 4 nN (region III) are acquired (see text for explanations). The line connecting the data points serves just as a guide for visualization.

components at the calibration cantilever during the calibration step. We have chosen to place the contact point between the probe tip and the AFM cantilever at the center of the pyramidal apex base, instead of at the edge of the cantilever. Although these efforts have been taken, some torsional components may still be present during the calibration acquisition.

The calibration curve can be divided in two distinct parts due to an abrupt change of behavior, characterized by the alteration of the slope of the curve at a force value of (45 ± 3) nN (in Figure 3(a) these different force regions were noted I and II). We have analyzed different TF sensors, and all of them displayed a change of slope for a force value in the 30–70 nN range. We attribute this behavior change to the activation of novel deformation mechanisms in the sensor, possibly at the W tip or its fixation region (glue). As for the W probe tips, it has been reported that during nanomanipulation experiments, very small W tips are easily bent when pressed against the sample or substrate.³⁴ In this sense, it

is known that nanoscale metal rods may display mechanical properties quite different from their bulk behavior. For example, strengthening or softening has been reported depending on several geometrical factors (external size vs. grains size, etc.).^{37–41} Studies exploring the size-effect in monocrystalline tungsten nanopillars have shown that for nanopillars with diameters ranging from 200 nm to 900 nm, the flow stress shows a clear size effect.⁴⁰ If we model our tips as cylinders with diameter around 100 nm, we should expect plastic deformation for forces in the tens of micro-Newton range.³⁸ To check this point, we have also prepared a TF force sensor with the pristine W wire (without the sharp tip electrochemical preparation procedure), and the force calibration curve also showed a slope change around 40 nN. Briefly, the slope change in the calibration curves cannot be accounted by the mechanical deformation of the probe tip. Further experiments are in progress to understand if this slope change is associated with the W wire fixing point, in particular addressing the gluing procedure and the glue quality.

The plot relating applied force and amplitude (Fig. 3(b)) clearly indicates that zero force point is in a position quite different from the tendency followed by the other experimental points in the 5–20 nN range. A detailed measurement of a TF sensor response in the smaller forces regime (0–20 nN force range) is displayed in Fig. 3(c) (note that a different TF sensor has been used for this experiment). This graphic is divided in two distinct regions around 4 nN, II and III. Although the experimental points in Region III display a different behavior, they evolve very smoothly and, in a well-behaved manner, even for forces ≤ 1 nN, following a smooth curve that would extrapolate into the zero force experimental point. This defines a third TF response region (III), corresponding to lower force values (0–3 nN).

A natural question arises, why the TF response change for lower forces during this calibration procedure? In fact, the system can be described as a forced oscillator, where the TF induces by compression a forced oscillation in the AFM cantilever. Then we must analyze if the contact regime (coupling) between the probe tip and the cantilever is well defined for such low forces. Using the experimental parameters (TF resonance frequency, quality factor, excitation voltage, and electric current at the resonance), it is possible to calculate the TF oscillation amplitude, a_{TF} , as (21 ± 1) nm.⁴² First, this a_{TF} value corresponds to the expected static cantilever displacement (Δx) when the applied force is ~ 1 nN; this certainly represents an intrinsic source of uncertainty for quantitative force determination. Second, the AFM cantilever is much softer than the TF, its resonant frequency ($f_{CL} \sim 12$ kHz) is much lower than the TF one ($f_{TF} \sim 32$ kHz). Hence, in order to keep the TF-cantilever mechanical contact during a compressive experiment, it would be necessary that the cantilever be able to follow properly the TF oscillation. From a simply dynamical point of view, this means that the TF and cantilever maximal acceleration amplitudes (α) must be comparable. From the harmonic oscillator theory we have that α is given by $a_0\omega^2$, where a_0 is the oscillation amplitude and ω is the frequency in radians ($\omega = 2\pi f$). Then, for an oscillation of amplitude a_{TF} , we can obtain that α_{TF} is (846 ± 5) m/s², while for the cantilever α_{CL} is (121 ± 5) m/s². As α_{CL}

$< \alpha_{TF}$, it is clear that the cantilever cannot follow the TF oscillations properly for lower forces ($\Delta x \sim a_0$), and the contact between them is intermittent. As a consequence, the TF oscillation is weakly modified and the sensor response is very low, explaining the different TF electrical response in Region III, Fig. 3(c)). In contrast, for conditions where $\Delta x > a_{TF}$, the TF resonant peak shows clear and easily detectable changes. To overcome this difficulty and extend the TF force sensing working region to lower forces, it is possible to diminish a_{TF} by modifying the TF's excitation for example.

In order to explore the use of TF as quantitative force sensor, we will restrict our study to analyze applied forces with values in the 5 to 40 nN range (see Fig. 3(a), region marked II). In this way, we avoid the slope change above 40 nN, and also the lower force region (0–3 nN), where the errors are rather high (30%–60%). The experimental points (F vs. A) in region II (Fig. 3(b)) are distributed as following a very well behaved function. In this figure, the solid line is a third-degree polynomial fit that will be applied as conversion function g to calculate the force value as $F = g(A)$. With the calibrated response function $g(A)$ in hands, it is possible then to use the force sensor in experiments of mechanical deformation and obtain, directly from the TF's amplitude solely, the applied force. It is important to emphasize that, after the calibration step, the force quantification has become completely independent of SEM images taken during the nanomanipulation experiment. This not only generates an improvement on the obtained force resolution, but also significantly simplifies the experimental studies, reducing electron irradiation dose, and the possible deposition of amorphous carbon contamination on the analyzed samples. The force error bar is mainly related by the quality of the fitting and accuracy error related with the calibration procedure.

We must analyze the reproducibility and reliability of the TF sensor. Therefore, we have plotted on the same graphic the A vs. P obtained from many different experiments (including calibration step and several nanomanipulation studies) using the same force sensor during a several week period (Fig. 2(b)). It is clear that the relation between phase and amplitude is a very well behaved phenomenon. The solid curve corresponds to a second-degree polynomial fit adjusted only to the quantitative force calibration experiment. The agreement found between the fit and the other experimental points is remarkably impressive. It is important to mention that the calibration curve varies from sensor to sensor; then the F vs. A calibration curve must be performed for each TF before use. Since small changes in the sensor's preparation and also on the environment where the experiment is conducted are common, *i.e.*, variations on the amount of glue applied or the length of the wire from where the tip is etched, changes in the electromagnetic background noise, temperature fluctuations, etc., it is required to calibrate the sensor before any experiment. Our nanomanipulation sample holder may fit several samples and we keep one or two slots for AFM cantilevers to be used for the initial calibration of the TF quantitative force sensor.

Once we have calibrated and tested the sensor for measuring compression forces (Fig. 3), it is essential to evaluate the TFs response when the probe tip is submitted to a tensile force instead of compression. Although from symmetry

TABLE I. Comparison of TF response to analyze compressive and tensile forces.

Force (± 1 nN)	Compression	Tension
	Current (± 0.1 nA)	Current (± 0.1 nA)
6	19.4	19.5
10	19.2	19.2
12	19.2	19.0
15	18.9	18.8

arguments one may expect that in first approach both situations have similar response, an experimental proof is still required. Hence, we decided to realize experiments where the TF probe tip was attached (glued) to the AFM cantilever end; then the cantilever was deflected in both directions (pushing and pulling). This ideal experiment turned out to be actually rather complex, because we had to glue the tip under an optical microscope and, subsequently, install the nanomanipulator inside the microscope. These several steps handling of the system lead to the AFM cantilever rupture. Then, we were forced to make the whole experiment in air under the optical microscope, what changed the TF resonance response due to the different environment (mainly change in pressure/vacuum condition). In an attempt to make a more stringent verification of the sensor's reproducibility, the experiment was carried out according to the following procedure: the probe tip was displaced by a predetermined amount pushing the cantilever and the TF's signal was recorded. Then the cantilever was brought to its equilibrium position and pulled by the same amount that it had been previously deflected and the TF's signal was then recorded. This procedure was repeated for different force values, keeping always the alternation of pushing and pulling forces. The TF signals were acquired with the same procedure, but the AFM cantilever deflection was measured by analyzing the TF base displacement (the TF is much stiffer than the AFM cantilever). The TF support was driven by a linear Piezo micromotor;³⁴ counting the motor steps, we derived the support linear displacement. Table I displays the different forces measured for tension and compression and the corresponding TF signals. Although the experimental conditions were rather difficult, a very good agreement is observed indicating that the TF shows a symmetrical behavior.

IV. APPLICATION AND PERFORMANCE

Once the force sensor has been properly calibrated and characterized, this section will address the sensor's application on measuring forces involved during the mechanical manipulation of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) bundles. The nanotubes were produced by arc discharge (20 V, 80 A) in He atmosphere (500 mbar) and are in average a few micrometers long.

Electron beam induced deposition of amorphous carbon (EBID) was used to attach the nanotubes at the W probe tip.^{22,23} During the mechanical experiments we used a second EBID region deposited over the CNT surface as a reference point to easily observe displacement in the SEM images (indicated by an arrow in Fig. 4). The nanotube sample was

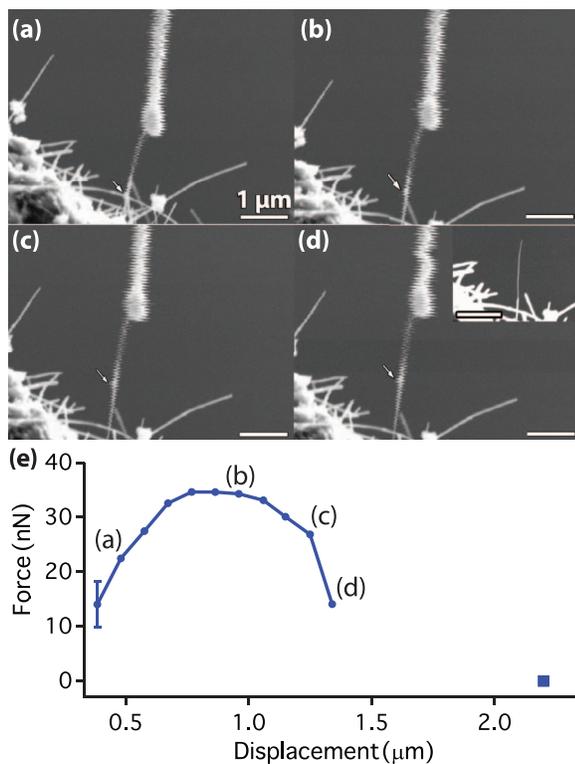


FIG. 4. ((a)–(d)) Sequence demonstrating an *in situ* manipulation experiment with MWCNT bundles where some CNTs are pulled away from the bundle. Inset: the remaining CNT after the pulling is completed (e). The scale bars correspond to 1 μm. Force measurements as a function of the CNT's displacement away from the tip. Values were obtained from the TF's signals and the calibration procedure described in the text (the square dot at the right indicates the zero force point).

repeatedly retracted from the probe tip by steps of (96 ± 20) nm (TF was kept fixed). Figs. 4(a)–4(d) show some large field of view images; Fig. 4(e) displays the measured forces as a function of elongation. The forces measured during this experiment were in the 14–35 nN range, and they were obtained from the TF electrical signal converted into forces using calibration curve from Fig. 3(b).

The experiment consisted of measuring the forces as some of the CNTs were extracted from the bundle. Due to technical constraints (mainly microscope resolution), it has not been possible to distinguish how many nanotubes were removed from the bundle and how many were left. In our experiments (see force vs. distance plot in Fig. 4(e)), we observe that when we start pulling the CNT bundle, the forces build up until a maximum value of ~ 35 nN; it stays approximately constant (within the error bar) for about 300 nm, and starts to decrease until the bundle ruptures. The force values acquired in this study are in great accordance with values found in the already reported similar studies.^{22,43–45} The force variation along the experiments is similar to that predicted by the theoretical work proposed by Wei *et al.*,⁴⁴ which described a force saturation in shear experiments pulling CNT bundles. These authors predicted that the shear force when sliding a CNT in a bundle should increase with the overlap length, and that a saturation of the shear force should be observed when the tubes overlap attains 300–400 nm. Our results also indicate that we had to perform a total displacement of ~ 1 μm to attain the

zero point force, measuring from the point where shear force start to decrease (the experiment has been done in a direction opposite to the theoretical explanation presented above). Although our experimental measurement is about twice the distance predicted by the theoretical model of Wei *et al.*,⁴⁴ we consider that the agreement is very good considering the approximations used in the model.

Due to the orientation of the glued probe tip in relation to the TF prongs, a deeper understanding requires further experimental and theoretical studies to evaluate the contributions of longitudinal and normal forces to the total force value used in this work. We are confident that once the sensor has been thoroughly calibrated with the procedure described here, the measured values are coherent and represent a very good quantitative estimation of the total force's magnitude applied in the experiment.

V. SUMMARY

We have described the development of a TF based force sensor for quantitative and direct measurement of applied forces during nanomanipulation experiments *in situ* in a SEM. The force sensor must be initially calibrated against a force standard and then the force estimation is based exclusively on the electric signals from the TF. This allows the decoupling of force measurements and SEM imaging during the manipulation experiments. We have been able to measure forces in the 5–45 nN range with a force resolution of few nN. The force sensor was applied for mechanical tests involving the tensile deformation of multi-walled carbon nanotubes' bundles. The derived results were in very good agreement with previously reported experiments.

The forces were quantified with an error bar of 3–4 nN; however, a quick look at the experimental points in Fig. 4(e) suggests these bar values seem to be somewhat overestimated. In fact, the experimental point dispersion is much lower than should be expected for such an error bar. In our study, one of the main sources of error in the force quantification is actually the accuracy, associated with the cantilever elastic constant that is used as force standard for the calibration curve. By reducing the error in the cantilever elastic constant from the current 7% to around 5% would already represent a 33% reduction in the final force error. Also, our calibration curve is based on a 3rd order polynomial fit model, which has been selected without any physical underlying model. More accurate models relating the TF signal with the applied force would also contribute substantially to improve the sensor sensitivity. We expect that with further work on the precision and accuracy of the calibration process and signal interpretation, the final force error would lie in the nN range.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - Proc. No. 2010/51028-4) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Proc. No. 476458/2011-0). The authors are grateful to Professor M. Cotta for providing the AFM cantilevers used in the experiments and to the

Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) for allowing the use of their scanning electron microscope.

- ¹See <http://www.nano.gov/node/250> for further information; download the report at File Downloads and refer to Section 3, “Instrumentation and Metrology for Nanomechanics.”
- ²M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks, Jr., S. Washburn, and R. Superfine, *Nature* **389**, 582 (1997).
- ³M. R. Falvo, R. M. Taylor II, A. Helsen, V. Chi, F. P. Brooks, Jr., S. Washburn, and R. Superfine, *Nature* **397**, 236 (1999).
- ⁴T. W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, and S.-Y. Wu, *Nature* **405**, 769 (2000).
- ⁵F. J. Giessibl, *Phys. Rev. B* **56**, 16010 (1997).
- ⁶R. García and R. Pérez, *Surf. Sci. Rep.* **47**, 197 (2002).
- ⁷J. C. Acosta, G. Hwang, J. Polesel-Maris, and S. Régnier, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 035116 (2011).
- ⁸F. J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 123 (2001).
- ⁹J. E. Sader and S. P. Jarvis, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1801 (2004).
- ¹⁰J. E. Sader, T. Uchihashi, M. J. Higgins, A. Farrell, Y. Nakayama, and S. P. Jarvis, *Nanotechnology* **16**, S94 (2005).
- ¹¹M. Lee, J. Jahng, K. Kim, and W. Jhe, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 023117 (2007).
- ¹²R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindlemann, J. Hespanha, A. S. Morse, K. Karrai, I. Tiemann, and S. Manus, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2776 (2000).
- ¹³Y. Qin and R. Reifengerger, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 063704 (2007).
- ¹⁴F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart, *Science* **289**, 422 (2000).
- ¹⁵F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949 (2003).
- ¹⁶J. Jersch, T. Maletzky, and H. Fuchs, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 083701 (2006).
- ¹⁷M. Ferrara, *Nanotechnology* **14**, 427 (2003).
- ¹⁸A. J. Weymouth, D. Meuer, P. Mutombo, T. Wutscher, M. Ondracek, P. Jelinek, and F. J. Giessibl, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 126103 (2013).
- ¹⁹K. Kapoor, V. Kanawade, V. Shukla, and S. Patil, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 025101 (2013).
- ²⁰L. M. Dorogin, S. Vlassov, B. Polyakov, M. Antsov, R. Löhmus, I. Kink, and A. E. Romanov, *Phys. Status Solidi B* **250**, 305 (2013).
- ²¹J. Mueller, *Micropropulsion for Small Spacecraft, Progress in Astronautics and Aeronautics*, edited by M. Micci and A. Ketsdever (AIAA, Reston, VA, 2000), Vol. 187, pp. 45–137.
- ²²M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, *Science* **287**, 637 (2000).
- ²³X. Chen, S. Zhang, D. A. Dikin, W. Ding, R. S. Ruoff, L. Pan, and Y. Nakayama, *Nano Lett.* **3**, 1299 (2003).
- ²⁴W. Ding, L. Calabri, K. M. Kohlhaas, J. Chen, D. A. Dikin, and R. S. Ruoff, *Exp. Mech.* **47**, 25 (2007).
- ²⁵J. Zhang, L. Bao, R. A. Webb, and X. Li, *Nano Lett.* **11**, 4885 (2011).
- ²⁶S. Y. Ryu, J. Xiao, W. I. Park, K. S. Son, Y. Y. Huang, U. Paik, and J. A. Rogers, *Nano Lett.* **9**, 3214 (2009).
- ²⁷W. Rong, W. Ding, L. Mädler, R. S. Ruoff, and S. K. Friedlander, *Nano Lett.* **6**, 2646 (2006).
- ²⁸R. Zhang, Z. Ning, Y. Zhang, Q. Zheng, Q. Chen, H. Xie, Q. Zhang, W. Qian, and F. Wei, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 912 (2013).
- ²⁹Y. Zhu, N. Moldovan, and H. D. Espinosa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 013506 (2005).
- ³⁰B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz, and H. D. Espinosa, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 626 (2008).
- ³¹S. Lu, Z. Guo, W. Ding, and R. S. Ruoff, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 056103 (2006).
- ³²M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, L. Cramer, H.-P. Rust, H.-J. Freund, T. P. Pearl, and P. S. Weiss, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1027 (2003).
- ³³S.-H. Song, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 034703 (2009).
- ³⁴D. Nakabayashi, P. C. Silva, J. C. González, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Microsc. Microanal.* **12**, 311 (2006).
- ³⁵J. E. Sader, *J. Appl. Phys.* **84**(1), 64 (1998).
- ³⁶J. E. Sader, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **70**(10), 3967 (1999).
- ³⁷M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando, and W. D. Nix, *Science* **305**, 986 (2004).
- ³⁸S. Brinckmann, J.-Y. Kim, and J. Greer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 155502 (2008).
- ³⁹D. Jang, X. Li, H. Gao, and J. Greer, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 594 (2012).
- ⁴⁰J.-Y. Kim, D. Jang, and J. R. Greer, *Acta Mater.* **58**, 2355 (2010).
- ⁴¹D. Jang and J. R. Greer, *Scr. Mater.* **64**, 77 (2011).
- ⁴²J. Liu, A. Callegari, M. Stark, and M. Chergui, *Ultramicroscopy* **109**, 81 (2008).
- ⁴³M.-F. Yu, B. I. Yakobson, and R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8764 (2000).
- ⁴⁴X. Wei, M. Naraghi, and H. D. Espinosa, *ACS Nano* **6**, 2333 (2012).
- ⁴⁵Q. Zheng, J. Z. Liu, and Q. Jiang, *Phys. Rev. B* **65**, 245409 (2002).

Capítulo 6

Estágio Sanduíche

Nesta parte da tese discutiremos os trabalhos realizados durante o período de Setembro de 2011 a Março de 2012 no laboratório de ciência de superfícies (*Surface Science Laboratory - SSL*) no ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), em colaboração com o pesquisador Fabio Comin. Trata-se de um grupo com grande experiência na aplicação de ressonadores de quartzo como sensores de força em AFM. Em seu laboratório já foram desenhados e montados vários microscópios que utilizam *tuning forks* como sensores de força [111, 112].

Contudo, novos projetos buscam substituir os diapasões por outros ressonadores também de quartzo. Estes novos osciladores são chamados de *length-extensional resonators - LER*. A seguir então serão feitas as devidas descrições do LER, a comparação entre ele e o TF, a descrição do aparato experimental e sua aplicação em medidas elétricas em amostras de multicamadas.

6.1 *Length-extensional resonator*

O LER trata-se de um ressonador de quartzo que, como o TF, é composto por dois osciladores acoplados que possuem exatamente a mesma frequência e oscilam preferencialmente em modo anti-paralelo. A grande diferença entre eles é a geometria dos osciladores. No caso dos TF's, os osciladores são os braços que são acoplados por uma base única, paralelamente um ao outro, conferindo assim o formato de diapasão. Para os LER's, os braços são acoplados um ao longo do outro, alinhados como se um fosse o prolongamento do outro. Isso pode ser facilmente verificado na figura 6.1a.

A prolongação ao centro é a parte oscilante, a porção acima e a porção abaixo da parte que os une são equivalentes aos braços do TF. Seu principal modo de vibração é longitudinal, ou seja, são pequenas contrações e dilatações na direção do comprimento da haste (direção z , figura 6.1b).

O ressonador possui eletrodos de ouro de comprimento igual a 1.10 mm (L_e) aproximadamente, dispostos em lados opostos da haste. A parte oscilante tem as seguintes dimensões: 2.76 mm de comprimento total ($2L$), $130\text{ }\mu\text{m}$ de largura (W) e $70\text{ }\mu\text{m}$ de espessura (T).

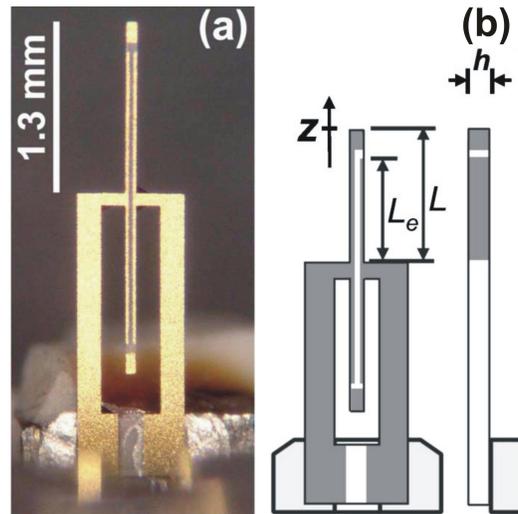


Figura 6.1: Foto (a) e esquema ilustrativo (b) de um LER onde é possível visualizar os eletrodos de ouro, partes douradas em (a) e cinzas em (b). A parte ressonante corresponde a haste central e o modo de vibração principal corresponde a oscilações longitudinais, pequenas contrações e dilatações, na direção z . Retirado de [17].

As frequências de ressonância típicas estão entre 0.5 MHz e 1 MHz . Sua constante elástica é da ordem de 540 kN/m , tratando-se de um ressonador muito rígido. Seu fator de qualidade é da ordem de $10^4 - 10^5$. Na figura 6.2 a seguir tem-se a curva de ressonância de um LER comercial (*Micro Crystal Switzerland*) onde são mostradas as curvas de amplitude (em V_{rms}) e de fase (em graus). A partir do ajuste da amplitude obteve-se uma frequência de ressonância (f_{LER}) igual a 1002610 Hz e um fator de qualidade (Q_{LER}) de 12853.

Assim como o TF, o LER pode ser excitado tanto elétrica quanto mecanicamente. No caso das curvas exibidas posteriormente, utilizou-se excitação mecânica através de um *piezo* (*dither piezo*). Para o caso elétrico, basta aplicar um sinal oscilante em um dos eletrodos e medir a corrente produzida no outro, sendo exatamente análogo ao TF. Os sinais de fase são medidos com relação a um sinal de referência medido pelo amplificador *lock-in* utilizado para adquirir os sinais do LER.

Por possuir características semelhantes as dos *tuning forks*, os LER's tem sido cada vez mais utilizados como sensores de força em microscopias de ponta [17, 18, 113–116]. Nestes trabalhos o LER foi aplicado em diferentes condições experimentais, em baixas temperaturas, em temperatura ambiente, em ultra-alto-vácuo, em líquidos, em experimentos de STM (*Scanning Tunneling*

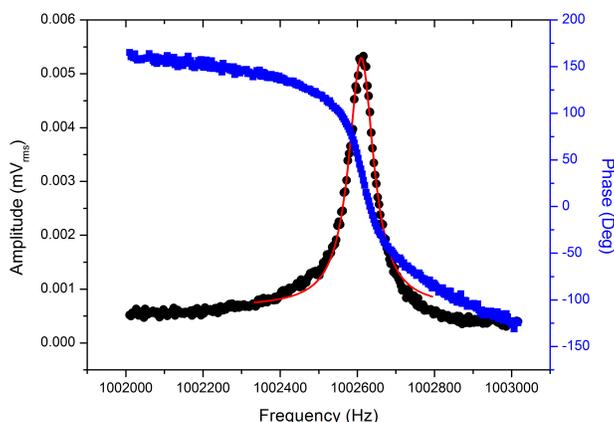


Figura 6.2: Curvas de ressonância (preto) e de fase (azul) de um LER. Através do ajuste obteve-se uma frequência de ressonância de 1002610 Hz e um fator de qualidade de 12853.

Microscopy), FM-AFM.

Foram obtidas imagens de resolução atômica de diferentes superfícies. Além disso, há trabalhos que comparam os efeitos de ruídos em sensores de força baseados em TF e em LER [20], e mesmo sensores de STM/FM-AFM comerciais que utilizam o LER como ressonador (KolibriSensor™- SPECS™Surface Nano Analysis GmbH).

A aplicação dos LER's como sensores de força é exatamente análoga a dos TF's, consistindo basicamente em acoplar uma ponta de prova fina na extremidade do ressonador. Na figura 6.3 a seguir tem-se o esquema de um sensor utilizando um LER (figura 6.3a), o detalhe da ponta de prova acoplada (figura 6.3b) e um esquema do KolibriSensor™(figura 6.3c). Este último possui ainda um fio ligado a ponta de prova que permite a realização de STM e de FM-AFM simultaneamente. Na figura foi incluso também um sensor baseado em TF (qPlus Sensor [71]) para futuras comparações (figura 6.3d).

Ao longo da descrição do LER foram fornecidas informações básicas a respeito do ressonador, como frequência de ressonância, fator de qualidade, constante elástica, modos de excitação e de oscilação. Como para os experimentos de nanomanipulação *in situ* utilizamos um outro tipo de ressonador de quartzo, *tuning forks*, é interessante comparar as características básicas de cada um.

Além disso, tem-se ainda que o campo eletrostático entre os eletrodos do LER é bem mais uniforme do que o campo no TF (figura 6.4). Esse campo é de fundamental importância, uma vez que suas configurações definem os possíveis modos de vibração dos osciladores. Da forma como são depositados, tem-se que há um favorecimento do modo anti-paralelo de vibração, ou

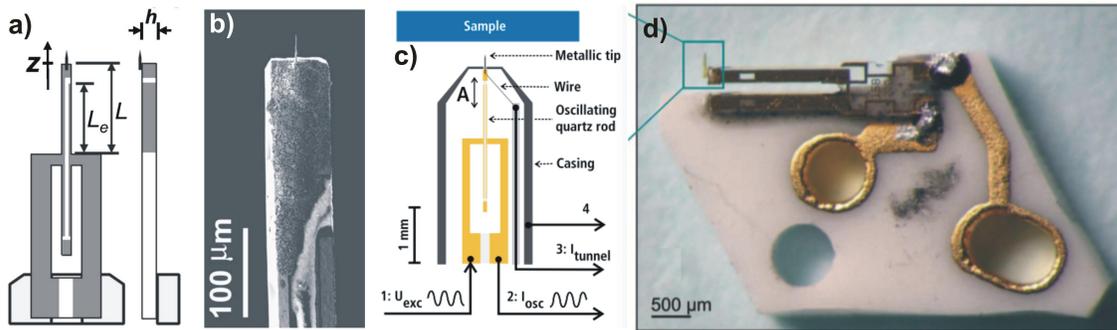


Figura 6.3: Esquema de um sensor para FM-AFM utilizando um LER (a), o detalhe da ponta de prova acoplada (b), um sensor de STM/FM-AFM comercial (c), sensor baseado em um TF (d). Figuras (a) e (b) foram retiradas de [17], (c) de [18] e (d) de [19].

seja, os braços movimentam-se um contrário ao outro.

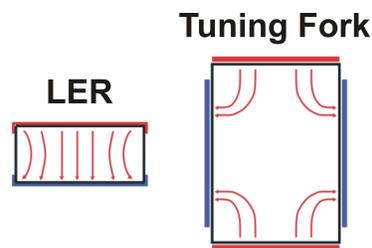


Figura 6.4: Esquema das linhas de campo em uma seção transversal do braço de um LER (esquerda) e de um *tuning fork* (esquerda). Retirado de [20].

Outro fator de distinção entre os osciladores é o seu custo. Enquanto o TF pode ser encontrado em lojas nacionais por aproximadamente R\$ 0.76 cada, os LER's são importados e a unidade custa em média 5.00 €.

Tem-se também uma grande diferença no tempo de resposta de cada oscilador (τ), sendo este definido por [41]:

$$\tau = \frac{Q}{\pi f_0}, \quad (6.1)$$

onde f_0 é a frequência de ressonância. Com isso temos que, tipicamente para um LER $\tau_{LER} \approx 3 \text{ ms}$, e para um TF $\tau_{TF} \approx 97 \text{ ms}$, onde utilizou-se valores de Q igual a 10^4 , e os valores nominais de f_{LER} e de f_{TF} , sendo eles 10^6 Hz e 32768 Hz respectivamente. Vê-se que o fato da frequência de ressonância do LER ser muito alta faz com que ele seja aproximadamente 32 vezes mais rápido do que o TF no que diz respeito ao seu tempo de resposta. Isso agiliza a aquisição de qualquer variação no sinal devido a interações da ponta de prova com a amostra,

sendo, portanto, um grande avanço tecnológico.

Com relação a sensibilidade em força de cada sensor, tem-se que ambos são sensíveis a forças da ordem de $10^{-12} - 10^{-13} N$. Por serem muito mais rígidos do que os TF's, os LER's são capazes de produzir pequenas oscilações bem próximos da superfície sem que ocorra *jump-into-contact*. Enquanto os TF's fornecem amplitudes de oscilação (A) da ordem de $0.1 - 2 nm$, os LER's oscilam algo em torno de $0.05 - 2 nm$ considerando-se aplicações típicas em AFM.

Com isso temos uma descrição completa a respeito das principais características dos osciladores para sua aplicação como sensores de SPM. Na seção seguinte é apresentada uma tabela que condensa todos esses pontos e compara diretamente os osciladores.

6.2 LER vs. Tuning fork

A fim de facilitar a comparação entre os dois tipos de ressonadores de quartzo, foi organizada a seguinte tabela.

Tabela 6.1: Comparação das principais características entre o LER e o *Tuning Fork*.

Osciladores	f_{res} (kHz)	k (N/m)	Q	L (μm)	w (μm)	h (μm)	τ (ms)	A (nm)	F_{min} (N)
LER	1000	540000	10^4	1340	130	70	3	0.05 - 2	10^{-13}
TF (qPlus)	32.7	1800	10^3	2400	126	214	97	0.1 - 2	10^{-12}

6.3 Sensor de força

O objetivo das seções anteriores era descrever e contextualizar o uso de *length-extensional resonators* como sensores de STM e FM-AFM. Contudo, os trabalhos desenvolvidos durante o período no SSL vão em uma outra direção em relação ao desenvolvimento do sensor de força. O sensor na forma utilizada foi tema da dissertação de mestrado do engenheiro David Renahy, que desenvolveu então não apenas o *design*, mas também a metodologia de preparação do mesmo, esta que será detalhada a seguir.

Os LER's são comercializados em *wafers* de quartzo onde são destacados com o auxílio de uma pinça. Um dos maiores desafios no desenvolvimento do sensor foi a realização dos contatos elétricos entre os eletrodos do ressonador e eletrodos maiores que permitissem a manipulação e a conexão do LER com eletrônicas e sistemas de controle.

Para tal foi utilizado a base do TF. Os diapasões são encapsulados e possuem dois terminais macroscópicos que estão eletricamente conectados com os eletrodos de prata depositados sobre os braços do TF. Remove-se então os TF's da base, por meio de um soprador térmico, e coloca-se o LER no lugar.

Dessa forma, temos que o TF é literalmente substituído pelo LER, e os terminais da base são utilizados para estabelecer contato elétrico com os eletrodos do LER. Para conferir um melhor contato, utiliza-se epóxi condutora a base de prata (Epoxy Technology H31D 1 OZ Kit - *Single Component*) entre os eletrodos e os terminais.

As vantagens desse método vão além da sua simplicidade, ele permite que as mesmas peças onde eram colocados os TF's nos microscópios (comumente denominados de cabeça do microscópio) sejam aproveitadas para o novo sensor. Utilizam-se assim os mesmos terminais e a mesma eletrônica, de modo que não há alterações significativas na estrutura do microscópio. Contudo, para o sensor de força é necessário ainda acoplar uma ponta de prova fina o suficiente para interagir com a amostra.

Os sensores considerados anteriormente utilizam pontas de tungstênio de 5 – 10 μm de diâmetro. As pontas são fabricadas por ataque eletroquímico [90, 91] e tem suas extremidades afinadas por *parallel ion beam sputtering*, FIM (*Field Ion Microscopy*), *field emission* e evaporação. Esses processos são realizados *in situ* e tem-se assim que trata-se de um processo trabalhoso e elaborado.

Uma alternativa encontrada foi de acoplar um *cantilever* de AFM de Pt/Ti na extremidade do LER. O aparato experimental consiste na própria montagem do AFM utilizado com os sensores baseados em TF. O *cantilever* é acoplado ao LER utilizando-se o sistema de movimentação do microscópio e epóxi. A epóxi a ser utilizada pode variar entre a condutora e a não condutora, dependendo do interesse em se realizar medidas elétricas ou não.

Uma sequência de fotos é mostrada na figura 6.5 onde pode-se acompanhar de forma detalhada o processo de colagem do *cantilever* no LER. Entre as fotos 6.5a e 6.5f tem-se que o LER é mergulhado na epóxi condutora de modo estabelecer contato entre o eletrodo situado na extremidade da parte oscilante e um dos eletrodos laterais. Entre as fotos 6.5g e 6.5j o LER tem sua lateral raspada no chip do *cantilever* para remover o excesso de cola. As fotos 6.5k-6.5m mostram a retirada do excesso de cola na extremidade do LER, local onde será colado o *cantilever*. Na foto 6.5n é possível visualizar o excesso de epóxi retirado bem como o *cantilever*. Na sequência de 6.5o até 6.5r o *cantilever* é acoplado na extremidade do LER.

Preocupou-se no início da colagem da alavanca em estabelecer contato elétrico entre o eletrodo lateral e o eletrodo da extremidade do LER, pois, conforme será descrito posteriormente, o

sensor será utilizado em medidas elétricas. Utilizaram-se *cantilevers* recobertos por platina (MikroMasch NSC36/Ti-Pt). Após realizada a colagem, os LER's eram secados em forno a 120°C por aproximadamente uma hora, concluindo assim o processo de fabricação do sensor de força.

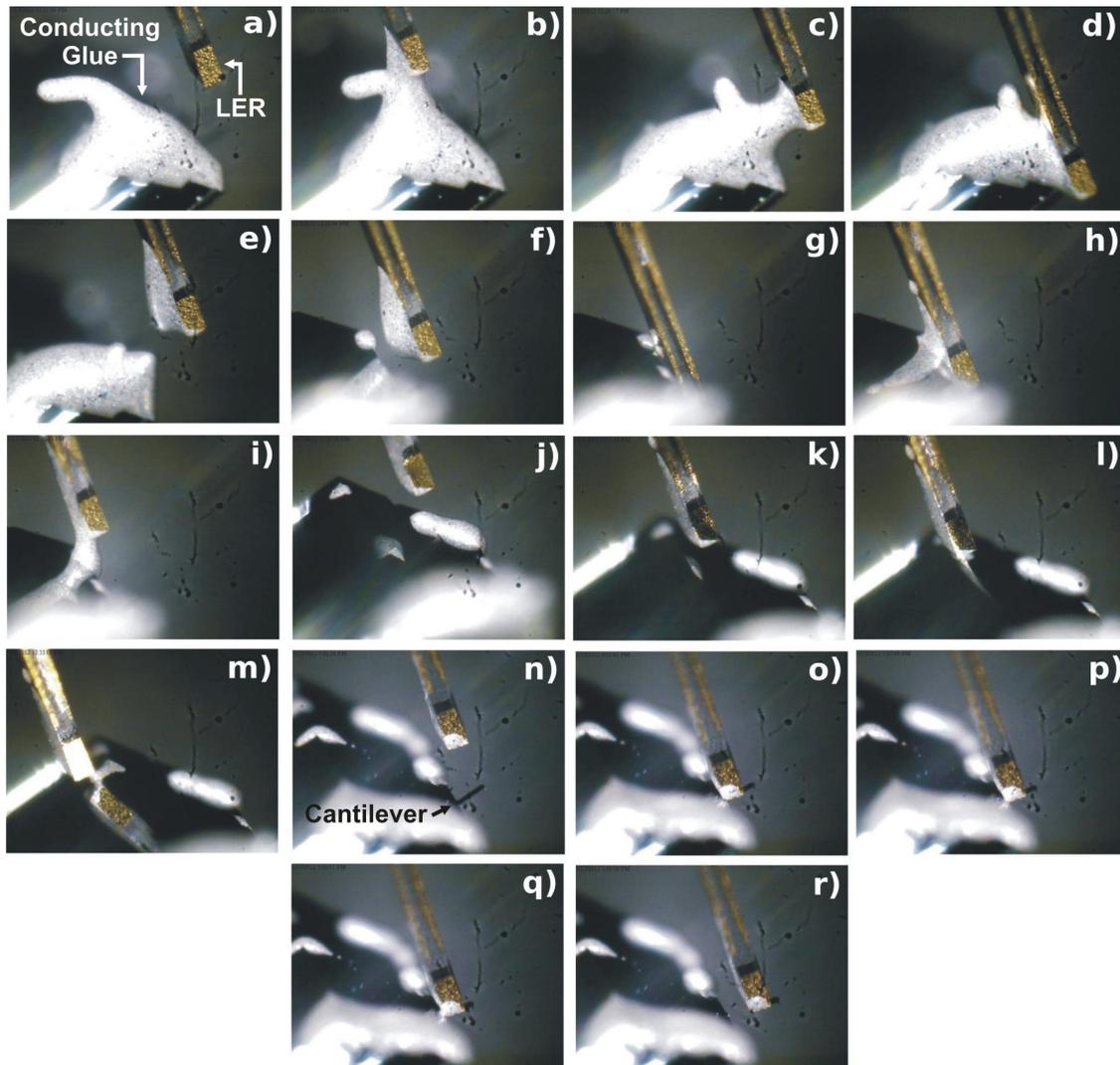


Figura 6.5: Sequência de fotos exibindo o processo de colagem de um *cantilever* em um LER. Na figura (a) tem-se indicado o LER e a cola condutora utilizada (*conducting glue*). Na figura (n) tem-se a indicação do *cantilever*.

Um outro cuidado tomado ao longo da colagem do *cantilever* foi a retirada do excesso de cola. Isso mostrou-se crucial para o rendimento do LER, afetando consideravelmente a curva de ressonância. Porém, quando realizado de forma satisfatório os efeitos são mínimos, como pode ser verificado nas imagens da figura 6.6. Mediu-se uma frequência de ressonância de 989 kHz e um fator de qualidade igual a 3400. Verifica-se também pelo ajuste lorentziano que a curva não

foi consideravelmente deformada.

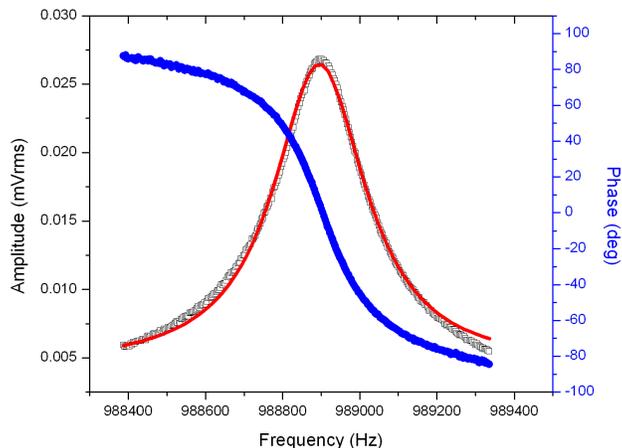


Figura 6.6: Curva de ressonância e de fase (azul) de um LER com um *cantilever* acoplado em sua extremidade. Mediu-se f_{res} igual a 989 kHz e um fator de qualidade Q de 3400.

Contudo, essa montagem apresenta algumas limitações. A principal delas é que ela retira a possibilidade do LER de oscilar muito próximo a superfície sem que haja *jump-into-contact*. Isso ocorre porque com o acoplamento do *cantilever*, a constante de mola resultante do sistema LER-*cantilever* passa a ser predominantemente a da alavanca, pois trata-se de uma associação de molas em série.

Considerando-se então uma mola com constante elástica k_1 e outra de constante k_2 . Quando ligadas em série a constante do sistema k_{res} será dada por:

$$\frac{1}{k_{res}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}. \quad (6.2)$$

Como a constante do LER é da ordem de 540000 N/m e a do *cantilever* de 5 N/m , tem que k_{res} será então aproximadamente igual a constante da alavanca. Isso representa uma grande desvantagem quando se está interessado em realizar imagens com o sensor por exemplo. Entretanto, como realizaremos medidas elétricas, o contato entre a ponta e a amostra necessário e crítico, e essa diminuição da constante de mola não afeta nossos resultados.

Uma outra vantagem de se utilizar os *cantilevers* recobertos de Pt/Ti é sua condutividade superior quando comparada com as pontas de W. Como as medidas são realizadas em pressão ambiente, a pontas de tungstênio se oxidariam rapidamente comprometendo as medidas.

Concluimos assim a descrição do sensor de força. Na próxima seção abordaremos um sistema físico de interesse, mostraremos os resultados obtidos e as perspectivas com relação a eles.

6.4 Aplicação do Sensor de Força

O sensor de força pode ser aplicado em estudos de diferentes tipos, dependendo basicamente do *cantilever* que é acoplado na extremidade do LER. O seu uso é, de modo prático, equivalente ao dos sensores baseados em TF. Tem-se que ele é posicionado de modo a deixar a ponta de prova a uma distância da ordem de *nm* da superfície da amostra. Excita-se o ressonador fazendo com que a ponta oscile levemente sobre a amostra, podendo entrar ou não em contato com ela. Este modo está esquematizado na figura 6.7 e é frequentemente utilizado para obtenção de imagens.

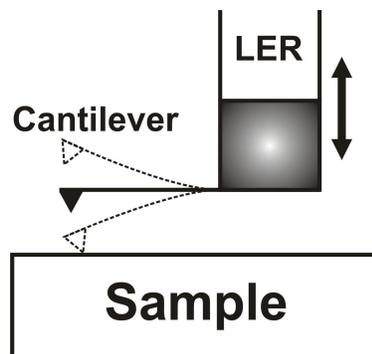


Figura 6.7: Esquema mostrando a extremidade do LER com um *cantilever* acoplado. O LER é excitado fazendo com que a alavanca oscile sobre a amostra (*sample*) e interaja com a mesma.

Pode-se também realizar medidas elétricas com esses sensores. Para tal é necessário então utilizar uma ponta de prova condutora ligada eletricamente a um dos eletrodos do ressonador. Neste caso é possível variar o contato elétrico entre a ponta e a amostra alterando-se por exemplo a amplitude de oscilação do ressonador. Outra possibilidade, ainda considerando as medidas elétricas é a aplicação de sinais elétricos na amostra através da ponta e a utilização da ponta como sensor elétrico, no caso em que o sinal é aplicado na amostra.

A aplicação do sensor de força feita nos experimentos no SSL corresponde a esta última descrição, em que a ponta é utilizada para aplicar e medir sinais elétricos em amostras que apresentaram comportamentos interessantes de memristividade quando sujeitas a uma tensão elétrica. A seguir será feita uma descrição desse efeito e da forma como ele é observado. Essa introdução é necessária para compreender o experimento e os resultados obtidos, de modo que a descrição destes últimos será apresentada posteriormente.

6.5 Introdução aos *Memristors*

Os sensores de força descritos anteriormente foram aplicados para o estudo de amostras que apresentaram comportamento semelhante ao esperado por *memristors*. Uma introdução a respeito do assunto será fornecida e, após ela, descreveremos a amostra utilizada, os resultados obtidos e as perspectivas do experimento. Vale lembrar que essas medidas foram todas realizadas no Laboratório de Ciência de Superfícies (SSL) no ESRF.

Os *memristors* (MR), junção de *memory resistor*, foram previstos teoricamente em 1971 por Leon Chua utilizando argumentos de simetria e deveria ser o quarto elemento fundamental da eletrônica [117]. Ele notou que existem seis expressões matemáticas que relacionam as quatro grandezas básicas da eletrônica: carga (q), voltagem (v), corrente elétrica (i) e fluxo magnético (φ). Essas relações estão resumidas na figura a 6.8 seguir.

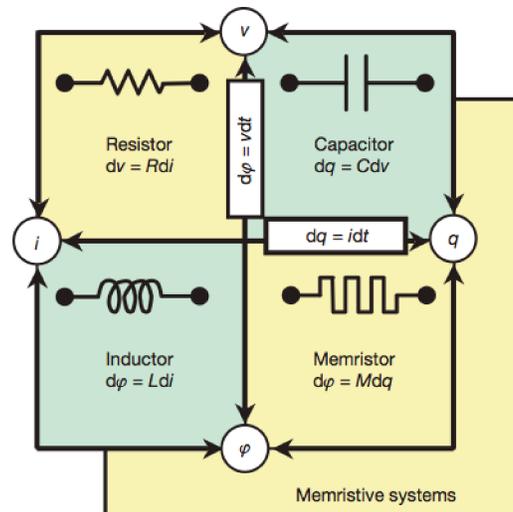


Figura 6.8: Esquema mostrando as quatro grandezas básicas em eletônica, voltagem (v), carga (q), fluxo magnético (φ) e a corrente (i), os quatro elementos passivos básicos e as relações matemáticas que os conectam. Retirado de [21].

Com isso deveria existir um quarto elemento relacionando o fluxo com a carga (equação 6.3), sendo a memristância (M) o que relaciona ambas as grandezas. No caso linear, em que M é constante, tem-se que a memristância é equivalente a resistência. No caso em que M é função de q , a curva v - v é uma curva de Lissajous para um *input* senoidal. Além disso, nenhuma combinação dos elementos passivos é capaz de reproduzir esse tipo de comportamento [117]. Entretanto, esse elemento nunca foi encontrado na natureza.

$$d\varphi = Mdq \quad (6.3)$$

Contudo, verificou-se através um modelo simples, que esse caráter memristivo surge naturalmente em sistemas de escala nanométrica em que a eletrônica de estado-sólido e transporte iônico são acoplados por um *bias* externo [21]. A definição matemática mais básica de um MR controlado por corrente é dado por:

$$\nu = M(w)\iota \quad (6.4)$$

onde w é o estado variável do dispositivo e M uma memristância generalizada. O modelo físico apresentado consiste em um filme fino semiconductor de espessura D entre dois eletrodos metálicos. O filme possui uma região com alta concentração de dopantes, possuindo portanto baixa resistência (R_{ON}) e outra região com baixa concentração de dopantes, logo alta resistência (R_{OFF}) (figura 6.9).

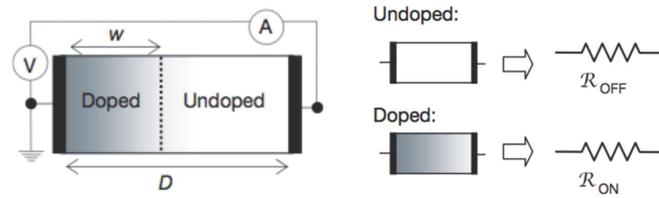


Figura 6.9: Esquema do modelo físico proposto para observar os efeitos de memristividade. O dispositivo é composto por dois eletrodos metálicos com um filme fino semiconductor entre eles. Retirado de [21].

A aplicação de um *bias* externo $\nu(t)$ nos eletrodos causa um movimento dos dopantes (*drift*) e com isso faz com que a fronteira entre as duas regiões também se movimente. Para o caso ôhmico, com *drift* iônico linear e considerando-se uma mobilidade iônica média μ_V tem que a memristância é [21]:

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_V R_{ON}}{D^2} q(t) \right) \quad (6.5)$$

O termo importante da equação 6.5 é o dependente da carga $q(t)$. Ele cresce com o aumento da mobilidade iônica μ_V e com a diminuição da espessura do filme D . Como em sistemas nanométricos D é da ordem de 10^{-9} m, e o termo varia com D^{-2} , esse efeito torna-se mais significativo nesses sistemas. De acordo com os autores, o fato do fluxo magnético não possuir um papel explicitamente relevante no mecanismo, fez com que fenômeno não fosse descoberto por grupos de pesquisa que procuravam estudar e caracterizar esse efeito.

A variável de estado w representa nesse sistema a distribuição de dopantes no dispositivo, estando portanto limitada entre 0 e D . Resultados qualitativos mostram que as curvas ι - ν variam

dependendo da forma como w atinge essas condições de contorno quando uma tensão AC é aplicada. Isso é evidenciado nas figuras 6.10a e 6.10b.

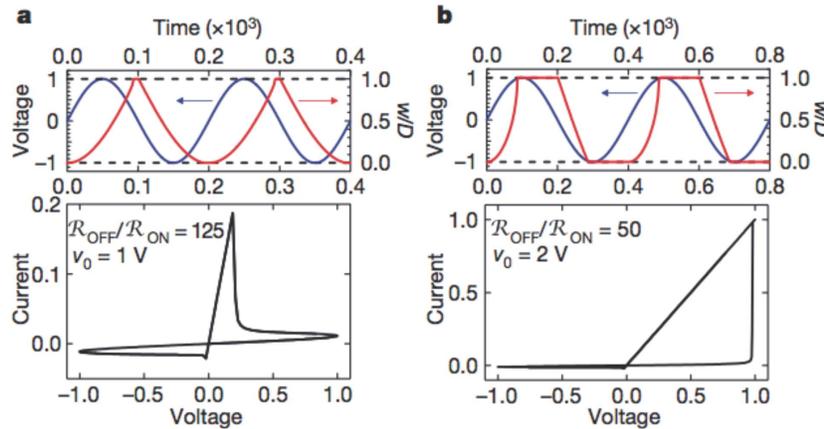


Figura 6.10: Curvas v - i simuladas para o dispositivo submetido a um *bias* AC. Nota-se que o comportamento da curva varia conforme são atingidos os limites do dispositivo. Retirado de [21].

A curva 6.10a apresenta um comportamento em que pode-se definir claramente duas regiões lineares bem distintas, uma de alta impedância e outra de baixa. A primeira corresponde a reta de pequena inclinação que varia de $-1.0 V$ a $+1.0 V$. A segunda corresponde a reta com grande inclinação que varia de $0.0 V$ a aproximadamente $0.2 V$. Essas duas regiões são definidas como estados OFF e ON respectivamente. Nesse caso os limites do dispositivo (dados quando w/D é igual a 1 ou 0), são atingidos quando a voltagem aplicada está decaindo (derivada negativa do *bias*).

Entretanto, a curva exibida na figura 6.10b é completamente diferente da discutida anteriormente. Tem-se que w/D atinge seus limites de forma mais rápida o que altera completamente a curva. Observa-se uma mudança de estado bem mais abrupta que no caso anterior e após isso a corrente passa a apresentar um comportamento monotônico em função da tensão. Este resultado em específico será interessante em discussões futuras.

Esse comportamento memristivo foi encontrado experimentalmente em dispositivos em formato de cruz (*cross-pointed devices*) com eletrodos de platina ($50nm$ de tamanho) e uma camada de óxido de titânio ($50 nm$ de espessura) entre eles [22]. Isso criou um grande interesse da comunidade científica, que vê nesses dispositivos uma alternativa viável para o desenvolvimento de memórias não voláteis de baixo consumo energético. A figura 6.11 mostra uma imagem de AFM da amostra, um esquema do *bias* aplicado e curvas de corrente-tensão semelhantes a da figura 6.10a.

Verificou-se neste trabalho que o caráter retificador da curva v - i é devido as vacâncias de oxi-

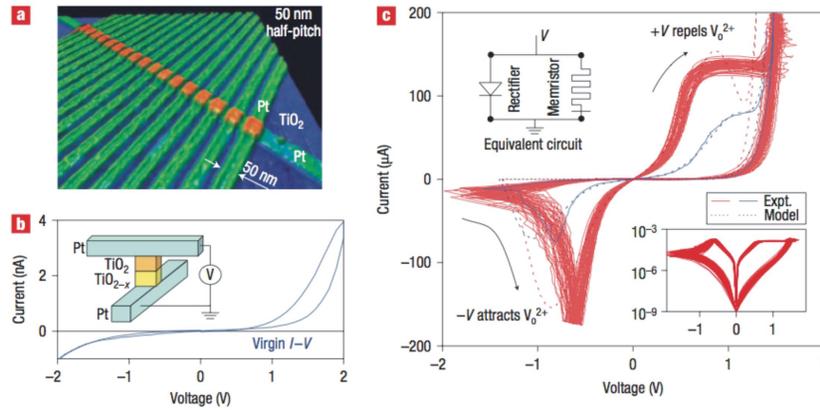


Figura 6.11: Imagem de AFM da amostra composta por eletrodos de platina e um filme fino de dióxido de titânio entre eles (a). Esquema da amostra com o *bias* aplicado e a curva i - v do dispositivo em seu estado inicial (b) e curva de *switching* de estados do dispositivo (c). Retirado de [22].

gênio na camada de TiO_2 . Além disso também viu-se que esse efeito é localizado considerando-se uma região de $50 \mu m$ [22]. Desse modo verificou-se que o transporte do dispositivo é basicamente controlado por esse efeito retificador típico de barreiras Schottky, tratando-se portanto de um efeito de interface entre os eletrodos e o filme semiconductor.

Porém outras evidências experimentais mostram que o comportamento das curvas i - v e os mecanismos que governam a mudança de um estado ON para um OFF, são devidos também a outros fatores. Estudos de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM - *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) e difração de elétrons mostram a presença de filamentos condutores dentro do filme de TiO_2 compostos por Ti_nO_{2n-1} [23].

Esses filamentos são conhecidos como fases de Magnéli (Magnéli *phases*). As amostras utilizadas são semelhantes às já discutidas e após um extenso trabalho foram localizados seis filamentos condutores dentro de um conjunto de conjunto de várias amostras. Foram observados filamentos que conectavam um eletrodo ao outro 6.12a e filamentos que eram interrompidos entre os eletrodos 6.12d.

Os padrões da difração de elétrons mostram diferenças de fase entre o dispositivo no seu estado virgem (antes de ocorrer qualquer tipo de *switch*) e o dispositivo em estados ON ou OFF. No seu estado inicial o filme de TiO_2 apresentava majoritariamente uma estrutura meta-estável da brookita (*brookite*). Nos estados ON e OFF foram observadas fases de rutilo e de anatase. Essas três fases (brookita, rutilo e anatase) correspondem às três fases básicas do TiO_2 .

Contudo os padrões de difração de elétrons continham também *spots* que indicavam a presença de fases não-estequiométricas de Ti_nO_{2n-1} , conhecidas por fases de Magnéli. Os padrões

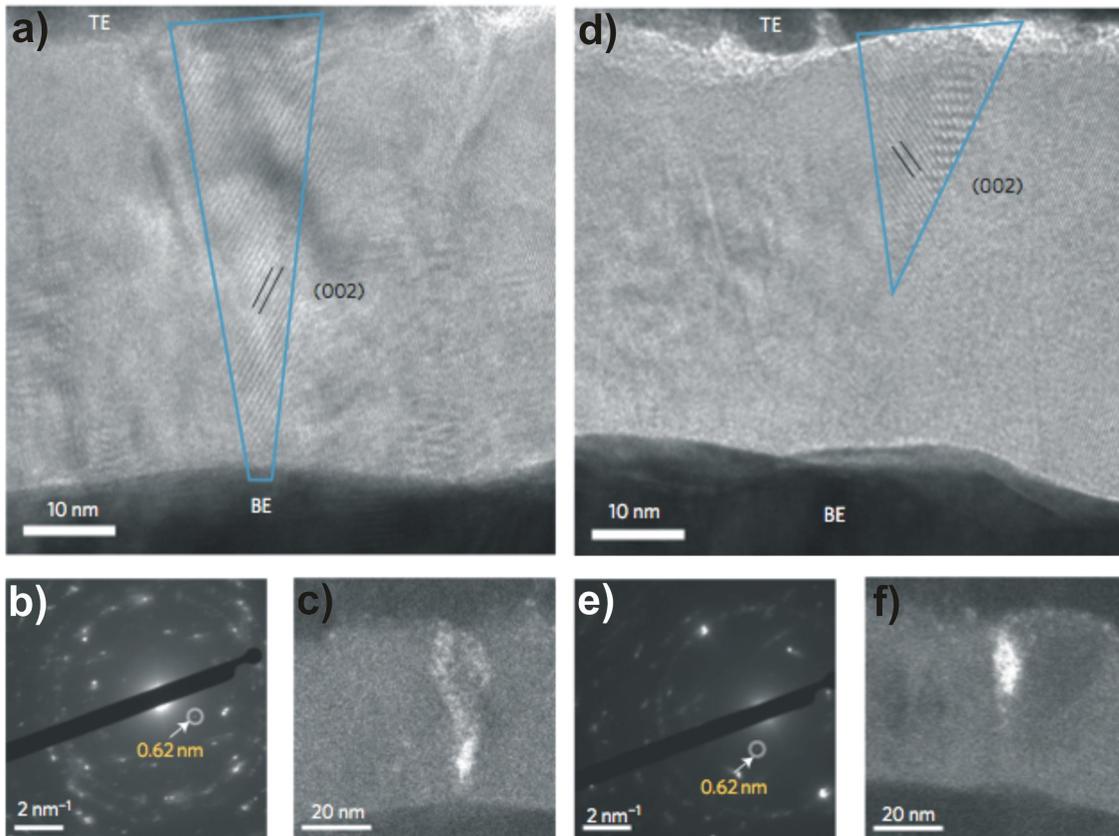


Figura 6.12: Imagens de alta resolução de filamentos de Ti_4O_7 condutores (fases de Magnéli conectando os eletrodos (a) e interrompidos no interior do filme de TiO_2 (d)). Também são fornecidos os respectivos padrões de difração de elétrons (b) e (e), além das imagens de campo escuro obtidas utilizando o *spot* marcado nas difrações (c) e (f). Retirado de [23].

de difração e imagens de campo escuro dessa fase são mostradas nas figura 6.12.

A existência desses canais de condução no filme fino evidencia que o transporte nesses dispositivos é devido a uma mudança estrutural, não sendo unicamente devido a efeitos de interface como sugerido por outros trabalhos discutidos aqui. Além das publicações abordadas aqui, existe uma grande gama de trabalhos publicados na área, que estudam diversas questões do *design* do dispositivo, como material dos eletrodos [118], efeitos da polarização do *bias* aplicado [119], mapas de força [120], mecanismos de *switching* de estados [121–129], aplicações [130], etc.

Com isso terminamos assim a introdução aos *memristors* e a contextualização do assunto, agora descreveremos o experimento realizado utilizando-se os LER's.

6.6 Descrição do Experimento

O experimento realizado consiste basicamente em substituir um dos eletrodos de platina, no caso o eletrodo que está acima do filme semicondutor (*top electrode*) pela ponta do *cantilever* que foi colada na extremidade do LER. A motivação para tal é limitar a região de formação de MR's a regiões de escala nanométrica e avaliar como isso altera diferentes aspectos dos dispositivos. Esse trabalho é de grande impacto para a comunidade científica uma vez que a primeira grande aplicação desses dispositivos seria no desenvolvimento de memórias não-voláteis de baixo consumo energético.

A amostra utilizada foi fornecida pelo pesquisador Raul Freitas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e é análoga às outras discutidas na seção anterior. Uma foto da amostra juntamente com um esquema do experimento são fornecidos na figura 6.13 a seguir.

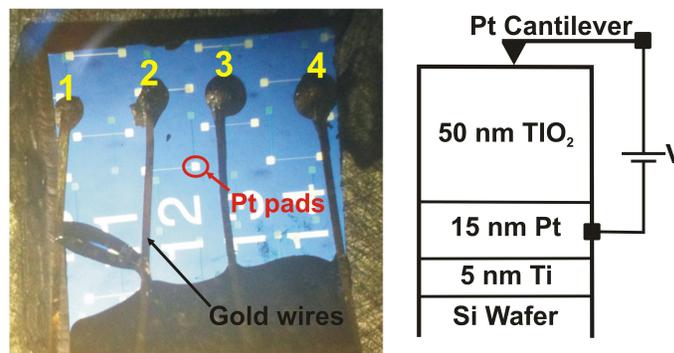


Figura 6.13: Foto da amostra utilizada (esquerda) e um esquema do experimento onde o *top electrode* foi substituído pela ponta do *cantilever* (direita). Pode-se ver na foto a numerações dos *pads* de platina (1-4), o fio de ouro que faz a conexão elétrica com a eletrônica externa, e a indicação de um *pad* isolado.

Na foto da amostra (figura 6.13) há fios de ouro ligados aos *pads* de platina. A conexão entre eles é feita utilizando-se epóxi condutora e esses fios estão ligados aos *bottom electrodes* somente. Para isso as amostras são raspadas em um *probe station* até que a camada de óxido seja removida. A outra extremidade dos fios de ouro são por sua vez ligadas a fios de cobre macroscópicos que só então são conectados nas eletrônicas.

Como comentado anteriormente, substituímos o eletrodo acima do filme para que o *cantilever* de platina desempenhe esse papel. A aplicação do *bias* foi feita tanto no eletrodo abaixo do filme (*bottom electrode*) quanto na ponta. Media-se então a corrente que passava pela amostra.

A eletrônica utilizada consistia no controle do microscópio (RHK SPM1000 *Controller*, PLL-PRO e XPM-PRO 2.0), em um amplificador de corrente de baixo ruído com ganho va-

riável (Femto DLPCA-200), um eletrômetro (Keithley 617 *Programmable Electrometer*) e um amplificador *dual phase lock-in* (Signal Recovery 7265). O microscópio utilizado foi um X-AFM [131], *home-made* que utilizava uma torre com movimento em 03 dimensões (SmartAct) para a movimentação fina/grosseira.

Nos experimentos, tanto o *bias* aplicado quanto a aquisição das curvas i - v eram feitas pela eletrônica RHK. A corrente medida era convertida em voltagem antes de ser adquirida. O eletrodo do LER que não possui contato com o *cantilever* foi aterrado em um terra comum do experimento. Todo o aparato foi montado sobre pés pneumáticos a fim de isolar mecanicamente o experimento. Esquemas mais detalhados com relação a medida elétrica serão fornecidos ao longo dos resultados.

6.7 Resultados

Antes de utilizar os *cantilevers* como eletrodos, é necessário testar sua condutividade. Isso é feito nos fios de ouro que estão ligados aos *pads*. As alavancas são aproximadas da superfície dos fios até que haja contato entre a ponta e o fio. Após isso aplica-se um *offset* na posição do LER, deslocando-o alguns nanômetros para baixo e aplica-se uma rampa de tensão 0.0-0.5 V. Esta rampa é aplicada no sentido crescente e decrescente e então o LER é recolhido sua posição anterior sem o *offset*.

Mede-se então a curva i - v . Essa medida é de grande importância não apenas para verificar os contatos do sensor, mas também por fornecer a resistência total externa conectada a amostra (R_{ext}) devida a eletrônica. Na figura 6.14 tem-se uma curva i - v característica, com as duas rampas (crescente e decrescente) e com o ajuste linear a partir do qual obtém o valor de R_{ext} . Além disso também é possível ver que para valores maiores do que 0.5 V o amplificador satura-se. Os valores de R_{ext} obtidos ficaram todos no intervalo 113.5-167.0 Ω .

Também foram consideradas as resistências dos *pads* de platina. Eles são formados por duas regiões quadradas ligadas por uma região mais fina. Na figura 6.15 tem-se um esquema com as dimensões dos *pads*. Calculou-se a resistência da região mais fina, considerando a resistividade da platina igual a $10.5 \cdot 10^{-8} \Omega m$ e do titânio $43 \cdot 10^{-8} \Omega m$ e as dimensões da figura 6.15 obtém-se uma resistência (R_{pad}) igual a 291.3 Ω . Realizou-se uma medida da resistência entre as regiões quadradas de um *pad* e o valor obtido foi ligeiramente menor do que o previsto, sendo igual a $(284.5 \pm 0.1) \Omega$, mas ainda assim em grande acordo.

Para a formação dos MR adotamos um procedimento semelhante a medida da curva i - v no fio de ouro, descrito anteriormente. Ao entrar em contato com a superfície da amostra, esperou-se a

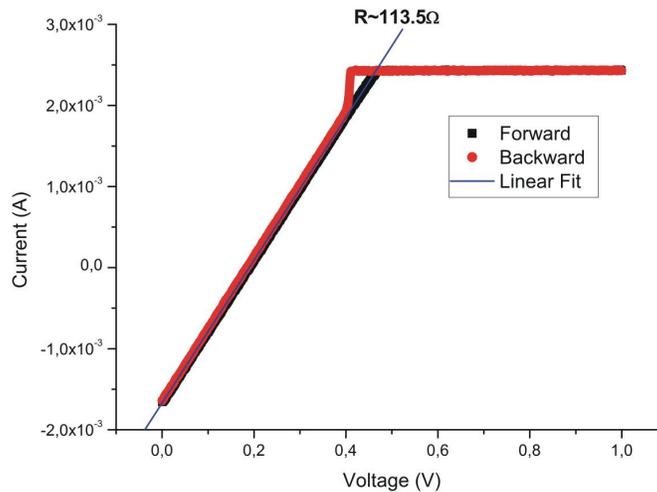


Figura 6.14: Curva $i-v$ medida no fio de ouro que faz conexão com os *pads* da amostra. Tem-se plotadas as rampas crescente em preto (*forward*), a decrescente (*backward*) e o ajuste linear para o cálculo da resistência externa. Obteve-se um valor de R_{ext} de 113,5 Ω .

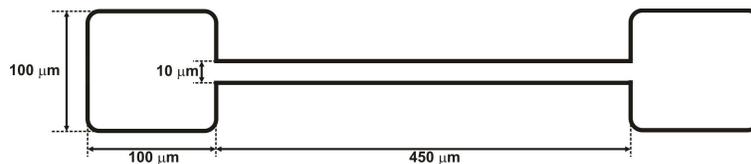


Figura 6.15: Esquema do formato dos *pads* de platina com as suas dimensões.

estabilização do sistema e conseqüentemente da posição do *piezo* responsável pela movimentação do LER e da ponta (*piezo Z*).

Uma vez estável, aplicávamos um *offset* no *piezo* e as rampas de tensão. Várias rampas eram aplicadas para o mesmo *offset*. Caso nada fosse medido, aumentava-se o valor do *offset*.

Um esquema da montagem do experimento para as medidas é encontrado na figura 6.16. As medidas que serão exibidas a seguir foram realizadas utilizando-se essa configuração experimental. Observando o esquema vê-se que a rampa de tensão foi aplicada na amostra e media-se a corrente que passava pela ponta do *cantilever*.

O processo de formação dos MR observado corresponde a uma mudança abrupta da curva $i-v$ e depois um comportamento linear característico da formação de uma resistência. Valores de *offset* típicos para observação desse efeito estão no intervalo de 70-120 *nm*. Um exemplo dessa curva é mostrada a seguir 6.17. A curva preta indica a rampa crescente de tensão 0-10 *V* e a curva vermelha a decrescente 10-0 *V*. Observa-se claramente a discontinuidade na corrente em 8,026 *V*, ponto o qual associamos a formação do MR. Após ele ocorre uma saturação do

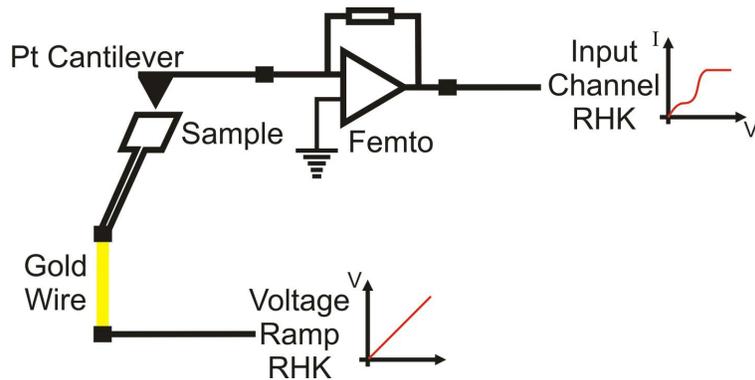


Figura 6.16: Esquema da montagem experimental com a qual foram feitas as medidas de formação de MR.

amplificador e, na rampa decrescente de tensão tem-se uma relação aproximadamente linear entre i e v .

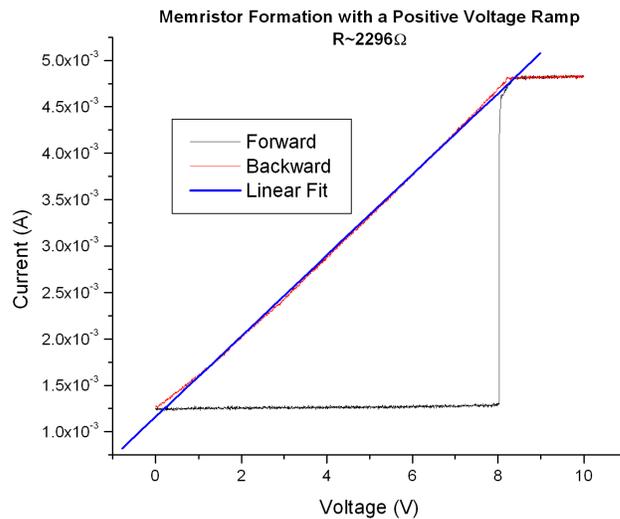


Figura 6.17: Curva de formação de um MR. Na curva *forward* tem-se a mudança abrupta na corrente em 8.0 V. Na curva *backward* observa-se o comportamento linear indicando a formação de ma resistência. A partir do ajuste linear obteve-se um valor R_{tot} de 2296 Ω .

A partir do ajuste linear (em azul na figura 6.17) obteve-se um valor R_{tot} de 2296 Ω para aquilo que denominamos de resistência total. Essa resistência é a associação das resistências do *pad* (R_{pad}), da eletrônica externa (R_{ext}) e do MR (R_{MR}). Esse valor mostra que de fato há uma transformação na amostra e que não houve curto circuito entre a ponta e o *bottom electrode*. Isso porque M_{tot} é maior do que a soma de R_{pad} com R_{ext} , que é da ordem de 400 Ω . O valor de

M_{MR} obtido foi de 1898Ω .

Logo após a formação do MR, rampas de tensão negativa eram aplicadas na tentativa de alterar o estado do dispositivo. Isso era feito sem que a ponta fosse movimentada. As tensões aplicadas iam de $0 V$ a $-10 V$. Porém o sistema apresentou instabilidades ao longo do experimento, conforme o número de rampas aplicadas aumentava. Isso ocorre devido a alterações na estrutura da ponta que são causadas pelas sucessivas passagens de corrente elétrica por ela (*annealing*). Esse problema mostrou-se uma das grandes limitações da utilização da ponta do *cantilever* como eletrodo.

Essas instabilidades são refletidas também nas curvas $i-v$. Na figura 6.18 tem-se uma curva medida para valores negativos de tensão onde observa-se claramente instabilidades nas medidas. Foram feitos ajustes lineares em ambas as curvas e a partir valores de R_{tot} iguais a 1837Ω para a curva preta e 1939Ω para a curva vermelha (exibida na figura). Há também uma pequena histerese entre as curvas, além de pequenos saltos na corrente. Acredita-se que esses pequenos saltos são consequência de alterações no formato da ponta por *annealing* que afetam por sua vez o contato elétrico com a amostra.

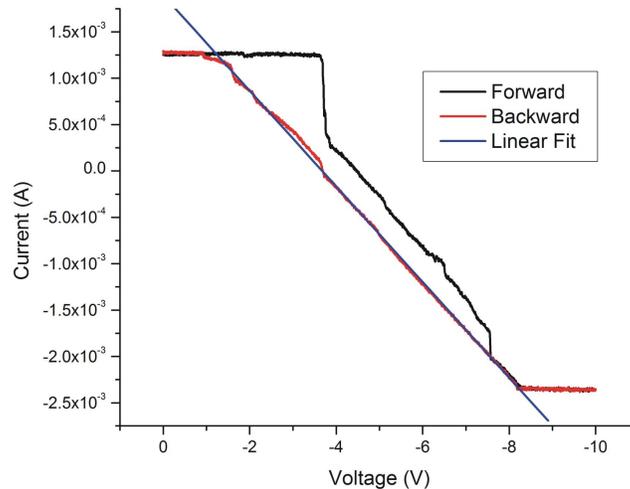


Figura 6.18: Curva de $i-v$ para valores negativos de tensão durante tentativa de *switching* para um novo estado do MR. As curvas apresentam instabilidades e uma pequena histerese entre si. Foram feitos ajuste nas partes lineares de cada curva a partir da qual obteve-se os seguintes valores de R_{tot} : 1939Ω (curva vermelha - ajuste na figura) e 1837Ω (curva preta).

Nas tentativas de provocar uma mudança de estados do MR, foram medidas várias curvas de corrente-tensão. Na figura 6.19 tem-se duas curvas onde um comportamento não-linear mais semelhante ao relatado na literatura é pronunciado. A figura 6.19a mostra duas rampas de $0 V$ a

–10 V aplicadas no mesmo ponto. As figuras 6.19b e 6.19c mostram curvas de –10 V a +10 V aplicadas em outras regiões da amostra.

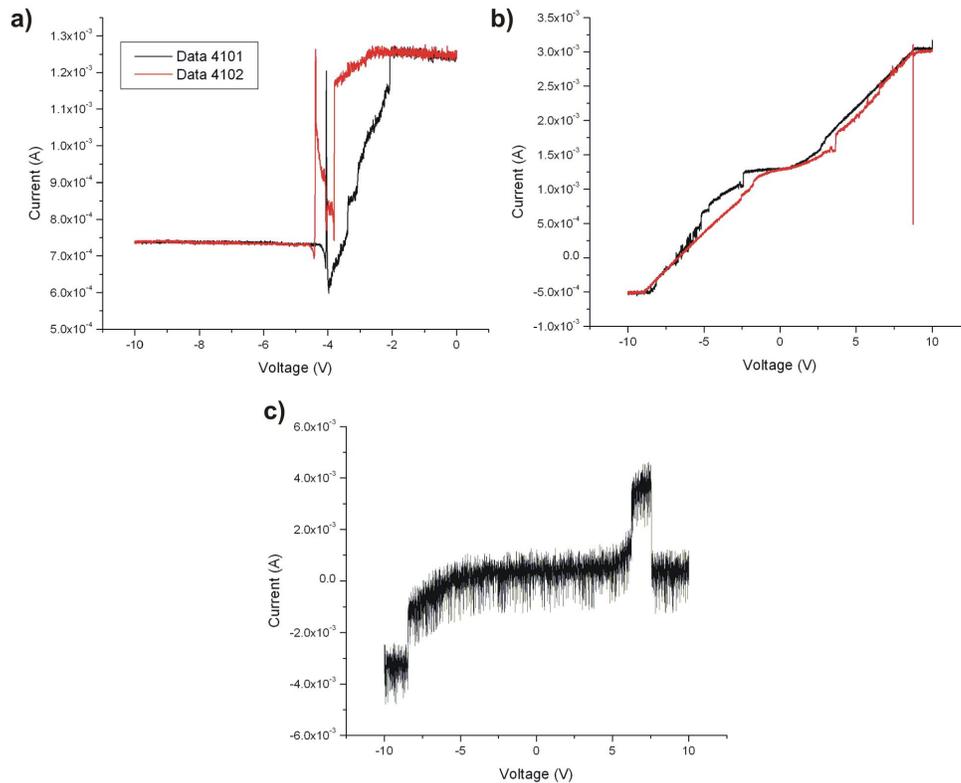


Figura 6.19: Duas curvas de $i-v$ para valores negativos de tensão (a) e curvas para valores positivos e negativos (b e c) durante tentativa de *switching* do MR. As curvas apresentam um comportamento não-linear mais evidente uma pequena histerese entre si.

A curva da figura 6.19c mostra um comportamento mais próximo daquilo discutido nas referências (retificador), embora esteja muito ruidoso. Após a medida dessa curva em específico a ponta perdeu o contato com a amostra e mediu-se uma corrente nula.

A não-linearidade das curvas e a histerese não são tão pronunciadas como esperava-se. Uma hipótese para explicar isso é a mesma das instabilidades nas medidas. Ao se passar corrente por uma região tão pequena, ocorre um aquecimento local que pode não apenas alterar a estrutura da ponta, mas também evaporar o filme fino de TiO_2 deixando uma camada mais fina entre o eletrodo de baixo e a ponta. Com a diminuição dessa camada, espera-se que o efeito torne-se mais fraco.

Várias tentativas de se observar o *switching* foram realizadas. A seguir tem-se um esquema das medidas no *pad* 04 (figura 6.20). Em alguns casos, durante essas tentativas foram observadas as curvas características de formação. No esquema são discriminadas as formações positivas das

negativas. Os valores de R_{MR} mostraram variações consideráveis com a polaridade do *bias* aplicado na formação.

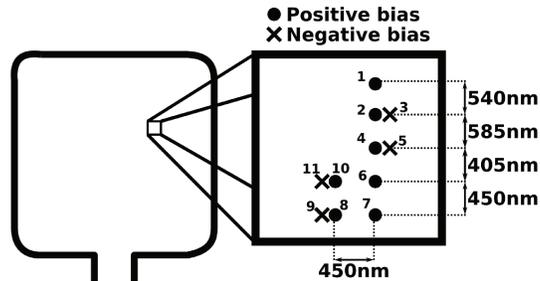


Figura 6.20: Esquema mostrando a sequência de medidas em uma determinada região do *pad* 04 para tentar se observar o *switching* de estados do MR. Ao longo das medidas observou-se a formação de MR com rampas negativas de tensão (sinalizadas por um ×).

A fim de se avaliar os efeitos do processo de formação e das tentativas de se trocar de estados no MR, foram feitas imagens de SEM da mesma região considerada no esquema da figura 6.20. Na figura 6.21a tem-se a superfície de um *pad* intacto, no qual não foram feitos experimentos. As manchas escuras são contaminações principalmente de carbono. As figuras 6.21b-d são as iamgens das regiões do experimento. Nota-se que há alterações críticas na superfície, evidenciando que o filme fino de TiO_2 foi sensível as sucessivas rampas de tensão aplicadas. A repetição dos experimentos em uma mesma região contribuiu para acentuar os efeitos sobre o filme.

Nota-se nas imagens da região do experimento que algumas das deformações da superfície se assemelham a pequenas erupções, enquanto outras não. Isso é um efeito da polaridade do *bias* aplicado. Quando aplica-se uma tensão entre os eletrodos ocorre a movimentação de portadores de carga, que no caso do filme são íons de oxigênio. Esses íons são atraídos pelo eletrodo positivo e lá se recombina formando moléculas de O_2 .

Caso a ponta contenha o potencial positivo, a formação de gás oxigênio ocorre na superfície do filme semiconductor (entre o filme e a ponta) e o gás é liberado para o ambiente sem maiores problemas. Porém, no caso em que o *bottom electrode* possui o potencial positivo, a formação de gás de se dá entre esse eletrodo e o filme fino, confinando o gás produzido. Esse gás, ao ser liberado, causa essas pequenas erupções mostradas nas imagens de microscopia [119].

Procurou-se verificar também o comportamento das curvas $i-v$ em função do *offset* aplicado ao piezo Z que movimenta o sensor LER-*cantilever*. Para tal formou-se um MR e a partir da posição de formação deslocou-se a ponta em direção a amostra enquanto media-se as curvas de corrente-tensão. Durante esse processo a ponta não teve sua posição X-Y alterada. O resultado desse experimento é exibido na figura 6.22.

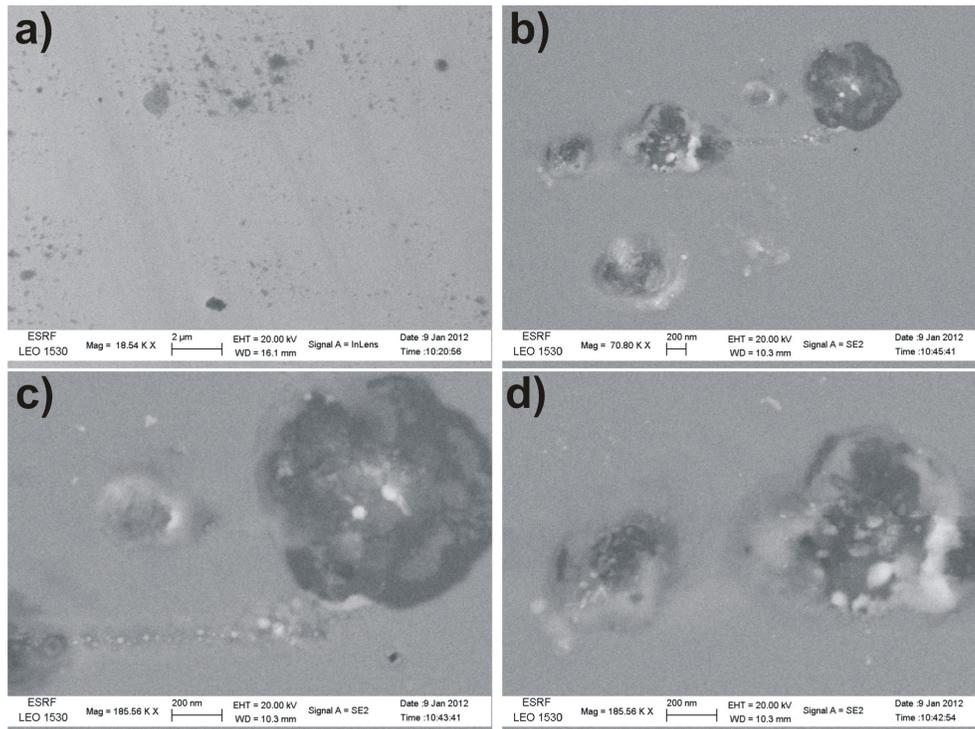


Figura 6.21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma *pad* virgem (a) e da região onde os experimentos de *switching* foram realizados (b-d).

Observando as curvas, pode-se ver que há uma alteração não monotônica no valor da resistência em função do *offset* aplicado. Isto é aferido observando-se a variação da inclinação das curvas. A primeira medida após a formação do MR apresenta uma inclinação maior (curva vermelha) indicando uma queda da resistência em relação a referência (curva preta). Considerando apenas as outras medidas, a resistência apresentou uma variação monotônica com o *offset*, aumentando de valor conforme o deslocamento em direção a amostra aumentava.

Valores de força medidos não são fornecidos, pois o sensor utilizado não foi previamente calibrado. Por essa razão as curvas são apresentadas em função do deslocamento e não da força aplicada. Contudo, essa medida ainda é contra-intuitiva, uma vez que esperava-se que com o aumento da pressão exercida, a ponta se aproximaria do eletrodo de baixo, diminuindo a quantidade de filme fino entre eles diminuindo consequentemente a resistência. Contudo, esse não foi o comportamento observado. Uma possível explicação para isso está no fato da constante elástica do *cantilever* ser relativamente baixa, de modo que ao aumentarmos a distância ele se deforma, não alterando a distância entre os eletrodos.

Imagens de AFM foram feitas após a formação de um MR. Para a obtenção da imagem foi utilizado o mesmo sensor com o qual o MR foi formado (figura 6.23). Não foram aplicadas

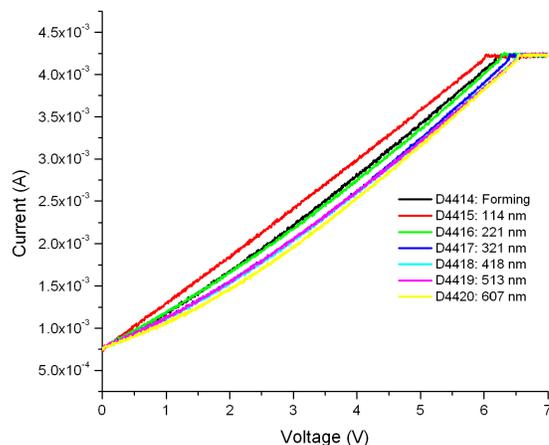


Figura 6.22: Curvas $i-v$ para diferentes valores de *offset* para o piezo Z que que desloca o conjunto LER-cantilever. Tomou-se a curva de formação do MR como referência e a partir dela o conjunto era deslocado em direção a amostra. Os valores de deslocamento são em relação a formação.

voltagens entre o eletrodo e a ponta durante a formação da imagem. A qualidade da mesma é bem baixa devido a deterioração da ponta e dificuldades de controle do microscópio. Utilizou-se modulação em amplitude (*tapping mode*) com um *offset* em amplitude de 95%. Posteriormente verificou-se que o microscópio tornava-se mais estável utilizando-se o controle em fase. A região marcada pela elipse vermelha indicada o local aproximado da formação do MR.

Conforme explicitado anteriormente, a principal motivação para substituir o eletrodo superior nos *cross-pointed devices* por uma ponta de prova de AFM é o intuito de fabricar MR's realmente localizados espacialmente. Ao contrário dos dispositivos em cruz, onde a região de formação é da ordem de $100 \mu m^2$, ao utilizar a ponta, espera-se que essa região seja aproximadamente da ordem do diâmetro da mesma. Essas pontas comerciais possuem um diâmetro típico da ordem de $30 nm$ aproximadamente, com isso a região de formação seria de algo em torno de $900 nm^2$. Isso representa um diminuição de $9 \cdot 10^6$ vezes na área.

Procurou-se então avaliar espacialmente os efeitos elétricos da formação de um MR na amostra utilizando a ponta, bem como tentar criar um *array* de MR. Para tal adotou-se o seguinte procedimento: formou-se o MR em um determinado ponto e então repetiu-se as características de formação na região ao redor e mediu-se curvas $i-v$. Os dados estão resumidos na tabela 6.2 e na figura 6.24 a seguir.

Como pode-se ver, os valores das resistências não apresentaram variações significativas de

Tabela 6.2: Relação entre os pontos, posições (X e Y), R_{tot} e R_{MR} do array de MR. Os pontos marcados por * são aqueles onde foram observadas os degraus de formação de MR nas curvas ι - ν .

Ponto	Posição X (nm)	Posição Y (nm)	R_{tot} (Ω)	R_{MR} (Ω)
*01	0.0	0.0	1099.5	621.5
*02	0.0	850.0	1122.0	644.0
03	0.0	1734.0	1160.8	682.8
*04	0.0	3111.0	1112.0	634.6
05	1091.4	-6.8	1379.2	901.2
*06	2261.0	-6.8	1487.6	1009.6
07	3559.8	-6.8	1792.7	1314.7
08	1118.6	901.0	1500.2	1022.2
09	2288.2	877.2	1831.9	1353.9
10	3559.8	877.2	1157.4	679.4
11	3587.0	1863.2	1672.3	1194.3
12	2233.8	1836.0	1736.6	1258.6
13	1142.4	1890.4	1811.3	1333.3
14	1064.2	3240.2	1836.6	1358.6
15	2233.8	3240.2	1193.3	715.3
16	3481.6	3240.2	1163.6	685.6
17	-1040.4	-734.4	1225.6	747.6
18	-2237.2	-1880.2	1356.8	878.8
19	-3403.4	-3230.0	1160.5	682.5

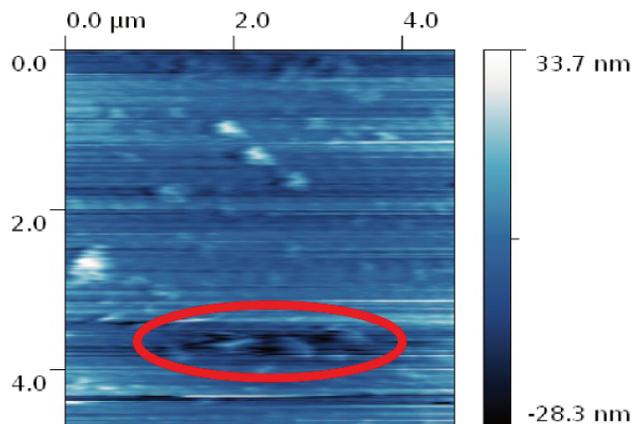


Figura 6.23: Imagem de AFM em *tapping mode* da amostra logo após a formação de um MR. O mesmo sensor utilizado para formar o MR foi aplicado na aquisição da imagem. A elipse vermelha indica a região de formação.

um ponto para o outro. Contudo, o mais surpreendente foi que observação de apenas 04 curvas características de formação de MR. A interpretação desses dados ainda não foi concluída, porém acredita-se que esteja relacionada com a observação dos canais condutores das fases de Magnéli [23].

6.8 Perspectivas

As amostras retornaram ao Brasil e pretende-se realizar novos experimentos a fim de obter resultados suficientes que permitam retirar algumas novas conclusões a respeito do tema. Estes experimentos estão descritos a seguir.

Uma das grandes limitações do *setup* experimental é que não é possível visualizar os efeitos na superfície da amostra conforme a ponta de prova é forçada contra a amostra e as rampas de tensão são aplicadas. Este período corresponde ao momento mais importante do experimento, de modo que seria interessante ter acesso a esse tipo de informação.

Pretende-se então repetir o experimento, porém *in situ* utilizando o nanomanipulador. Além da vantagem citada anteriormente, há também a realização do experimento em um ambiente controlado, diminuindo a ação de efeitos externos, como pontes capilares entre a ponta e a amostra, oxidação da amostra com a aplicação da corrente devido a presença de água, contaminações, etc.

A mudança mais complexa necessária para a realização desse tipo de experimento é a confecção do sensor de força, ou seja, a produção de uma ponta de prova fina e condutora. Os materiais

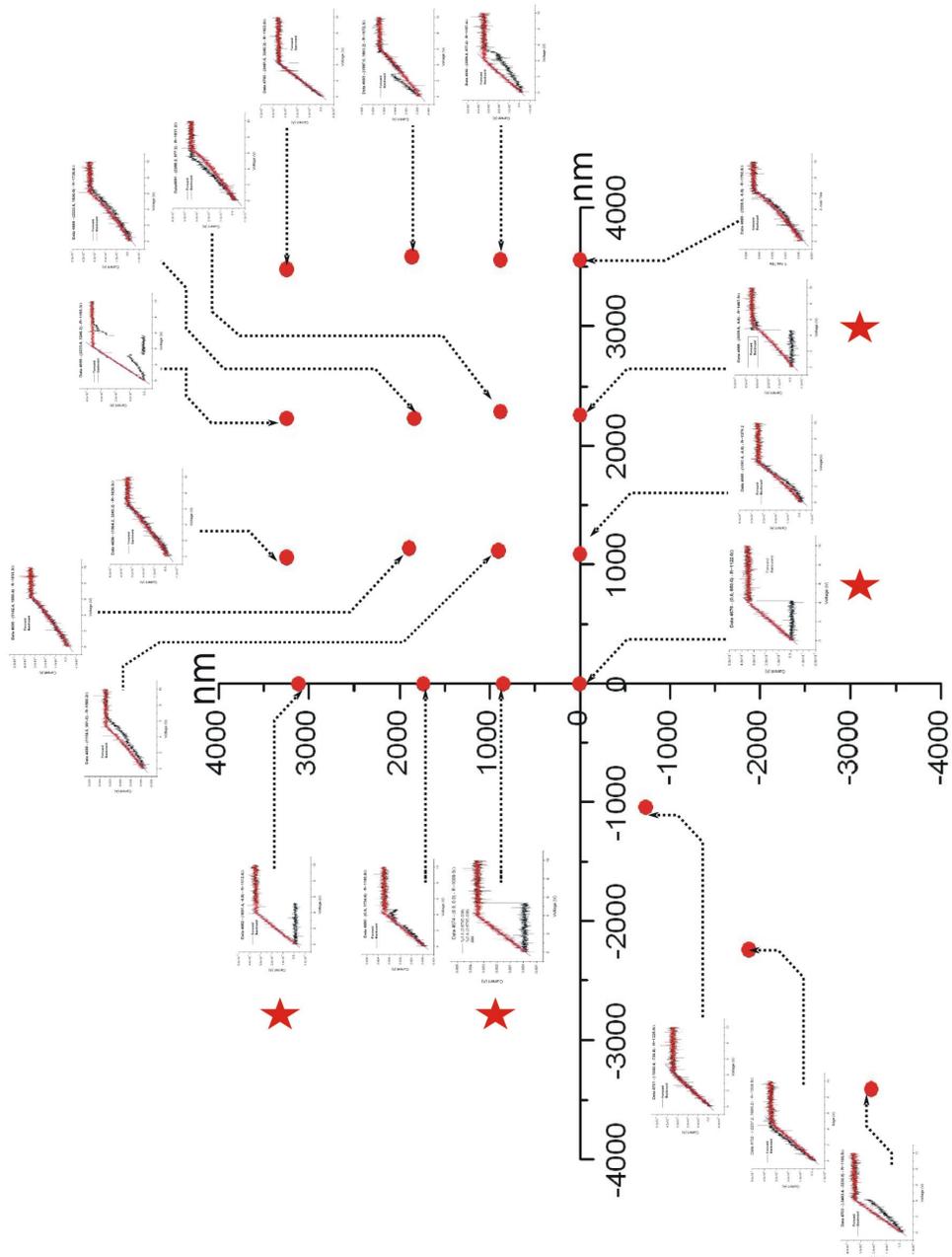


Figura 6.24: Esquema mostrando a distribuição de pontos com as respectivas curvas ν - ν . Os pontos marcados pelas estrelas são aqueles onde as curvas apresentam os degraus típicos da formação de um MR.

considerados para a ponta são ouro e platina. Outra possibilidade é utilizar o tungstênio, porém será necessário montar um sistema *in situ* de *annealing* da ponta para retirar a camada de óxido que é formada no processo de fabricação da ponta.

As medidas apresentadas anteriormente foram todas realizadas aplicando-se rampas de tensão DC. Seria interessante também verificar o comportamento dos dispositivos para tensões alternadas. Para tal seria necessário acrescentar ao *setup* experimental um *lock-in* para a aquisição dos dados. Trata-se de um ponto interessante a ser avaliado, o efeito que a variação do tipo de tensão aplicada tem sobre o dispositivo.

Outro experimento possível é através da utilização do nanomanipulador com duas pontas de prova. O procedimento consiste em repetir a aplicação de tensão com uma das pontas e com a outra realizar *probing* de outra região da amostra simultaneamente, como indicado na figura 6.25a. O interesse de se realizar essa medida é para avaliar o quão localizado são os efeitos de se aplicar a tensão em uma região da amostra.

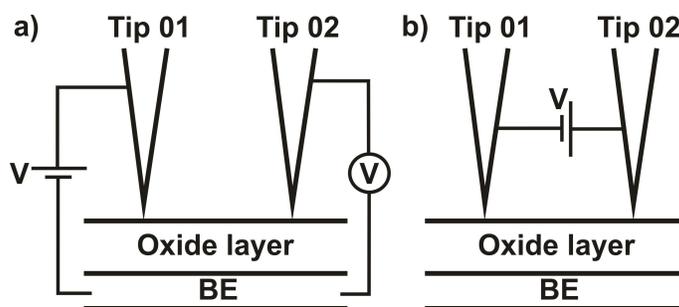


Figura 6.25: Esquema de um experimento com duas pontas de prova (*tips*) que procura verificar a localização dos efeitos de se aplicar tensão na amostra (a). Experimento para a tentativa de formação de um MR horizontal, no qual ambos os eletrodos são substituídos por pontas de prova (b).

Como mencionado, a motivação para se utilizar a ponta do *cantilever* como eletrodo superior é de levar a localização do MR a um novo limite. Com esse procedimento pode-se verificar experimentalmente se isso de fato acontece, ou se há um limite para a localização do mesmo. A partir dos resultados obtidos com o LER (figura 6.24), e com as imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (figura 6.12) [23] acredita-se que essa localização possa ser limitada por regiões que contenham um número mínimo de filamentos.

Um último experimento a ser realizado seria a tentativa de se formar um MR horizontal. Isso consistiria em substituir ambos os eletrodos por pontas de prova (figura 6.25b). Para tal, no entanto, é necessário antes compreender os resultados obtidos com a substituição de apenas um eletrodo, para só então estender o conceito para o caso de substituir ambos.

Conclui-se com isso a seção referente aos trabalhos realizados no estudo e na aplicação dos sensores de força baseados nos LER's e as perspectivas com relação ao assunto.

Capítulo 7

Perspectivas

Durante nossa discussão ao longo das diversas partes que englobam o desenvolvimento do sensor de força, apontamos as principais limitações de nosso sistema juntamente com a sugestão de melhoramentos e de novas considerações para aplicações futuras. As principais preocupações relacionaram-se com a caracterização mais aprofundada de partes específicas do sensor, como efeitos da ponta de prova e da cola nas medidas de força, no desempenho do sensor, a fim de torná-lo sensível a forças menores e com respeito a sua aplicação em outros experimentos *in situ* de microscopia. A seguir tratamos desses aspectos com mais detalhes.

A necessidade da criação de padrões de referência de forças para calibração dos sensores é um dos maiores problemas para a realização de estudos quantitativos de nanomecânica. Atualmente a técnica mais utilizada baseia-se na aplicação de *cantilevers* de AFM, seja como sensores de força, seja como referências para calibração. De qualquer forma, a calibração dos *cantilevers* é fundamental e hoje fornecem valores com erros da ordem de 10%. Seria dessa forma interessante o aprimoramento da calibração das alavancas para a redução dos erros. Outra alternativa a ser considerada seria a substituição dos *cantilevers* por outras estruturas que permitissem uma melhor caracterização. Assim, para que as medidas de forças evoluam de um modo geral, esses avanços são fundamentais.

Um ponto mais específico com relação ao nosso sensor de forças seria a caracterização das influências da ponta de prova e da cola utilizada para fixá-la ao braços do TF. Desconhecemos estudos específicos sobre as propriedades mecânicas de pontas de prova, porém é de grande relevância determinar os efeitos que elas possuem na medição da força. O mesmo pode ser considerado para a cola epóxi utilizada na fixação da ponta ao diapasão.

Seria de grande interesse também aplicar o sensor em regiões de forças $\leq 4 \text{ nN}$, contudo nos deparamos com algumas limitações técnicas relacionadas com nosso sistema de excitação do

diapasão que comprometem a calibração do sensor nesta região. Como vimos, para estes valores de força, temos um problema de contato intermitente entre a ponta e o *cantilever* que pode ser solucionado alterando a excitação do TF para valores menores do que os 4 *mV* aplicados em nossas medidas.

Estes avanços contribuiriam para a aplicação do sensor de forças na caracterização mecânica de pontas de prova compostas à base de CNT e de carbono amorfo. Foi verificado em nosso grupo a melhora de desempenho de pontas de prova quando CNT's eram acoplados e uma camada de carbono amorfo resultante de EBID era depositada ao seu redor [33]. Nosso interesse em desenvolver o sensor de forças foi para a caracterização mecânica dessas pontas, uma vez que elas representam a principal ferramenta para a nanomanipulação *in situ* em um SEM. Ainda considerando o estudo das pontas compostas, precisamos relembrar que a maior aplicação de CNT's na indústria é na forma de materiais compostos a base de carbono. Com este estudo poderíamos obter informações relevantes a respeito, o que seriam claramente resultados de alto impacto científico e tecnológico.

A instrumentação de novos tipos de ferramentas dedicadas ao estudo de nanomecânica permite um grande leque de possibilidades e de melhoramentos, de modo que as perspectivas podem se estender facilmente. Selecionamos aqui as que podem, de acordo com nossa experiência, fornecer avanços significativos ao desempenho de nosso sensor de forças e às aplicações de interesse de nosso grupo de pesquisa.

Capítulo 8

Conclusões

A motivação para o desenvolvimento do trabalho descrito nesta tese está na necessidade de se quantificar as forças aplicadas durante experimentos de nanomanipulação *in situ* em um SEM. Poderíamos a princípio realizar um trabalho de aplicação direta de nosso nanomipulador com experimentos exclusivos de manipulação, porém acreditamos que a implementação de um sensor de forças para estas medidas abrirá novas linhas de trabalho, sendo portanto bastante enriquecedor, tanto do ponto de vista científico, quando do processo de formação de recursos humanos.

Este problema envolveu vários pontos considerados atualmente como grandes desafios na área de estudos das propriedades mecânicas de nano-objetos. Questões importantes como desenvolvimento de pontas de prova, integração do sensor a outros sistemas e quantificação dos resultados compõem o núcleo deste trabalho de doutorado. Desta forma procuramos discutí-los separadamente ao longo do texto, nos esforçando para evidenciar as dificuldades encontradas, as soluções sugeridas e fornecendo ainda uma análise sempre crítica dos resultados obtidos.

Construímos assim um sensor de forças baseado em diapasões de quartzo, *tuning forks*, que opera em modo contato, sensível a forças da ordem de 1 nN num intervalo de 1 nN a 100 nN e cujas medidas são completamente independentes das imagens de microscopia. Estas características configuram uma nova forma de aplicar esse componentes como sensores de força, tendo em vista que sua aplicação usual é feita em modos dinâmicos de AFM, AM-AFM e FM-AFM [14], ou seja, em modo não-contato.

Outro ponto importante está no fato de buscarmos desenvolver um sensor que desacoplasse as medidas de força das imagens de microscopia. Usualmente as forças medidas em experimentos *in situ* de microscopia utilizam *cantilevers* de AFM como sensores, e estes requerem a determinação do deslocamento Δx das alavancas para a quantificação via lei de Hooke ($F = k\Delta x$).

Isto é geralmente feito a partir das imagens de microscopia, por meio da contagem de pixels. Trata-se de um processo complicado, onde a determinação dos erros não é bem estabelecida, podendo chegar ao limite de considerarem erros de $\pm 1/2$ pixel [39]. Como nosso sensor tem a quantificação baseado em medidas elétricas, situações como estas não ocorrem, uma vez que os erros dos equipamentos de medição são muito bem determinados.

Nosso sensor é composto então de um *tuning fork* ao qual acoplamos uma ponta de prova feita a partir da corrosão/polimento eletroquímico de um fio de tungstênio, processo análogo a produção de pontas para microscopia de tunelamento, STM. Devido as limitações de nossa montagem, utilizamos um posicionamento da ponta que foge às configurações usuais de sensor de forças normais e laterais, tratando-se portanto de uma configuração híbrida, com a ponta em um ângulo de $\approx 45^\circ$ com o braço do diapasão. Com a diminuição da espessura do fio utilizado para produzir a ponta foi possível acoplar apenas uma ponta ao diapasão mantendo-o desbalanceado. Embora esta montagem não seja a considerada ideal, obtivemos picos de ressonância com fatores de qualidade da ordem de 10000, sendo assim bastante razoáveis.

Nossos maiores esforços se concentraram na definição dos sistemas de excitação e de aquisição e nas interpretações dos testes realizados. Essas dificuldades são naturalmente esperadas quando busca-se criar uma nova metodologia, e devido ao grande número de variáveis do problema uma quantidade significativa do tempo da tese foi dedicada a este ponto. Definimos um sistema baseado em um amplificador *lock-in* como o mais adequado para a realização das medidas, e os sinais adquiridos do TF foram corrente elétrica e sua fase. As intensidades dos sinais eram de nA e de dezenas de graus respectivamente, e a precisão do equipamento era de $\pm 1 pA$ e $\pm 1^\circ$.

A calibração do sensor foi feita de modo bastante empírico, por meio da deformação *in situ* de um *cantilever* de AFM previamente calibrado e o correspondente monitoramento dos sinais do diapasão. Devido a melhor precisão nas medidas, optamos por relacionar as forças obtidas na deflexão da alavanca com a amplitude da corrente no pico de ressonância, e construímos assim a relação entre a força aplicada e o sinal gerado pelo TF. Conseguimos assim desacoplar a quantificação das forças das imagens de microscopia. Medidas de calibração do sensor foram feitas no intervalo de 1-100 nN com erros da ordem de 1-4 nN .

Definimos então uma região adequada de operação do sensor entre 4 nN e 40 nN , e realizamos experimentos de cisalhamento entre *bundles* de nanotubos de carbono *in situ* no SEM. Nestas medidas avaliamos quantitativamente as influências das forças de van der Waals no escorregamento entre os tubos, e obtivemos forças da ordem de algumas dezenas de nN , entre 14 nN e 35 nN . Estes dados foram então interpretados sob a perspectiva de um modelo que descreve o comportamento mecânico de materiais compósitos e uma concordância razoável foi obtida.

Dentre as principais limitações de nosso sensor podemos apontar a inexistência de padrões de força que sensores nanométricos na escala $\leq nN$. Como vimos, a referência de forças utilizada por nós tratava-se de *alavancas* convencionais de AFM, que foram calibradas com uma precisão da ordem de 7%. Caso conseguíssemos referências com uma variação um pouco menor, digamos de 5%, isso representaria uma queda de 33% no erro final das forças medidas, o que traria ao nosso sensor sensibilidades de sub- nN . Avanços significativos nessa direção foram recentemente publicados, nos quais os *cantilevers* de AFM são substituídos por nanofios de Si [6]. Estes permitem melhor caracterização estrutural, e são dessa forma uma alternativa interessante a ser explorada.

Para minha formação foi muito importante poder desenvolver um trabalho com este nível de complexidade, nos quais são necessários conhecimentos em áreas muitas vezes bastante distintas da formação acadêmica de um físico. Oportunidades de se trabalhar com instrumentação científica são raras mesmo em laboratórios internacionais, e são poucos os grupos no Brasil que realizam este tipo de pesquisa.

Talvez esse número limitado de pessoas trabalhando com instrumentação justifique a falta de compreensão da comunidade científica com relação aos obstáculos encontrados e o tempo necessário para a busca de soluções adequadas. Este processo retarda a geração de resultados, e a decorrente ausência de artigos não é bem-vista. Interpretações como essa levaram o avaliador designado pela agência financiadora a solicitar o cancelamento da bolsa vinculada ao projeto. Em contraste temos a opinião bastante positiva do revisor do artigo que ressaltou nossa abordagem empírica como uma alternativa interessante para o problema. A seguir reproduzimos partes das cartas de resposta do revisor: *"Still, I think that this work is worth publishing in a high rated review like RSI, especially for the easy empirical approach. I've seen several labs avoid tuning forks due to the modeling complexity. With this empirical approach, you don't need modeling the sensor."* e *"Please do not misunderstand me. If I write long reviews is because I think that the paper is very interesting. I'm not saying that you should remake the experiment with an aligned tip, for me, it's much more interesting like this, because you can see a lot of things that you probably wouldn't see. Sometimes "perfect" experiments blind us, and you learn less."*

As dificuldades técnicas envolvidas em projetos como este são altíssimas, e consequentemente não há garantias de que os objetivos propostos serão de fato alcançados. Experimentos de nanomanipulação *in situ* em um SEM são, por si só, bastantes desafiadores, tratando-se de um trabalho meticuloso que exige, além de muito cuidado, extrema paciência. O desenvolvimento do sensor se mostrou ainda mais complexo, uma vez que nossa abordagem, apesar de simples, é completamente original. Com isso acabamos por dedicar parte significativa do tempo da tese

sobre uma decisão que no fim não correspondeu com as expectativas.

Graças a nossa insistência, conseguimos compreender as características básicas do sensor e o seu funcionamento, permitindo sua aplicação bem sucedida em experimentos de prova de conceito. Neste ponto no entanto temos o que considero nosso maior infortúnio, uma vez que logo após a obtenção dos primeiros resultados promissores, o SEM utilizado foi desinstalado pela instituição responsável e desde então permaneceu desligado. Com isso não pudemos colher os frutos de nossos esforços, pois o desligamento do microscópio significou o fim do projeto, não permitindo que explorássemos o sensor na obtenção de novos resultados. Como trata-se de uma área de fronteira da ciência, e comparando a performance do nosso sensor de força com a de outros dispositivos, não temos porque não acreditar que dados muito interessantes e de alto impacto seriam adquiridos.

Buscamos com isso realizar contribuições significativas, fugindo daquilo que chamamos de ciência incremental. Todavia, devido à circunstâncias que fogem ao nosso controle isto não foi possível. Ainda assim, acreditamos firmemente que o objetivo do doutorado do ponto de vista de formação de recurso humano foi muito bem cumprido. Os esforços realizados por todos os envolvidos no contorno dos inúmeros obstáculos encontrados, nos erros cometidos e no processo de descobrimento de novas alternativas são partes indispensáveis para o amadurecimento de qualquer um, e suas contribuições são inestimáveis para mim. Termino assim este trabalho, grato a todos por toda essa colaboração a mim dada.

Apêndice A

Código do Programa de Controle do *Signal Analyzer*

```
# Signal Analyzer Interface Program Version 2 – S.A.I.P.–02
```

```
set port "/dev/ttys000"  
set baud 9600  
set parity "n"  
set stop 1  
set out [open "/Users/Documents/Data Geral/" w ]  
set handle ""  
set handle2 ""  
set stopped 0  
set count 0  
set c 0  
set xpos 10  
set ypos 10  
set height 100  
set tmp 0  
set tmp2 0  
set outx0 "OUTX0\r"  
set locl "LOCL0\r"  
set i 0  
set time 10
```

```
set data 8
set data2 8
set data3 8
set data4 8
set data5 8
set data6 8
set data7 8
set value 0
set value2 0
set value3 0
set value4 0
set value5 0
set value6 0
set value7 0
set mrkx 0
set mrky 0
set unit 0
set fspn 0
set flin 0
set fstr 0
set fend 0
set counter 00
set freqscan 0
set i 0
```

```
frame .top -borderwidth 10
```

```
# port initialization button
```

```
button .init -text "Connecting" -command {
    set handle [open $port r+]
    fconfigure $handle -blocking 0 -translation binary\
    -mode "$baud,$parity,$data,$stop"
    puts $handle "OUTX 1" ;
    # OUTX 0:connects GPIB, OUTX 1:connects RS232
```

```

        flush $handle
        .txt insert end "Serial Port opened and connected.\n"
        update}

# Clear text window
button .clear -text "clean" -command {
    update
    .txt delete 1.0 end}

# Start button: Starts/Resets the measurements ,
button .start -text "Start" -command {
    puts $handle "STRT"
    flush $handle}

# Pause button: Pause the SA.
button .pause -text "Pause" -command {
    puts $handle "PAUS"
    flush $handle}

# Continue button: To continue the measurements
button .cont -text "Continue" -command {
    puts $handle "CONT"
    flush $handle}

# Marker Maximum button: Move the marker to the maximum
button .mkmx -text "Maximum" -command {
    puts $handle "MKMX 0"
    flush $handle}

# Marker Minimum button: Move the marker to the minimum
button .mkmn -text "Minimum" -command {
    puts $handle "MKMN 0"
    flush $handle}

```

```

# Marker to center button: Move the marker to the center
button .mkn -text "Center" -command {
    puts $handle "MKCN 0"
    flush $handle}

# Marker X position button: Acquire the Marker X position
button .mrkx -text "X position" -command {
    set reset 1
    puts $handle "MRKX ? 0"
    flush $handle
    set mrkx ""
    set value2 ""
    set tmp ""
    set data2 [ read $handle 1 ]
    while {$data2 != "\r"} {
        set data2 [ read $handle 1 ]
        set size [ string length $data2 ]
        if {$size & $data2 != "\r"} {
            set value2 $tmp$data2
            set tmp $value2}}
    update
    set mrkx $value2
    .txt insert end "Marker X Position: $mrkx Hz\n"}

#Acquire Marker Y position button: Acquire Marker Y position
button .mrky -text "Y position" -command {
    set reset 1
    puts $handle "MRKY ? 0"
    flush $handle
    set mrky ""
    set value3 ""
    set tmp ""
    set data3 [ read $handle 1 ]
    while {$data3 != "\r"} {

```

```

        set data3 [ read $handle 1 ]
        set size [ string length $data3 ]
        if {$size & $data3 != "\r"} {
            set value3 $tmp$data3
            set tmp $value3}}
puts $handle "UNIT ? 0"
flush $handle
set unit ""
set value4 ""
set tmp ""
set data4 [read $handle 1]
while {$data4 != "\r"} {
    set data4 [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data4 ]
    if {$size & $data4 != "\r"} {
        set value4 $tmp$data4
        set tmp $value4}}
if {$value4 == 0} {set value4 Vpk\n}
if {$value4 == 1} {set value4 Vrms\n}
if {$value4 == 2} {set value4 Vpk^(2)\n}
if {$value4 == 3} {set value4 Vrms^(2)\n}
if {$value4 == 4} {set value4 dBVpk\n}
if {$value4 == 5} {set value4 dBVrms\n}
if {$value4 == 6} {set value4 dBm\n}
if {$value4 == 7} {set value4 dBspl\n}
update
set mrky $value3
set unit $value4
.txt insert end "Marker Y Position: $mrky $unit"}

```

```

#Acquire FFT Span button: Acquire FFT span
button .fspn -text "FFT Span" -command {
    set reset 1
    puts $handle "FSPN ? 0"
}

```

```

flush $handle
set fspn ""
set value6 ""
set tmp ""
set data6 [ read $handle 1 ]
while {$data6 != "\r"} {
    set data6 [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data6 ]
    if {$size & $data6 != "\r"} {
        set value6 $tmp$data6
        set tmp $value6}}
update
set fspn $value6
.txt insert end "FFT Span: $fspn Hz\n"}

```

```

#Acquire FFT Resolution button: Acquire FFT resolution
button .flin -text "FFT Resolution" -command {
    set reset 1
    puts $handle "FLIN ? 0"
    flush $handle
    set flin ""
    set value5 ""
    set tmp ""
    set data5 [ read $handle 1 ]
    while {$data5 != "\r"} {
        set data5 [ read $handle 1 ]
        set size [ string length $data5 ]
        if {$size & $data5 != "\r"} {
            set value5 $tmp$data5
            set tmp $value5}}
    if {$value5 == 0} {set value5 100}
    if {$value5 == 1} {set value5 200}
    if {$value5 == 2} {set value5 400}
    if {$value5 == 3} {set value5 800}
}

```

```

update
set flin $value5
.txt insert end "FFT Resolution: $flin lines\n"}

#Acquire Start Frequency button: Acquire Start Frequency
button .fstr -text "Start Freq." -command {
    set reset 1
    puts $handle "FSTR ? 0"
    flush $handle
    set fstr ""
    set value7 ""
    set tmp ""
    set data7 [ read $handle 1 ]
    while {$data7 != "\r"} {
        set data7 [ read $handle 1 ]
        set size [ string length $data7 ]
        if {$size & $data7 != "\r"} {
            set value7 $tmp$data7
            set tmp $value7}}
    update
    set fstr $value7
.txt insert end "Start Frequency: $fstr Hz\n"}

#Acquire End Frequency button: Acquire End Frequency
button .fend -text "End Freq." -command {
    set reset 1
    puts $handle "FEND ? 0"
    flush $handle
    set fend ""
    set value7 ""
    set tmp ""
    set data7 [ read $handle 1 ]
    while {$data7 != "\r"} {
        set data7 [ read $handle 1 ]

```

```

        set size [ string length $data7 ]
        if {$size & $data7 != "\r"} {
            set value7 $tmp$data7
            set tmp $value7}}
update
set fend $value7
.txt insert end "End Frequency: $fend Hz\n"}

# Acquire button: Acquire all the data
button .acqu -text "Acquire" -command {
    set reset 1
    set outdata [ open "$counter" w ]
    set counter [ expr $counter + 1 ]
    puts $handle "DSPY ? 0"
    flush $handle
    set value ""
    set tmp ""
    set data [ read $handle 1 ]
    while {$data != "\r"} {
        set data [ read $handle 1 ]
        set size [ string length $data ]
        if {$size & $data != "\r"} {
            set value $tmp$data
            set tmp $value}}
update
set freqscan $value
puts $outdata "Marker X Position: $mrkx Hz."
flush $outdata
puts $outdata "Marker Y Position: $mrky $unit"
flush $outdata
puts $outdata "FFT Span: $fspn Hz."
flush $outdata
puts $outdata "FFT Resolution: $flin lines."

```

```

flush $outdata
puts $outdata "Start Frequency: $fstr Hz."
flush $outdata
puts $outdata "End Frequency: $fend Hz"
flush $outdata
puts $outdata "Scan data:\n$freqscan"
flush $outdata
close $outdata
after 8000
set reset 1
set outdata [ open "$counter" w ]
set counter [ expr $counter + 1 ]
puts $handle "DSPY ? 1"
flush $handle
set value ""
set tmp ""
set data [ read $handle 1 ]
while {$data != "\r"} {
    set data [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data ]
    if {$size & $data != "\r"} {
        set value $tmp$data
        set tmp $value}}
update
set freqscan $value
puts $outdata "$freqscan"
flush $outdata
close $outdata
}

```

```

# Multiple Spectra button: Acquire 100 spectra , no average ,
#                                     display A and B
button .100x1 -text "100x1" -command {
    for {set i 1} {$i<=100} {incr i} {

```

```

puts $handle "FAVG 0, 0"
flush $handle
puts $handle "FAVM 0, 1"
flush $handle
puts $handle "FAVT 0, 0"
flush $handle
puts $handle "FAVN 0,2"
puts $handle "STRT"
flush $handle
after 32000
puts $handle "PAUS"
flush $handle
set reset 1
set outdata [ open "$counter" w ]
set counter [ expr $counter + 1 ]
puts $handle "DSPY ? 0"
flush $handle
set value ""
set tmp ""
set data [ read $handle 1 ]
while { $data != "\r" } {
    set data [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data ]
    if { $size & $data != "\r" } {
        set value $tmp$data
        set tmp $value}}
update
set freqscan $value
puts $outdata "$freqscan"
flush $outdata
close $outdata
#after 8000
set reset 1
set outdata [ open "$counter" w ]

```

```

set counter [ expr $counter + 1 ]
puts $handle "DSPY ? 1"
flush $handle
set value ""
set tmp ""
set data [ read $handle 1 ]
while { $data != "\r" } {
    set data [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data ]
    if { $size & $data != "\r" } {
        set value $tmp$data
        set tmp $value}}
update
set freqscan $value
puts $outdata "$freqscan"
flush $outdata
close $outdata
#after 8000}}

```

```

# Multiple Spectra button: Acquire 10 spectra with average
#                                     of 10, both displays

```

```

button .10x10 -text "10x10" -command {
    for {set i 1} {$i<=10} {incr i} {
        puts $handle "FAVG 0, 1"
        flush $handle
        puts $handle "FAVM 0, 1"
        flush $handle
        puts $handle "FAVT 0, 0"
        flush $handle
        puts $handle "FAVN 0, 10"
        puts $handle "STRT"
        flush $handle
        after 6400000
        set reset 1
    }
}

```

```

set outdata [ open "$counter" w ]
set counter [ expr $counter + 1 ]
puts $handle "DSPY ? 0"
flush $handle
set value ""
set tmp ""
set data [ read $handle 1 ]
while {$data != "\r"} {
    set data [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data ]
    if {$size & $data != "\r"} {
        set value $tmp$data
        set tmp $value}}
update
set freqscan $value
puts $outdata "$freqscan"
flush $outdata
close $outdata
after 8000}
set reset 1
set outdata [ open "$counter" w ]
set counter [ expr $counter + 1 ]
puts $handle "DSPY ? 1"
flush $handle
set value ""
set tmp ""
set data [ read $handle 1 ]
while {$data != "\r"} {
    set data [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data ]
    if {$size & $data != "\r"} {
        set value $tmp$data
        set tmp $value}}
update $value

```

```

        set freqscan $value
        puts $outdata "$freqscan"
        flush $outdata
        close $outdata
        after 8000}

button .out -text "Out" -command { exit 0 }

text .txt -width 20 -height 10
frame .window1
entry .entry1 -textvariable counter -width 6
label .label1 -text "Measurements"
label .label2 -text "On-Off"
label .label3 -text "Markers"
label .label4 -text "Frequency"
label .label5 -text "DATA"
label .label6 -text "Function Synth."
frame .entries1
grid .label2 -in .top -row 1 -column 1 -sticky ew
grid .init -in .top -row 2 -column 1 -sticky ew
grid .clear -in .top -row 3 -column 1 -sticky ew
grid .out -in .top -row 4 -column 1 -sticky ew
grid .label1 -in .top -row 5 -column 1 -sticky ew
grid .start -in .top -row 6 -column 1 -sticky ew
grid .pause -in .top -row 7 -column 1 -sticky ew
grid .cont -in .top -row 8 -column 1 -sticky ew
grid .label3 -in .top -row 1 -column 2 -sticky ew
grid .mkmx -in .top -row 2 -column 2 -sticky ew
grid .mkmn -in .top -row 3 -column 2 -sticky ew
grid .mrkx -in .top -row 4 -column 2 -sticky ew
grid .mrky -in .top -row 5 -column 2 -sticky ew
grid .mkcn -in .top -row 6 -column 2 -sticky ew
grid .label4 -in .top -row 1 -column 3 -sticky ew
grid .fspn -in .top -row 2 -column 3 -sticky ew

```

```
grid .flin -in .top -row 3 -column 3 -sticky ew
grid .fstr -in .top -row 4 -column 3 -sticky ew
grid .fend -in .top -row 5 -column 3 -sticky ew
grid .label5 -in .top -row 1 -column 4 -sticky ew
grid .acqu -in .top -row 2 -column 4 -sticky ew
grid .100x1 -in .top -row 3 -column 4 -sticky ew
grid .10x10 -in .top -row 4 -column 4 -sticky ew
grid .entry1 -in .top -row 2 -column 5 -sticky ew
grid .txt -in .top -row 13 -column 1 -sticky ew -columnspan 10
pack .top
```

Apêndice B

Código do Programa de Controle do *Lock-in*

```
# SR830 interface program versao 7.0
# Controls lock-in, func. gen. and picomotors.

set port "/dev/ttyUSB0"
set port2 "/dev/ttyS1"
set port3 "/dev/ttyS2"
set baud 19200
set parity "n"
set data 8
set stop 1
set out [open "scan.dat" w ]
set out2 [open "point.dat" w ]
set out3 [open "config.dat" w ]
set handle ""
set handle2 ""
set handle3 ""
set stopped 0
set count 0
set c 0
set xpos 10
set ypos 10
```

```
set height 100
set tmp 0
set outx0 "OUTX0\r"
set locl "LOCL0\r"
set sens 0
set fmod 0
set oflt 0
set slvl 0
set isrc 0
set i 0
set j 0
set data2 0
set time 10
set steps 00
```

```
frame .top -borderwidth 10
```

```
# port initialization button
```

```
button .init1 -text "Lock-in" -command {
    set handle [open $port r+]
    fconfigure $handle -blocking 0 -translation binary\
    -mode "$baud,$parity,$data,$stop"
    .txt insert end "Lock-in connected\n"
    puts $handle $outx0
    flush $handle
    puts $handle $locl
    flush $handle}
```

```
button .init2 -text "Func. Gen." -command {
    set handle2 [open $port2 r+]
    fconfigure $handle2 -blocking 0 -translation binary\
    -mode "19200,n,8,1"
    .txt insert end "Func. gen. connected\n"}
```

```

button .init3 -text "Picomotor" -command {
    set handle3 [open $port3 r+]
    fconfigure $handle3 -blocking 0 -translation binary\
    -mode "19200,n,8,1"
    .txt insert end "Picomotor connected\n"
    update}

```

Frequency Scan button

```

button .fs -text "Freq. Scan" -command {
    set reset 0
    for { set i 31380} { $i <= 31430}
        { set i [expr $i + 0.5 ] } {
            if {$reset != 1} {
                puts $handle2 "FREQ $i"
                flush $handle2
                puts $handle2 "APPL?"
                flush $handle2
                .txt insert end "so far so good..."
                update
                set value2 ""
                set tmp ""
                set data2 [ read $handle2 1 ]
                while {$data2 != "\n"} {
                    set data2 [ read $handle2 1 ]
                    set size [ string length $data2 ]
                    if {$size & $data2 != "\n"} {
                        set value2 $tmp$data2
                        set tmp $value2}}
                flush $out
                after 900
                puts $handle "SNAP?1,2,3,4,10,11"
                flush $handle
                set value3 ""
                set tmp ""

```

```

        set data3 [ read $handle 1 ]
        while { $data3 != "\r" } {
            set data3 [ read $handle 1 ]
            set size [ string length $data3 ]
            if { $size & $data3 != "\r" } {
                set value3 $tmp$data3
                set tmp $value3 }}}
.txt insert end "$value2 , $value3\n"
update
puts $out "$value2 , $value3"
flush $out}}

```

Stress–Strain Curve button

```

button .ssc –text "Stress–Strain" –command {
    set reset 0
    puts $handle3 "JOF\r"
    flush $handle3
    for { set j 0 } { $j <=15 } { set j [ expr $j +1 ] } {
        set outdata [ open "$j" w ]
        set steps [ expr 5 * $j ]
        for { set i 31380 } { $i <= 31430 }
            { set i [ expr $i + 0.5 ] } {
                if { $reset != 1 } {
                    puts $handle2 "FREQ $i"
                    flush $handle2
                    puts $handle2 "APPL?"
                    flush $handle2
                    .txt insert end "so far so good..."
                    update
                    set value2 ""
                    set tmp ""
                    set data2 [ read $handle2 1 ]
                    while { $data2 != "\n" } {
                        set data2 [ read $handle2 1 ]

```

```

        set size [ string length $data2 ]
        if { $size & $data2 != "\n" } {
            set value2 $tmp$data2
            set tmp $value2}}
        flush $out
        after 900
        puts $handle "SNAP?1,2,3,4,10,11"
        flush $handle
        set value3 ""
        set tmp ""
        set data3 [ read $handle 1 ]
        while { $data3 != "\r" } {
            set data3 [ read $handle 1 ]
            set size [ string length $data3 ]
            if { $size & $data3 != "\r" } {
                set value3 $tmp$data3
                set tmp $value3}}}}
.txt insert end "$value2 , $value3\n"
update
puts $outdata "$value2 , $value3 "
flush $outdata}
puts $handle3 "REL a1 5 g\r"
flush $handle3}
set reset 0}

```

Point acquisition button

```

button .acq -text "75 measurem." -command {
    set reset 0
    flush $out2
    for { set i 1 } { $i <= 1 } { set i [expr $i + 1 ] } {
        puts $handle "SNAP?1,2,3,4,10,11"
            flush $handle
            set value3 ""
            set tmp ""
    }
}

```

```

        set data3 [ read $handle 1 ]
        while {$data3 != "\r"} {
            set data3 [ read $handle 1 ]
            set size [ string length $data3 ]
            if {$size & $data3 != "\r"} {
                set value3 $tmp$data3
                set tmp $value3}}
.txt insert end "$value3\n"
puts $out2 "$value3"
flush $out2
update}}

# load lock-in configuration button
button .param -text "Parameters" -command {
    #set handle [open $port r+]
    #fconfigure $handle -blocking 0 -translation binary\
    #-mode "$baud,$parity,$data,$stop"
    #puts $handle "SNAP?9,1,2,3,4"
    #flush $handle
    #set reset 1
    puts $handle "FMOD?"
    flush $handle
    set reset 0
    set value ""
    set tmp ""
    set data [read $handle 1]
    while {$data != "\r"} {
        set data [ read $handle 1 ]
        set size [ string length $data2 ]
        if {$size & $data != "\r"} {
            set value $tmp$data
            set tmp $value}}
.txt insert end " Reference Source: $value\n "
puts $handle "SLVL?"

```

```

flush $handle
set value2 ""
set tmp ""
set data2 [ read $handle 1 ]
while {$data2 != "\r"} {
    set data2 [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data2 ]
    if {$size & $data2 != "\r"} {
        set value2 $tmp$data2
        set tmp $value2}}
.txt insert end "Amplitude Voltage: $value2 V\n "
puts $handle "ISRC?"
flush $handle
set value3 ""
set tmp ""
set data3 [read $handle 1]
while {$data3 != "\r"} {
    set data3 [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data3 ]
    if {$size & $data3 != "\r"} {
        set value3 $tmp$data3
        set tmp $value3}}
.txt insert end "Input Configuration: $value3\n"
puts $handle "SENS?"
flush $handle
set value4 ""
set tmp ""
set data4 [read $handle 1]
while {$data4 != "\r"} {
    set data4 [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data4 ]
    if {$size & $data4 != "\r"} {
        set value4 $tmp$data4
        set tmp $value4}}

```

```

.txt insert end " Sensitivity: $value4\n"
puts $handle "OFLT?"
flush $handle
set value5 ""
set tmp ""
set data5 [read $handle 1]
while {$data5 != "\r"} {
    set data5 [ read $handle 1 ]
    set size [ string length $data5 ]
    if {$size & $data5 != "\r"} {
        set value5 $tmp$data5
        set tmp $value5}}
.txt insert end " Time Constant: $value5\n\n"
puts $out3 "Reference source: $value\n
           Amplitude Voltage: $value2 V\n
           Input Configuration: $value3\n
           Sensitivity: $value4\n
           Time Constant: $value5\n"

flush $out3
set fmod $value
set slvl $value2
set isrc $value3
set sens $value4
set oflt $value5}

button .jon -text "JON" -command {
    puts $handle3 "JON\r"
    flush $handle3}

button .jof -text "JOF" -command {
    puts $handle3 "JOF\r"
    flush $handle3}

button .xpos -text "POS" -command {

```

```

        puts $handle3 "REL a1 5 g\r"
        flush $handle3}

button .xneg -text "NEG" -command {
    puts $handle3 "REL a1 -5 g\r"
    flush $handle3}

button .out -text "Out" -command { exit 0 }

text .txt -width 20 -height 10
frame .window1
entry .entry1 -textvariable fmod -width 6
entry .entry2 -textvariable slvl -width 6
entry .entry3 -textvariable isrc -width 6
entry .entry4 -textvariable sens -width 6
entry .entry5 -textvariable oflt -width 6
entry .entry6 -textvariable steps -width 6
label .label1 -text "Reference Source"
label .label2 -text "Amplitude Voltage"
label .label3 -text "Input Configuration"
label .label4 -text "Sensitivity"
label .label5 -text "Time Constant"
label .label6 -text "Steps"
frame .entries1
grid .init1 -in .top -row 1 -column 1 -sticky ew
grid .init2 -in .top -row 2 -column 1 -sticky ew
grid .init3 -in .top -row 1 -column 2 -columnspan 2 -sticky ew
grid .acq -in .top -row 3 -column 1 -sticky ew
grid .fs -in .top -row 4 -column 1 -sticky ew
grid .ssc -in .top -row 4 -column 2 -columnspan 2 -sticky ew
grid .param -in .top -row 5 -column 1 -sticky ew
grid .jon -in .top -row 2 -column 2 -sticky ew
grid .jof -in .top -row 2 -column 3 -sticky ew

```

```
grid .xpos -in .top -row 3 -column 2 -sticky ew
grid .xneg -in .top -row 3 -column 3 -sticky ew
grid .out -in .top -row 5 -column 2 -columnspan 2 -sticky ew
grid .label1 -in .top -row 1 -column 4 -sticky ew
grid .entry1 -in .top -row 1 -column 5 -columnspan 10
grid .label2 -in .top -row 2 -column 4 -sticky ew
grid .entry2 -in .top -row 2 -column 5 -columnspan 10
grid .label3 -in .top -row 3 -column 4 -sticky ew
grid .entry3 -in .top -row 3 -column 5 -columnspan 10
grid .label4 -in .top -row 4 -column 4 -sticky ew
grid .entry4 -in .top -row 4 -column 5 -columnspan 10
grid .label5 -in .top -row 5 -column 4 -sticky ew
grid .entry5 -in .top -row 5 -column 5 -columnspan 10
grid .label6 -in .top -row 6 -column 4 -sticky ew
grid .entry6 -in .top -row 6 -column 5 -columnspan 10
grid .txt -in .top -row 13 -column 1 -sticky ew -columnspan 10
pack .top
```

Apêndice C

Código do Cálculo da Constante Elástica do *Cantilever*

```
(* PROGRAM TO CALIBRATE RECTANGULAR AFM CANTILEVERS *)

b = 30*10^-6;(* Cantilever 's width m *)
L =
  350*10^-6; (* Cantilever 's length m *)
fres = 12093;(* Resonant frequency Hz *)
Q = 27; (* Quality factor *)
dens = 1.18; (* Air density kg/m^3 *)
viscosity = 1.86*10^-5; (* Air viscosity kg m^-1 s^-1 *)
Reynolds = dens*2*Pi*fres*(b^2)/(4*viscosity);
z = -I*Sqrt[I*Reynolds];
BesselK[0, z];
BesselK[1, z];
gammacirc = 1 + (4*I*BesselK[1, z])/((Sqrt[I*Reynolds])
  *BesselK[0, z]);

t = Log[10, Reynolds];
omegatotal = ((0.91324 - (0.48274*t) + (0.46842*
  t^2) - (0.12886*t^3) + (0.044055*
  t^4) - (0.0035117*t^5)*(0.00069085*t^6))*((1 - (0.56964*
  t) + (0.48690*t^2) - (0.13444*t^3) + (0.045155*
  t^4) - (0.0035862*t^5) + (0.00069085*
```

$$\begin{aligned}
& t^6)^{-1}) + (((-0.024134 - (0.029256*t) + (0.016294* \\
& t^2) - (0.00010961*t^3) + (0.000064577*t^4) \\
& - (0.000044510 t^5))*((1 - (0.59702*t) + (0.55182*t^2) \\
& - (0.18357*t^3) + (0.079156*t^4) - (0.014369*t^5) \\
& + (0.0028361*t^6))^{-1}))*I);
\end{aligned}$$

gammarec = gammacirc*omegatotal ;

d = Im[gammarec];

k = 0.1906*dens*(b^2)*L*Q*d*((2*Pi*fres)^2)

(* Spring constant N m⁻¹ *)

Apêndice D

Teoria de Deformação de Sólidos Metálicos

Para a interpretação dos dados obtidos com os nanofios semicondutores serão apresentados aqui conceitos fundamentais associados ao mecanismo de deformação mecânica de sólido metálicos. Embora os NW's sejam semicondutores, trataremos a teoria aplicada para os metais por ser a mais simples e bem estabelecida, sendo de fundamental importância para a posterior compreensão da teoria aplicada a semicondutores.

Para o estudo das deformações dos sólidos e de suas propriedades é necessário considerar primeiramente os defeitos e imperfeições nas redes cristalinas. Os tipos mais simples de defeitos são os pontuais, lacunas e auto-intersticiais (*vacancies* e *self-interstitials*). Os primeiros são definidos pela ausência de um átomo na rede cristalina enquanto os últimos constituem-se na inclusão de um átomo em uma posição intersticial. Ambos os defeitos estão ilustrados na figura D.1 a seguir.

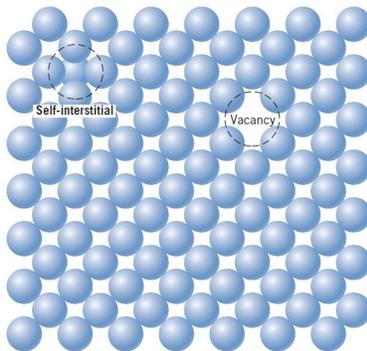


Figura D.1: Esquema ilustrando os dois tipos de defeitos pontuais, lacunas (*vacancies*) e auto-intersticiais (*self-interstitials*). Retirado de [24].

Porém não nos concentraremos nestes tipos de defeitos, nosso enfoque será dado em defei-

tos lineares, mais precisamente discordâncias (*dislocations*). Uma vez tratadas as discordâncias consideraremos as curvas de tensão-deformação (*stress-strain*) e efeitos mecânicos como encruamento do sólido (*strain hardening*) por exemplo.

Discordâncias são definidas como defeitos lineares ou unidimensionais nos quais alguns átomos estão desalinhados em relação a rede cristalina. Elas são geradas por diferentes processos físicos, entre os quais pode-se citar aplicação de tensão longitudinal ou de cisalhamento em uma parte do cristal ou dilatação. São classificadas em três tipos diferentes, discordâncias arestas (*edge dislocations*), espirais ou parafusos (*screw dislocation*) e discordâncias mistas. Estas últimas são combinações das duas primeiras. Esquemas ilustrando os três tipos são fornecidos na figura D.2.

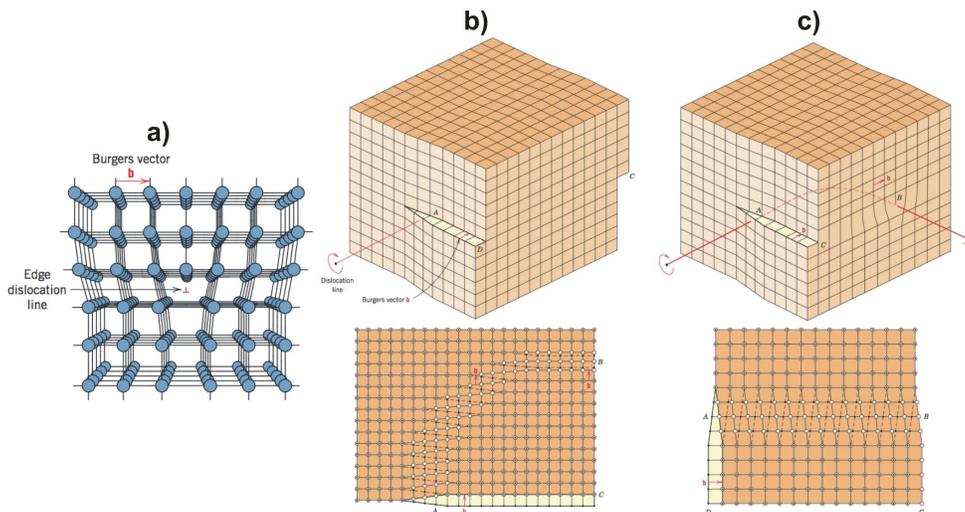


Figura D.2: Ilustrações de defeitos lineares do tipo (a) aresta (*edge*), (b) espiral ou parafuso (*screw*) e (c) mistas. Nas figuras (b) e (c) tem-se a visão tridimensional (figuras de cima) e a vista superior (figuras de baixo). Nestas últimas, os círculos representam posições atômicas acima da linha do plano do defeito e os pontos posições abaixo desse plano. Também são mostradas os respectivos vetores de Burgers. Retirado de [24].

As discordâncias são centradas ao longo de uma linha denominada linha da discordância (*dislocation line*). No caso aresta (figura D.2a) ela é perpendicular a página, no caso *screw* (figura D.2b) paralela e na combinação de ambos (figura D.2c) ela situa-se entre os dois casos.

Um conceito importante para a definição da magnitude e da direção das discordâncias é o vetor de Burgers, \vec{b} , também indicado nas figuras acima. Ele define, juntamente com as linhas da discordância a natureza do defeito. Para uma discordância aresta, o vetor é perpendicular a linha, para a espiral, paralelo e para a mista nem perpendicular, nem paralelo.

Uma vez introduzidos os conceitos de defeitos (pontuais e lineares), linhas das discordân-

cias e vetor de Burgers abordaremos as deformações elásticas e plásticas dos sólidos. Para tal definiremos os conceitos de tensão e deformação e, em seguida, discutiremos as curvas tensão-deformação.

Ao se aplicar uma força \vec{F} em um objeto de seção transversal A_0 tem-se então que o objeto está submetido a uma tensão definida como a razão entre a força e a área (equação D.1). No caso em que \vec{F} é perpendicular à seção transversal do corpo de prova, a tensão é classificada como tensão de engenharia $\vec{\sigma}_e$ (*engineering stress* ou apenas *stress*). Para \vec{F} paralelo às faces do objeto tem-se a tensão cisalhante $\vec{\sigma}_s$ (*shear stress*).

$$\vec{\sigma} = \frac{\vec{F}}{A_0}. \quad (\text{D.1})$$

Como pode-se ver, a caracterização do *stress* aplicada é função da orientação dos planos nos quais atuam as tensões. Considerando o caso de um cilindro no qual aplica-se uma força perpendicular a suas extremidades. Pode-se desejar obter as tensões no plano $p-p'$, orientado por um ângulo θ em relação as extremidades do cilindro (figura D.3).

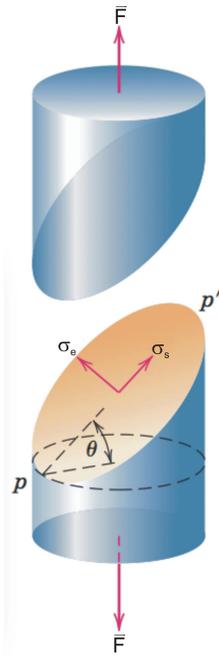


Figura D.3: Representação de uma força \vec{F} aplicada nas extremidades de um cilindro e as respectivas tensões normal $\vec{\sigma}_e$ e de cisalhamento $\vec{\sigma}_s$ no plano $p-p'$.

Considerando que o cilindro possui um raio r_0 temos que a área da seção transversal normal é igual a πr_0^2 . A seção transversal do plano $p-p'$ corresponde a uma elipse de semi-eixo menor, a ,

igual a r_0 e de semi-eixo maior, b , igual a $r_0/\cos\theta$. A área da elipse é dada por πab , logo temos que ela é igual a $\pi r_0^2/\cos\theta$.

Com relação a força aplicada, temos que ela pode ser decomposta em uma componente normal ao plano $p-p'$, $\vec{F}\cos\theta$, e uma paralela $\vec{F}\sin\theta$. Utilizando esse resultado juntamente com a área calculada para a elipse pode-se obter as expressões da tensão de engenharia (equação D.2) e de cisalhamento (equação D.3) para o plano $p-p'$.

$$\vec{\sigma}_e = \frac{\vec{F}\cos\theta}{\pi r_0^2/\cos\theta} = \frac{\vec{F}}{\pi r_0^2} \cos^2\theta \quad (\text{D.2})$$

$$\vec{\sigma}_s = \frac{\vec{F}\sin\theta}{\pi r_0^2\cos\theta} = \frac{\vec{F}}{\pi r_0^2} \sin\theta\cos\theta \quad (\text{D.3})$$

Ao ser submetido a uma tensão, o objeto tem sua forma alterada. A deformação causada é denominada deformação de engenharia (*engineering strain*), ou apenas *strain* ϵ . Tomando l_0 como o comprimento original e l_i como o comprimento instantâneo, defini-se ϵ como:

$$\epsilon = \frac{l_i - l_o}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{D.4})$$

Com os conceitos de tensão e de deformação formalmente definidos, podemos iniciar a discussão sobre deformações elásticas e plásticas. Isso será baseado na interpretação das curvas de tensão-deformação, justificando-se portanto o cuidado em definir bem essas grandezas. Um exemplo típico dessa curva é fornecido na figura D.4 a seguir. Nos limites de pequenas tensões, tem-se que tensão e deformação são proporcionais entre si (equação D.5). Esta equação é conhecida como a Lei de Hooke e a constante de proporcionalidade Y como módulo de elasticidade ou módulo de Young.

$$\sigma = Y\epsilon \quad (\text{D.5})$$

Deformações onde a proporcionalidade entre *stress* e *strain* são mantidas são definidas como deformações elásticas. Em uma curva de tensão-deformação elas correspondem a região linear para pequenos valores de tensão. O valor de Y determina a resistência do material a deformações elásticas. Esse tipo de deformações não são permanentes e, em escala atômica, são manifestadas como pequenas alterações no espaçamento interatômico. No caso da aplicação de tensões de cisalhamento, a constante de proporcionalidade é denominada diferentemente, sendo chamada de módulo de cisalhamento, G .

Outros pontos importantes da teoria de deformações elásticas é a dependência temporal do

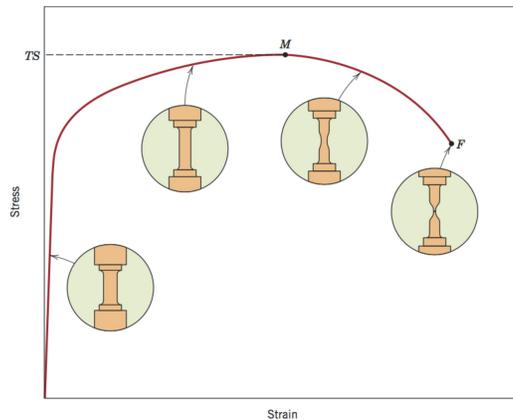


Figura D.4: Representação de uma curva de tensão-deformação (*stress-strain*) completa.

comportamento elástico do material, ou anelasticidade e o coeficiente de Poisson. Este último corresponde a razão entre as deformações laterais e axiais, ou seja, ela relaciona a deformação em uma direção quando se aplica tensão em uma outra.

Vamos considerar agora o restante da curva tensão-deformação (figura D.4), ou seja, a parte não linear. Como é evidente, nesta parte da curva a lei de Hooke não é mais obedecida e deformações permanentes são provocadas e são denominadas deformações plásticas. Analisando em escala atômica, isso corresponde ao rompimento das ligações químicas com os átomos vizinhos, seguida da formação de novas ligações com outros átomos. Os mecanismos de deformação para este processo baseiam-se no movimento de discordâncias que será devidamente tratado posteriormente.

O ponto onde deformações plásticas tem início é chamado de ponto de escoamento (*yielding*). Para determinação desse ponto na curva de tensão-deformação, foi adotada a convenção onde uma linha reta é construída paralelamente a parte elástica partindo de uma deformação de 0.2% da inicial. A tensão correspondente a intersecção dessa linha com a curva é definida como limite de escoamento (*yield strength*). Um exemplo dessa determinação é fornecida na figura D.5.

Após o ponto de escoamento, a tensão necessária para continuar a deformação plástica atinge um máximo (ponto *M* - figura D.4) e decai até a fratura do material (ponto *F*). O ponto máximo de tensão define o limite de resistência a tração do objeto (*tensile strength*). Toda deformação anterior a esse ponto é uniforme, após ele toda a deformação é confinada em uma pequena região de estrangulamento do objeto conforme mostra o esquema da figura D.4. A medida do grau de deformação plástica que foi suportada até a fratura é definida como ductilidade. Um material que suporta apenas pequenas cargas de tensão é nomeado de frágil (*brittle*), enquanto que outro que responde a grandes tensões é dúctil (*ductile*).

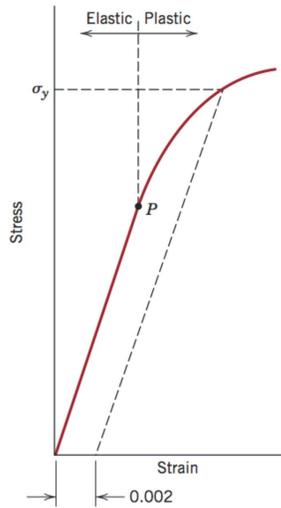


Figura D.5: Exemplo da determinação do ponto de escoamento em uma curva de tensão-deslocamento. Este ponto determina o limite entre as deformações elásticas (anterior a ele) e plásticas (posterior a ele).

Na figura D.4 após o ponto M , tem-se a impressão de que o material está se tornando mais fraco. Na verdade o que ocorre é exatamente o oposto, nessa região o material tem sua resistência aumentada. Porém, como a área da seção transversal diminui, a capacidade da amostra de suportar uma carga também cai, o que justifica o comportamento observado na curva.

Dessa forma, define-se o conceito de tensão verdadeira e de deformação verdadeira (*true stress* e *true strain*). A tensão verdadeira é a razão da força pela área da seção transversal instantânea, e a deformação verdadeira ϵ_T o logaritmo natural da razão entre o comprimento instantâneo e o inicial.

$$\epsilon_T = \ln \frac{l_i}{l_0} \quad (\text{D.6})$$

Uma curva de tensão deformação comparando as tensões verdadeiras com as de engenharia é exibida na figura D.6. Note que nela há também a curva corrigida, que leva em conta a formação de estados complexos de tensão na região do estrangulamento que acaba por diminuir um pouco o valor da tensão, colocando esta entre os limites estabelecidos pelas tensões de engenharia (limite inferior) e verdadeira (limite superior).

Com a remoção da carga que causa tensão, uma parcela da deformação total é recuperada como deformação elástica. A magnitude dessa recuperação corresponde a recuperação da deformação (*elastic strain recovery*) como mostrado na figura D.7. Caso a carga seja reaplicada a curva percorrerá a mesma porção linear, porém haverá diferenças entre os limites de escoamento

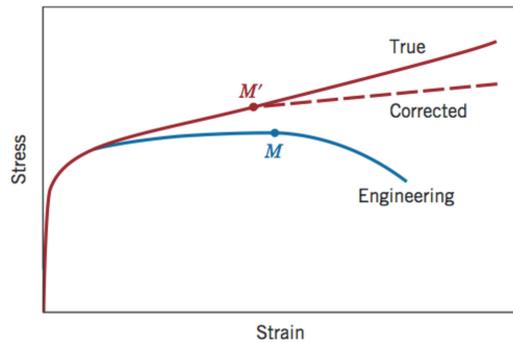


Figura D.6: Exemplo das curvas de tensão-deformação para a definição de tensão e deslocamento de engenharia (*engineering*), verdadeiro (*true*) e corrigida (*corrected*). Retirado de [24]

inicial (σ_{y0}) e o final (σ_{yi}). Observando diferença, nota-se que após a deformação plástica, o material torna-se mais resistente. Esse processo é conhecido por encruamento (*strain-hardening*). Para a compreensão desse fenômeno é necessário discutir outros conceitos, de modo que ele será abordado posteriormente.

Outra propriedade importante a ser considerada, é a resistência à deformações plásticas localizadas (como pequenos riscos por exemplo), denominada dureza (*hardness*). Tem-se então um análogo para o caso de deformações elásticas, ou seja, para o módulo de Young, ou de elasticidade. Dessa forma, abordamos os principais pontos a respeito das deformações elásticas e plásticas. Contudo, avaliaremos estas últimas em uma escala atômica, a fim de compreender os mecanismos que dão origem ao efeitos discutidos anteriormente.

Neste contexto, tem-se que deformações plásticas são causadas pela movimentação de um grande número de discordâncias. Este processo é denominado escorregamento (*slip*) e o plano cristalográfico ao longo do qual situa-se a linha da discordância é chamado de plano de escorregamento (*slip plane*). No caso de uma discordância aresta, quando aplicada uma tensão de cisalhamento forte o suficiente, a discordância movimenta-se em uma direção paralela a tensão aplicada.

No caso de uma discordância espiral, a movimentação se dá perpendicularmente à tensão. Isto é ilustrado no esquema da figura D.8. Nota-se neste caso que a deformação plástica final é equivalente para ambos os defeitos. A direção do movimento de uma discordância mista não é nem paralela, nem perpendicular à tensão aplicada, encontrando-se entre esses extremos.

Outro ponto determinante na movimentação de discordâncias é a interação entre elas. Ao se deformar plásticamente um material, a maior parte da energia aplicada é dissipada na forma de calor, enquanto que uma parte é retida pelo defeito como energia de deformação. Esta energia está associada às deformações da rede cristalina criadas pela discordância, e aos campos de

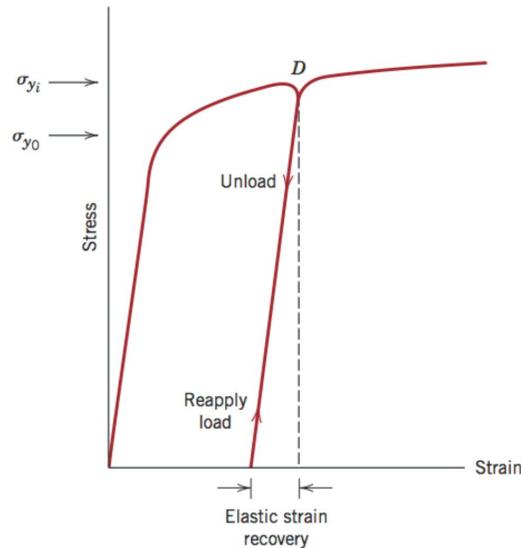


Figura D.7: Exemplo de uma curva tensão-deformação em que a recuperação da deformação (*elastic strain recovery*) é mostrada. Também estão indicados os limites de escoamento anterior (σ_{y0}) e posterior (σ_{yi}) a retirada da carga. O aumento do limite de escoamento devido a deformações plásticas é denominado encruamento (*strain hardening*). O ponto em que a carga é retirada e reaplicada está representado pela letra *D*. Retirado de [24].

deformação (*strain fields*) presentes ao redor do defeito.

Considerando uma discordância aresta como a mostrada na figura D.9, tem-se que os átomos acima do plano de escorregamento estão sujeitos a deformações compressivas, trativas e de cisalhamento causadas pelo semiplano extra de átomos (região verde da figura D.9 indicada por *compression*). Por outro lado, os planos atômicos abaixo do plano de escorregamento sofrem o efeito oposto, sofrendo uma deformação de tração (região amarela na mesma figura indicada por *tension*).

Quando próximas umas das outras, as discordâncias interagem de modo atrativo ou repulsivo por meio de seus campos de deformação. Considere por exemplo duas discordâncias arestas, com o mesmo plano de escorregamento e com o mesmo alinhamento (figura D.10a). Tem-se com isso que os campos de compressão e de tração encontram-se do mesmo lado para ambos os defeitos (discordâncias com o mesmo sinal) e ocorre uma repulsão entre elas.

Entretanto, caso as discordâncias sejam de sinais opostos, ou seja, os campos de compressão e de tração estão invertidos entre os defeitos, a interação é atrativa. Ocorre um balanço entre a compressão de uma discordância com a tração de outra de modo que os defeitos são aniquilados e obtém-se um cristal perfeito na região (figura D.10b).

Contudo, as discordâncias não se movimentam com a mesma facilidade em todos os planos

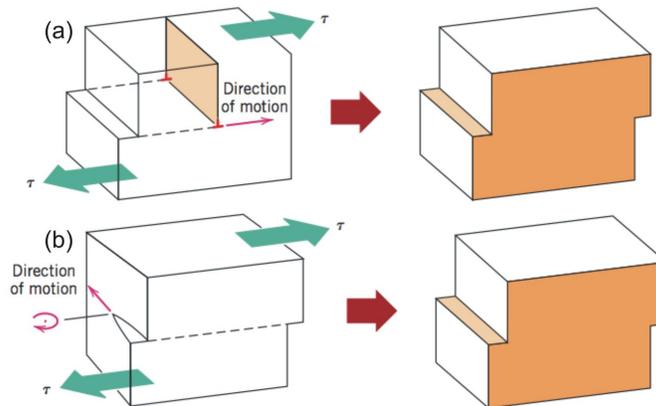


Figura D.8: Esquema ilustrando a movimentação de discordâncias aresta (a) e espiral (b) quando uma tensão de cisalhamento é aplicada (indicada pelas setas verdes). Retirado de [24].

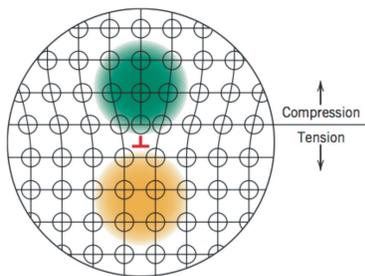


Figura D.9: Campos de deformação ao redor de uma discordância aresta no qual são mostrados os campos de compressão (*compression*) na região verde e os de tração (*tension*) na região amarela. Retirado de [24].

e direções cristalográficas, normalmente existindo planos e direções preferenciais. O conjunto formado pelo plano de escorregamento e pela direção de escorregamento é denominada de sistema de escorregamento (*slip system*). O sistema é aquele no qual a distorção atômica causada pela movimentação da discordância seja mínima (minimização de energia).

O plano de escorregamento é aquele que possui o empacotamento atômico mais denso, ou seja, maior densidade planar. A direção de escorregamento situa-se neste plano e é aquela mais densamente compactada com átomos. Considerando por exemplo estruturas cúbicas de face centrada, FCC (*face-centered cubic*) tem-se os planos (111) . A movimentação ocorre ao longo da direção $[110]$, de modo que o sistema de escorregamento para estruturas FCC é dado por $\{111\} [110]$. Tem-se então que o escorregamento é mais provável para essa família de planos nesta direção específica.

Contudo, existem modos alternativos de se movimentar esses planos nessa direção que podem ser favoráveis do ponto de vista energético. Este mecanismo consiste em dividir a discordância ao

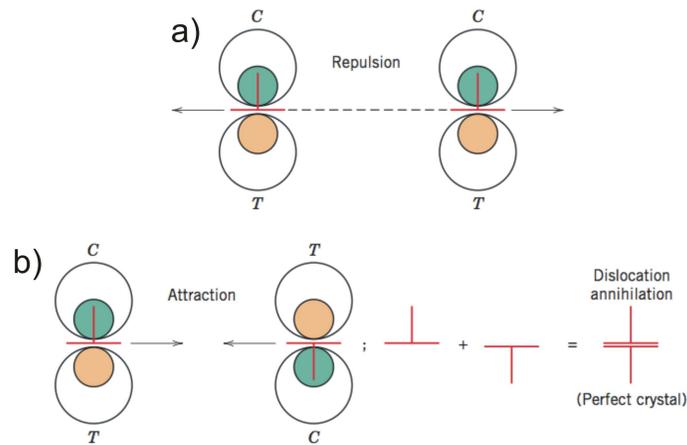


Figura D.10: Esquema ilustrando a interação entre os campos de deformação (*strain fields*) de duas discordâncias arestas. Tem-se o caso repulsivo (a) e o atrativo (b). Neste último há aniquilação das discordâncias e como resultado final tem-se um cristal perfeito na região. Retirado de [24].

longo da direção [110] em duas novas discordâncias ao longo da direção [112]. Isto está indicado na figura D.11a, onde o caminho *BB* fornece o deslizamento na direção [110] e o *BC-CB* na direção [112].

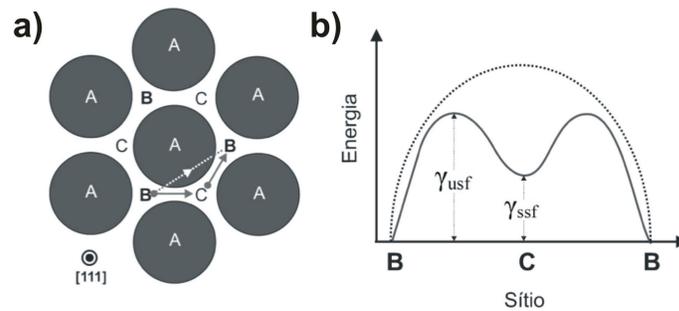


Figura D.11: Esquema ilustrando o mecanismo de discordâncias parciais no qual um plano (111) desliza na direção [110], caminho *BB*, ou na direção [112], caminho *BC* (a). Barreiras energéticas associadas a cada escorregamento (b). Retirado de [25].

Na figura D.11b tem-se as energias relativas a movimentação em cada uma das direções. Os caminhos estão indicados pelas letras e vê-se que o custo energético para realizar o percurso *BB* é maior do que a decomposição *BC-CB*. Na figura estão indicadas apenas os valores das energias associadas na direção [112], γ_{usf} e γ_{ssf} . Neste trecho há uma alteração na sequência de empilhamento dos planos atômicos do cristal, gerando um tipo de defeito planar denominado falha de empilhamento (*stacking fault*).

A energia associada à formação de uma discordância parcial pode ser descrita pela superfície

de energia de falha de empilhamento generalizada (*generalized stacking fault energy* - GSF) [132]. Esta superfície tem o formato da figura D.11b. Para nuclear uma discordância é necessário superar a primeira barreira de energia denominada energia de *stacking fault* instável, γ_{usf} . Uma vez nucleada a discordância parcial, gera-se uma falha de empilhamento de configuração estável, com energia de superfície γ_{ssf} . É importante mencionar que até o momento não é possível determinar estes valores experimentalmente.

Com o aumento do número de discordâncias, aumenta-se também a interação entre elas. Na média, as interações entre as discordâncias em um sólido são repulsivas, de modo que, a movimentação geral desses defeitos é dificultada com o aumento da densidade de discordâncias. Cria-se então uma resistência à movimentação, que faz com que a tensão necessária para deformar plasticamente o material aumente, lembrando que deformações plásticas estão diretamente ligadas à movimentação de discordâncias. Dessa forma o material passa oferecer maior resistência à deformação plástica, ou seja, torna-se mais duro. Esse processo de endurecimento do material por meio da interação repulsiva das discordâncias presentes nele é conhecido por encruamento já mencionado anteriormente (figura D.7).

Com isso concluímos a abordagem dos principais pontos a respeito da teoria de deformação de sólidos na escala macroscópica. Contudo, a teoria em escalas microscópicas e nanométricas ainda está em construção, sendo o estudo das propriedades mecânicas de sistemas nessas dimensões linhas de pesquisas atuais e de grande interesse da sociedade científica [95, 97, 98, 100, 133–135]. Porém não serão discutidos aqui os avanços nesta área.

Referências Bibliográficas

- [1] *National Nanotechnology Initiative - Instrumentation and Metrology for Nanotechnology*, 2004.
- [2] Ludwig Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [3] Nakabayashi D. and Ugarte D. *Nanomanipulação e caracterização de nano-objetos individuais por experimento "in situ" de microscopia eletrônica*. PhD thesis, IFGW - Instituto de Física 'Gleb Wataghin' - UNICAMP, 2007.
- [4] Yu M-F, Files B. S., Arepalli S., and Ruoff R. S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett*, 84:5552–5555, 2000.
- [5] Xiaoding Wei, Mohammad Naraghi, and Horacio D. Espinosa. Optimal length scales emerging from shear load transfer in natural materials: Application to carbon-based nanocomposite design. *ACS Nano*, 6(3):2333–2344, 2012.
- [6] Rufan Zhang, Zhiyuan Ning, Yingying Zhang, Quanshui Zheng, Qing Chen, Huanhuan Xie, Qiang Zhang, Weizhong Qian, and Fei Wei. Superlubricity in centimetres-long double-walled carbon nanotubes under ambient conditions. *Nature Nanotechnology*, 8 (12):912–916, 2013.
- [7] Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, and Rodney S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453):637–640, 2000.
- [8] Dmitri Golberg, Pedro M. F. J. Costa, Oleg Lourie, Masanori Mitome, Xuedong Bai, Keiji Kurashima, Chunyi Zhi, Chengchun Tang, and Yoshio Bando. Direct force measurements and kinking under elastic deformation of individual multiwalled boron nitride nanotubes. *Nano Letters*, 7(7):2146–2151, July 2007.

- [9] Bei Peng, Mark Locascio, Peter Zapol, Shuyou Li, Steven L. Mielke, George C. Schatz, and Horacio D Espinosa. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnology*, 3 (10):626 – 631, 2008.
- [10] Yong Zhu and Horacio D. Espinosa. An electromechanical material testing system for in situ electron microscopy and applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(41):14503–14508, 2005.
- [11] Guangming Cheng, Tzu-Hsuan Chang, Qingquan Qin, Hanchen Huang, and Yong Zhu. Mechanical properties of silicon carbide nanowires: Effect of size-dependent defect density. *Nano Letters*, 14(2):754–758, 2014.
- [12] Carry È. Friedt J. M. Introduction to the quartz tuning fork. *Am. J. Phys.*, 75 (5):415–422, 2007.
- [13] Yexian Qin and R. Reifenberger. Calibrating a tuning fork for use as a scanning probe microscope force sensor. *Review of Scientific Instruments*, 78(6):063704, 2007.
- [14] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75:949–983, 2003.
- [15] Franz J. Giessibl, Markus Herz, and Jochen Mannhart. Friction traced to the single atom. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(19):12006–12010, 2002.
- [16] Ju-Young Kim, Dongchan Jang, and Julia R. Greer. Tensile and compressive behavior of tungsten, molybdenum, tantalum and niobium at the nanoscale. *Acta Materialia*, 58(7):2355 – 2363, 2010.
- [17] Toshu An, Toyoaki Eguchi, Kotone Akiyama, and Yukio Hasegawa. Atomically-resolved imaging by frequency-modulation atomic force microscopy using a quartz length-extension resonator. *Applied Physics Letters*, 87(13):133114, 2005.
- [18] Stefan Torbrugge, Oliver Schaff, and Jorg Rychen. Application of the kolibrisensor to combined atomic-resolution scanning tunneling microscopy and noncontact atomic-force microscopy imaging. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28(3):C4E12–C4E20, 2010.
- [19] Elisabeth Wutscher and Franz J. Giessibl. Atomic force microscopy at ambient and liquid conditions with stiff sensors and small amplitudes. *Review of Scientific Instruments*, 82(9):093703, 2011.

- [20] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An, and Y. Hasegawa. Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators. *Phys. Rev. B*, 84:125409, Sep 2011.
- [21] Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart, and R. Stanley Williams. The missing memristor found. *Nature*, 453 (7191):80–83, 2008.
- [22] J. Joshua Yang, Matthew D. Pickett, Xuema Li, OhlbergDouglas A. A., Duncan R. Stewart, and R. Stanley Williams. Memristive switching mechanism for metal//oxide//metal nanodevices. *Nature Nanotechnology*, 03 (07):429–433, 2008.
- [23] Deok-Hwang Kwon, Kyung Min Kim, Jae Hyuck Jang, Jong Myeong Jeon, Min Hwan Lee, Gun Hwan Kim, Xiang-Shu Li, Gyeong-Su Park, Bora Lee, Seungwu Han, Miyoung Kim, and Cheol Seong Hwang. Atomic structure of conducting nanofilaments in tio2 resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*, 05 (02):148–153, 2010.
- [24] William D. Callister Jr. *Material Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, 2007.
- [25] Maureen Joel Lagos Paredes and Daniel Ugarte. *Efeitos estruturais na condutancia quântica e na deformacao mecanica de nanofios metalicos*. PhD thesis, Intituto de Fisica Gleb Wataghin - UNICAMP, 2010.
- [26] Nathaniel P. Selden and Andrew D. Ketsdever. Comparison of force balance calibration techniques for the nano-newton range. *Review of Scientific Instruments*, 74(12):5249–5254, 2003.
- [27] J. Soni and S. Roy. Design and characterization of a nano-newton resolution thrust stand. *Review of Scientific Instruments*, 84(9):095103, 2013.
- [28] Gavartin E., Verlot P., and Kippenberg T. J. A hybrid on-chip optomechanical transducer for ultrasensitive force measurements. *Nature Nanotechnology*, 7 (8):509–514, 2012.
- [29] J. M. Wheeler and J. Michler. Elevated temperature, nano-mechanical testing in situ in the scanning electron microscope. *Review of Scientific Instruments*, 84(4):045103, 2013.
- [30] Denise Nakabayashi, Paulo C. Silva, Juan C. Gonzalez, Varlei Rodrigues, and Daniel Ugarte. Low-cost nanomanipulator for in situ experiments in a sem. *Microscopy and Microanalysis*, 12(04):311–316, 2006.

- [31] D. Nakabayashi, P.C. Silva, and D. Ugarte. Inexpensive two-tip nanomanipulator for a sem. *Applied Surface Science*, 254(1):405 – 411, 2007. Proceedings of the 13th International Conference on Solid Films and Surfaces - ICSFS 13.
- [32] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [33] D. Nakabayashi, A. L. D. Moreau, V. R. Coluci, Galvao D. S., M. A. Cotta, and D. Ugarte. Carbon nanotubes as reinforcement elements of composite nanotools. *Nano Letters*, 8(3):842–847, 2008.
- [34] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, Mar 1986.
- [35] Min-Feng Yu, Tomasz Kowalewski, and Rodney S. Ruoff. Investigation of the radial deformability of individual carbon nanotubes under controlled indentation force. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1456–1459, 2000.
- [36] Chen X., Zhang S., Dikin D. A., Ding W., Ruoff R. S., and Y. Pan L., Nakayama. Mechanics of a carbon nanocoil. *Nano Letters*, 3(9):1299–1304, September 2003.
- [37] Asa H. Barber, Rodney Andrews, Linda S. Schadler, and H. Daniel Wagner. On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 87(20):203106, 2005.
- [38] Rong W., Ding W., Mädler L., Ruoff R. S., and Friedlander S. K. Mechanical properties of nanoparticle chain aggregates by combined afm and sem: Isolated aggregates and networks. *Nano Letters*, 6(12):2646–2655, December 2006.
- [39] Zhu Y., Xu F., Qin Q., Fung W. Y., and Lu W. Mechanical properties of vapor-liquid-solid synthesized silicon nanowires. *Nano Letters*, 9(11):3934–3939, November 2009.
- [40] Jianfeng Zang, Lihong Bao, Richard A. Webb, and Xiaodong Li. Electron beam irradiation stiffens zinc tin oxide nanowires. *Nano Letters*, 11(11):4885–4889, 2011.
- [41] Grober R. D., Acimovic J., Schuck J., Hesseman D., Kindlemann P. J., Hespanha J., Morse A. S., Karrai K., Tiemann I., and Manus S. Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks. *Rev. Sci. Instrum.*, 71:2776–2780, 2000.

- [42] A. Wetzel, A. Socoliuc, E. Meyer, R. Bennewitz, E. Gnecco, and C. Gerber. A versatile instrument for in situ combination of scanning probe microscopy and time-of-flight mass spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, 76(10):103701, 2005.
- [43] Anatoliy A. Kosterev, Frank K. Tittel, Dmitry V. Serebryakov, Alexander L. Malinovsky, and Igor V. Morozov. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing. *Review of Scientific Instruments*, 76(4):043105, 2005.
- [44] Agraït N. Rubio-Bollinger G., Joyez P. Metallic adhesion in atomic-size junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 93:116803, 2004.
- [45] L. W. Swanson and L. C. Crouser. Total-energy distribution of field-emitted electrons and single-plane work functions for tungsten. *Phys. Rev.*, 163:622–641, Nov 1967.
- [46] Larry L. Howell. *Compliant Mechanisms*. Wiley-Interscience, 2001.
- [47] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 64(2):403–405, 1993.
- [48] John E. Sader, Ian Larson, Paul Mulvaney, and Lee R. White. Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 66(7):3789–3798, 1995.
- [49] John Elie Sader. Parallel beam approximation for v-shaped atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 66(9):4583–4587, 1995.
- [50] John E. Sader, James W. M. Chon, and Paul Mulvaney. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 70(10):3967–3969, 1999.
- [51] John Elie Sader. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 84(1):64–76, 1998.
- [52] Weiqiang Ding, Zaoyang Guo, and Rodney S. Ruoff. Effect of cantilever nonlinearity in nanoscale tensile testing. *Journal of Applied Physics*, 101(3):–, 2007.
- [53] Colin Rawlings and Colm Durkan. Calibration of the spring constant of cantilevers of arbitrary shape using the phase signal in an atomic force microscope. *Nanotechnology*, 23(48):485708, 2012.

- [54] John D. Parkin and Georg Hähner. Determination of the spring constants of the higher flexural modes of microcantilever sensors. *Nanotechnology*, 24(6):065704, 2013.
- [55] Ashley D. Slattery, Adam J. Blanch, Jamie S. Quinton, and Christopher T. Gibson. Calibration of atomic force microscope cantilevers using standard and inverted static methods assisted by fib-milled spatial markers. *Nanotechnology*, 24(1):015710, 2013.
- [56] Richard S. Gates, William A. Osborn, and Jon R. Pratt. Experimental determination of mode correction factors for thermal method spring constant calibration of afm cantilevers using laser doppler vibrometry. *Nanotechnology*, 24(25):255706, 2013.
- [57] Yong Zhu, N. Moldovan, and Horacio D. Espinosa. A microelectromechanical load sensor for in situ electron and x-ray microscopy tensile testing of nanostructures. *Applied Physics Letters*, 86(1):013506, 2005.
- [58] Hans-Jürgen Butt, Brunero Cappella, and Michael Kappl. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59(1-6):1 – 152, 2005.
- [59] Giessibl F. J. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56:16010–16015, 1997.
- [60] Hebert Goldstein, Charles Poole, and John Safko. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2001.
- [61] U. Durig. Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy. *Applied Physics Letters*, 76(9):1203–1205, 2000.
- [62] F. J. Giessibl. A direct method to calculate tip–sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 78(1):123–125, 2001.
- [63] John E. Sader and Suzanne P. Jarvis. Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 84(10):1801–1803, 2004.
- [64] John E Sader, Takayuki Uchihashi and Michael J Higgins, Alan Farrell, Yoshikazu Nakayama, and Suzanne P Jarvis. Quantitative force measurements using frequency modulation atomic force microscopy, theoretical foundations. *Nanotechnology*, 16:94–101, 2005.

- [65] Manhee Lee, Junghoon Jahng, Kyungho Kim, and Wonho Jhe. Quantitative atomic force measurement with a quartz tuning fork. *Applied Physics Letters*, 91(2):023117, 2007.
- [66] Shuiqing Hu and Arvind Raman. Inverting amplitude and phase to reconstruct tip-sample interaction forces in tapping mode atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 19(37):375704, 2008.
- [67] Juan Camilo Acosta, Gilgueng Hwang, Jerome Polesel-Maris, and Stephane Regnier. A tuning fork based wide range mechanical characterization tool with nanorobotic manipulators inside a scanning electron microscope. *Review of Scientific Instruments*, 82(3):035116, 2011.
- [68] Franz J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart. Subatomic features on the silicon (111)-(7x7) surface observed by atomic force microscopy. *Science*, 289(5478):422–425, 2000.
- [69] Franz J. Giessibl. Atomic resolution on si(111)-(7 x 7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. *Applied Physics Letters*, 76(11):1470–1472, 2000.
- [70] L. Pham Van, V. Kyrylyuk, F. Thoyer, and J. Cousty. A stabler non contact atomic force microscopy imaging using a tuning fork for air and liquid environments: The zero phase mode atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 104(7):074303, 2008.
- [71] Franz J. Giessibl. High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork. *Applied Physics Letters*, 73(26):3956–3958, 1998.
- [72] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, and K. Ensslin. A low-temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields. *Review of Scientific Instruments*, 70(6):2765–2768, 1999.
- [73] Hal Edwards, Larry Taylor, Walter Duncan, and Allan J. Melmed. Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor. *Journal of Applied Physics*, 82(3):980–984, 1997.
- [74] Walid A. Atia and Christopher C. Davis. A phase-locked shear-force microscope for distance regulation in near-field optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 70(4):405–407, 1997.

- [75] A. M. C. Valkering, A. I. Mares, C. Untiedt, K. Babaei Gavan, T. H. Oosterkamp, and J. M. van Ruitenbeek. A force sensor for atomic point contacts. *Review of Scientific Instruments*, 76(10):103903, 2005.
- [76] M. Todorovic and S. Schultz. Miniature high-sensitivity quartz tuning fork alternating gradient magnetometry. *Applied Physics Letters*, 73(24):3595–3597, 1998.
- [77] Thomas D. Rossing, Daniel A. Russell, and David E. Brown. On the acoustics of tuning forks. *American Journal of Physics*, 60(7):620–626, 1992.
- [78] Van Dyke K. S. The piezo-electric resonator and its equivalent network. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 16:742–764, 1928.
- [79] Lifshitz Landau. *Theory of Elasticity*. Pergamon Press. Oxford, 1986.
- [80] Jinquan Liu, Andrea Callegari, Martin Stark, and Majed Chergui. A simple and accurate method for calibrating the oscillation amplitude of tuning-fork based afm sensors. *Ultramicroscopy*, 109(1):81 – 84, 2008.
- [81] Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth, and Gerhard Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, 325(5944):1110–1114, 2009.
- [82] Sang-Hun Song. Electrical characterization of a tuning fork crystal oscillator using dual-phase lock-in technique. *Review of Scientific Instruments*, 80(3):034703, 2009.
- [83] D. V. Serebryakov, A. P. Cherkun, B. A. Loginov, and V. S. Letokhov. Tuning-fork-based fast highly sensitive surface-contact sensor for atomic force microscopy/near-field scanning optical microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 73(4):1795–1802, 2002.
- [84] Khaled Karrai and Robert D. Grober. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Applied Physics Letters*, 66(14):1842–1844, 1995.
- [85] Joachim Welker and Franz J. Giessibl. Revealing the angular symmetry of chemical bonds by atomic force microscopy. *Science*, 336(6080):444–449, 2012.
- [86] Markus Ternes, Christopher P. Lutz, Cyrus F. Hirjibehedin, Franz J. Giessibl, and Andreas J. Heinrich. The force needed to move an atom on a surface. *Science*, 319(5866):1066–1069, 2008.

- [87] C. Mathew Mate, Gary M. McClelland, Ragnar Erlandsson, and Shirley Chiang. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1942–1945, Oct 1987.
- [88] E. Gnecco, R. Bennewitz, and E. Meyer. Abrasive wear on the atomic scale. *Phys. Rev. Lett.*, 88:215501, May 2002.
- [89] Ugarte D. Oiko V. T. A. Quantificação de forças na manipulação nano-objetos individuais em experimentos *in situ* de microscopia eletrônica. Master's thesis, Instituto de Física 'Gleb Wataghin' - Universidade Estadual de Campinas (IFGW-UNICAMP), 2010.
- [90] Melmed Allan J. The art and science and other aspects of making sharp tips. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9:601–608, 1991.
- [91] J. P. Ibe, Jr. P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(4):3570–3575, 1990.
- [92] M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, L. Cramer, H.-P. Rust, H.-J. Freund, T. P. Pearl, and P. S. Weiss. A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors. *Review of Scientific Instruments*, 74(2):1027–1030, 2003.
- [93] Michael D. Uchic, Dennis M. Dimiduk, Jeffrey N. Florando, and William D. Nix. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science*, 305(5686):986–989, 2004.
- [94] Julia R. Greer and William D. Nix. Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation. *Phys. Rev. B*, 73:245410, Jun 2006.
- [95] Steffen Brinckmann, Ju-Young Kim, and Julia R. Greer. Fundamental differences in mechanical behavior between two types of crystals at the nanoscale. *Phys. Rev. Lett.*, 100:155502, Apr 2008.
- [96] Julia R. Greer, Christopher R. Weinberger, and Wei Cai. Comparing the strength of f.c.c. and b.c.c. sub-micrometer pillars: Compression experiments and dislocation dynamics simulations. *Materials Science and Engineering: A*, 493:21 – 25, 2008.

- [97] Julia Greer, Ju-Young Kim, and Michael Burek. The in-situ mechanical testing of nanoscale single-crystalline nanopillars. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 61:19–25, 2009. 10.1007/s11837-009-0174-8.
- [98] Ju-Young Kim and Julia R. Greer. Tensile and compressive behavior of gold and molybdenum single crystals at the nano-scale. *Acta Materialia*, 57(17):5245 – 5253, 2009.
- [99] Dongchan Jang and Julia R. Greer. Size-induced weakening and grain boundary-assisted deformation in 60 nm grained ni nanopillars. *Scripta Materialia*, 64(1):77 – 80, 2011.
- [100] Andrew T. Jennings, Ju Li, and Julia R. Greer. Emergence of strain-rate sensitivity in cu nanopillars: Transition from dislocation multiplication to dislocation nucleation. *Acta Materialia*, 59(14):5627 – 5637, 2011.
- [101] Dongchan Jang, Xiaoyan Li, Huajian Gao, and Julia R. Greer. Deformation mechanisms in nanotwinned metal nanopillars. *Nature Nanotechnology*, 7 (9):594–601, 2012.
- [102] T. W. Ebbesen and P. M Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358:220–222, 1992.
- [103] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, and P. D. Rack. Focused, nanoscale electron-beam-induced deposition and etching. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31(3):55–89, 2006.
- [104] Min-Feng Yu, Boris I. Yakobson, and Rodney S. Ruoff. Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(37):8764–8767, 2000.
- [105] Quanshui Zheng, Jefferson Z. Liu, and Qing Jiang. Excess van der waals interaction energy of a multiwalled carbon nanotube with an extruded core and the induced core oscillation. *Phys. Rev. B*, 65:245409, May 2002.
- [106] Albert Yu Min Lin, Marc André Meyers, and Kenneth S. Vecchio. Mechanical properties and structure of strombus gigas, tridacna gigas, and haliotis rufescens sea shells: A comparative study. *Materials Science and Engineering: C*, 26(8):1380 – 1389, 2006. Proceedings of the First {TMS} Symposium on Biological Materials Science.
- [107] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science*, 265(5176):1212–1214, 1994.

- [108] Alan B. Dalton, Steve Collins, Edgar Munoz, Joselito M. Razal, Von Howard Ebron, John P. Ferraris, Jonathan N. Coleman, Bog G. Kim, and Ray H. Baughman. Super-tough carbon-nanotube fibres. *Nature*, 423:703–703, 2003.
- [109] Krzysztof Koziol, Juan Vilatela, Anna Moisala, Marcelo Motta, Philip Cunniff, Michael Sennett, and Alan Windle. High-performance carbon nanotube fiber. *Science*, 318(5858):1892–1895, 2007.
- [110] Michael F. L. De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, and A. John Hart. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*, 339(6119):535–539, 2013.
- [111] M. S. Rodrigues, T. W. Cornelius, T. Scheler, C. Mocuta, A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, O. Dhez, F. Comin, T. H. Metzger, and J. Chevrier. In situ observation of the elastic deformation of a single epitaxial sige crystal by combining atomic force microscopy and micro x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 106(10):103525, 2009.
- [112] T. Scheler, M. Rodrigues, T. W. Cornelius, C. Mocuta, A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, F. Comin, J. Chevrier, and T. H. Metzger. Probing the elastic properties of individual nanostructures by combining in situ atomic force microscopy and micro-x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 94(2):023109, 2009.
- [113] Seiji Heike and Tomihiro Hashizume. Atomic resolution noncontact atomic force/scanning tunneling microscopy using a 1 mhz quartz resonator. *Applied Physics Letters*, 83(17):3620–3622, 2003.
- [114] Toshu An, Takahiro Nishio, Toyoaki Eguchi, Masanori Ono, Atsushi Nomura, Kotoné Akiyama, and Yukio Hasegawa. Atomically resolved imaging by low-temperature frequency-modulation atomic force microscopy using a quartz length-extension resonator. *Review of Scientific Instruments*, 79(3):033703, 2008.
- [115] Ireneusz Morawski and Bert Voigtlander. Simultaneously measured signals in scanning probe microscopy with a needle sensor: Frequency shift and tunneling current. *Review of Scientific Instruments*, 81(3):033703, 2010.
- [116] Ireneusz Morawski, Jozef Blicharski, and Bert Voigtlander. Voltage preamplifier for extensional quartz sensors used in scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 82(6):063701, 2011.

- [117] L. O. Chua. Memristor - the missing circuit element. *IEEE Trans. Circuit Theory*, 18:507–519, 1971.
- [118] J. Joshua Yang, John Paul Strachan, Qiangfei Xia, Douglas A. A. Ohlberg, Philip J. Kuekes, Ronald D. Kelley, William F. Stickle, Duncan R. Stewart, Gilberto Medeiros-Ribeiro, and R. Stanley Williams. Diffusion of adhesion layer metals controls nanoscale memristive switching. *Advanced Materials*, 22(36):4034–4038, 2010.
- [119] J Joshua Yang, Feng Miao, Matthew D Pickett, Douglas A A Ohlberg, Duncan R Stewart, Chun Ning Lau, and R Stanley Williams. The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches. *Nanotechnology*, 20(21):215201, 2009.
- [120] Feng Miao, J. Joshua Yang, John Paul Strachan, Duncan Stewart, R. Stanley Williams, and Chun Ning Lau. Force modulation of tunnel gaps in metal oxide memristive nanoswitches. *Applied Physics Letters*, 95(11):113503, 2009.
- [121] Christina Rohde, Byung Joon Choi, Doo Seok Jeong, Seol Choi, Jin-Shi Zhao, and Cheol Seong Hwang. Identification of a determining parameter for resistive switching of TiO_2 thin films. *Applied Physics Letters*, 86(26):262907, 2005.
- [122] Krzysztof Szot, Wolfgang Speier, Gustav Bihlmayer, and Rainer Waser. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . *Nature Materials*, 5(04):312–320, 2006.
- [123] Doo Seok Jeong, Herbert Schroeder, Uwe Breuer, and Rainer Waser. Characteristic electroforming behavior in $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ resistive switching cells depending on atmosphere. *Journal of Applied Physics*, 104(12):123716, 2008.
- [124] Matthew D. Pickett, Dmitri B. Strukov, Julien L. Borghetti, J. Joshua Yang, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart, and R. Stanley Williams. Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices. *Journal of Applied Physics*, 106(7):074508, 2009.
- [125] Kyung Min Kim and Cheol Seong Hwang. The conical shape filament growth model in unipolar resistance switching of TiO_2 thin film. *Applied Physics Letters*, 94(12):122109, 2009.
- [126] John Paul Strachan, Matthew D. Pickett, J. Joshua Yang, Shaul Aloni, A. L. David Kilcoyne, Gilberto Medeiros-Ribeiro, and R. Stanley Williams. Direct identifica-

- tion of the conducting channels in a functioning memristive device. *Advanced Materials*, 22(32):3573–3577, 2010.
- [127] Feng Miao, J Joshua Yang, Julien Borghetti, Gilberto Medeiros-Ribeiro, and R Stanley Williams. Observation of two resistance switching modes in tio 2 memristive devices electroformed at low current. *Nanotechnology*, 22(25):254007, 2011.
- [128] Feng Miao, John Paul Strachan, J. Joshua Yang, Min-Xian Zhang, Ilan Goldfarb, Antonio C. Torrezan, Peter Eschbach, Ronald D. Kelley, Gilberto Medeiros-Ribeiro, and R. Stanley Williams. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor. *Advanced Materials*, 23(47):5633–5640, 2011.
- [129] Min Lee, Kyung Kim, Seul Song, Sang Rha, Jun Seok, Ji Jung, Gun Kim, Jung Yoon, and Cheol Hwang. Surface redox induced bipolar switching of transition metal oxide films examined by scanning probe microscopy. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 102:827–834, 2011.
- [130] Qiangfei Xia, Warren Robinett, Michael W. Cumbie, Neel Banerjee, Thomas J. Cardinali, J. Joshua Yang, Wei Wu, Xuema Li, William M. Tong, Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Gilberto Medeiros-Ribeiro, and R. Stanley Williams. Memristor-cmos hybrid integrated circuits for reconfigurable logic. *Nano Letters*, 9(10):3640–3645, 2009.
- [131] Comin F. Rodrigues M. S., Chevrier J. *Bringing light into the nanoworld. What can you do with an atomic force microscope on top of your synchrotron radiation sample holder?* PhD thesis, Universite Joseph Fourier, 2009.
- [132] J. R. Rice and G. E. Beltz. The activation energy for dislocation nucleation at a crack. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 42:333–360, 1994.
- [133] Michael J. Burek and Julia R. Greer. Fabrication and microstructure control of nanoscale mechanical testing specimens via electron beam lithography and electroplating. *Nano Letters*, 10(1):69–76, 2010. PMID: 19961184.
- [134] Gyuhyon Lee, Ju-Young Kim, Arief Suriadi Budiman, Nobumichi Tamura, Martin Kunz, Kai Chen, Michael J. Burek, Julia R. Greer, and Ting Y. Tsui. Fabrication, structure and mechanical properties of indium nanopillars. *Acta Materialia*, 58(4):1361 – 1368, 2010.

- [135] Andrew T. Jennings, Michael J. Burek, and Julia R. Greer. Microstructure versus size: Mechanical properties of electroplated single crystalline cu nanopillars. *Phys. Rev. Lett.*, 104:135503, Apr 2010.