

TESE DE  
DOUTORADO

MEDIDAS EM ESCALA NANOMÉTRICA DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E  
ÓTICAS EM SUPERFÍCIES

**Rodrigo Prioli Menezes**

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
RIO DE JANEIRO, AGOSTO 1998

Esta tese é dedicada ao Prof. Dr. Jorge Silvio Helman

# Agradecimentos

- Aos professores Aníbal O. Caride, meu orientador, e Susana I. Zanette pela oportunidade que tive de trabalhar sob sua orientação, pela atenção, paciência e acima de tudo pela amizade e carinho com que sempre me acolheram.
- Aos professores H. Heinzelmann e H-J. Güntherodt, pela oportunidade que me deram de passar um ano trabalhando sob sua orientação na Universidade de Basel, Suíça.
- Pela colaboração, discussões e ajuda agradeço aos professores Walter Baltensperger, Fernando Lázaro Freire Jr., Marcio P. de Albuquerque, Marco Cremona e Marcos H. Maurício, aos membros do CAT Nilton Alves Jr., Silvio C. S. de Oliveira, Flávio L. de Mello e Denise Coutinho, assim como à secretária da CFC Myriam S. Coutinho.
- Aos amigos e companheiros Valéria B. Nunes, Thilo Lacoste, Thomas Huser, Rolf Eckert, Susane Kopta e Damaris Lorenzoni que muito me ajudaram na elaboração desta tese.
- A minha esposa Denise, a minha Mãe e a meu irmão por tudo.
- Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo suporte e apoio financeiro que me deram durante a elaboração deste trabalho.

# Resumo

Nesta tese estudamos, com o uso do microscópio de força atômica (*AFM*), as propriedades topológicas e tribológicas de dois tipos de materiais: filmes de carbono amorfo hidrogenado ( $a-C(N) : H$ ) com e sem nitrogênio usados como revestimentos protetores e filmes finos de Fluoreto de Lítio (*LiF*) usados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Estudamos também a microfluorescência de centros de cor em filmes de *LiF* com o uso de um microscópio ótico de varredura e campo próximo (*SNOM*).

A Introdução é apresentada no capítulo 1.

No capítulo 2 apresentamos a introdução teórica ao microscópio de força atômica e descrevemos os processos físicos envolvidos na formação das imagens de topografia e de força lateral.

Uma introdução teórica ao microscópio ótico de campo próximo e varredura, assim como os processos físicos envolvidos na formação das imagens são apresentados no capítulo 3.

No capítulo 4 apresentamos um método de calibração da constante normal dos cantilevers de *AFM*, retangulares e tipo *V*, comumente utilizados em *AFM*.

No capítulo 5 apresentamos uma comparação dos métodos utilizados para a medida de rugosidade em superfícies e estudamos como os parâmetros de operação do *AFM* e o processamento de imagens influenciam nas medidas de rugosidade.

Os resultados dos efeitos da incorporação de nitrogênio na topografia e no coeficiente de atrito de filmes de  $a-C(N) : H$  medidos com o *AFM* são apresentados e discutidos no capítulo 6 juntamente com os efeitos do tratamento térmico nas propriedades tribológicas e estruturais.

No capítulo 7 apresentamos um estudo de *AFM* sobre a influência da temperatura de deposição de filmes finos de *LiF* na topografia deles e no tamanho dos grãos da superfície.

Os resultados obtidos com o *SNOM* das medidas de microfluorescência de centros de cor criados por feixe de elétrons em filmes finos de *LiF* são dados e discutidos no capítulo 8.

As conclusões são apresentadas no capítulo 9

# Abstract

## Measurements of mechanical and optical properties of surfaces with the use of atomic force microscopy and near field scanning optical microscopy.

In this thesis, the study by atomic force microscopy of the topological and tribological properties of two kinds of materials, hydrogenated amorphous carbon thin films ( $a-C(N) : H$ ) with and without nitrogen used as protective coatings and Lithium Fluoride thin films ( $LiF$ ) used on the production of electro-optical devices is presented. We also perform a study of the microfluorescence of  $LiF$  color centers with the use of a near field scanning optical microscope ( $SNOM$ ).

The introduction is given in chapter 1.

In chapter 2 an introduction on atomic force microscopy is given together with the description of the physical processes which are involved with AFM image formation.

A theoretical introduction to scanning near field optical microscopy, as well as the physical processes involved on image formation, are given in chapter 3.

In chapter 4 the calculation procedures used on this thesis to calibrate the AFM rectangular and V-shape cantilevers currently used in  $AFM$  are given.

In chapter 5 a comparison between the common methods frequently used for surface roughness calculation and a study of the influence of the scanning parameters as well as the image processing in roughness measurements are presented.

The results of the nitrogen incorporation on the topography and the friction coefficients

of  $a - C(N) : H$  measured by *AFM* as well as the effects of the annealing temperature on the tribological and topological properties of  $a - CN$  thin films are presented in chapter 6.

In chapter 7 the *AFM* analysis of the influence of the growth temperature in the topography and in the grain size of *LiF* thin films are presented.

The results of the microfluorescence measurements on the *LiF* color centers by *SNOM* are presented in chapter 8.

The conclusions are shown in chapter 9.

# Índice

Dedicatória . . . . .	i
Agradecimentos . . . . .	ii
Resumo . . . . .	iii
Abstract . . . . .	v
Índice . . . . .	vi
Lista de figuras . . . . .	x
Lista de tabelas . . . . .	xvi
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>I Teoria</b>	<b>4</b>
<b>2 Microscopia de Força Atômica</b>	<b>5</b>
2.1 Forças de interação entre ponta e superfície . . . . .	7
2.2 Imagens de topografia . . . . .	9
2.3 Imagens de força lateral . . . . .	9
2.4 Resolução espacial . . . . .	14
<b>3 Microscopia ótica de varredura de campo próximo</b>	<b>16</b>
3.1 Ondas evanescentes . . . . .	18
3.2 Imagens topográficas . . . . .	19
3.3 Imagens óticas . . . . .	22
3.4 Resolução ótica . . . . .	25



<b>II</b>	<b>Experimental</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Calibração de Cantilevers de AFM</b>	<b>29</b>
4.1	Cálculo da frequência de ressonância . . . . .	29
4.1.1	Frequência de ressonância de cantilevers retangulares . . . . .	31
4.1.2	Frequência de ressonância de cantilevers em V . . . . .	32
4.2	Cálculo da constante normal de mola do cantilever . . . . .	34
4.3	Determinação experimental da constante de mola normal do cantilever . . . . .	35
4.4	Conclusões . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Quantificação de estruturas topográficas</b>	<b>39</b>
5.1	Rugosidade . . . . .	40
5.1.1	Rugosidade <i>Rms</i> . . . . .	40
5.1.2	Função de auto correlação de superfícies . . . . .	40
5.1.3	Densidade do espectro de potências da superfície . . . . .	41
5.2	Influência dos parâmetros de aquisição . . . . .	42
5.2.1	Rugosidade e velocidade de varredura . . . . .	42
5.2.2	Rugosidade e tamanho da varredura . . . . .	45
5.2.3	Rugosidade e processamento de imagens . . . . .	48
5.3	Conclusões . . . . .	52
<b>6</b>	<b>AFM aplicado a revestimentos protetores</b>	<b>53</b>
6.1	AFM em a-C(N):H . . . . .	53
6.1.1	Medidas de Rugosidade . . . . .	55
6.1.2	Medidas do coeficiente de atrito . . . . .	57
6.1.3	Conclusões da seção . . . . .	58
6.2	AFM em a-CN . . . . .	59
6.2.1	Medidas de Rugosidade . . . . .	60
6.2.2	Medidas dos Coeficientes de Atrito . . . . .	62
6.2.3	Conclusões da seção . . . . .	63

6.3	Conclusões . . . . .	65
<b>7</b>	<b>AFM aplicado a alogenetos alcalinos</b>	<b>66</b>
7.1	AFM em filmes de LiF . . . . .	66
7.1.1	Estrutura topográfica . . . . .	67
7.1.2	Determinação de tamanho de grão . . . . .	69
7.1.3	Conclusões . . . . .	78
<b>8</b>	<b>SNOM aplicado ao estudo de microfluorescência de centros de cor em filmes finos de LiF</b>	<b>80</b>
8.1	Imagens de topografia . . . . .	80
8.2	Microfluorescência . . . . .	82
8.3	Conclusões . . . . .	85
<b>9</b>	<b>Conclusões</b>	<b>86</b>

# Lista de Figuras

- 2.1 Esquema de funcionamento de um *AFM*. A deflexão do cantilver é medida através da reflexão de um feixe de laser nas costas do cantilever. A diferença de intensidade de luz entre a parte inferior do detetor (C+D) e a parte superior (A+B) é proporcional à deflexão normal do cantilever. Este sinal é comparado a uma referência e a diferença entre os dois sinais é corrigida pelo sistema de controle através de uma voltagem aplicada ao piezelétrico  $z$ . 6
- 2.2 Curva de força vs. distância. Entre os pontos (1) e (2) a ponta do *AFM* está longe da superfície de maneira que nenhuma força de interação é sentida pela ponta. Entre os pontos (2) e (3) a ponta sente predominantemente forças de van der Waals atrativas e esta região é denominada região de operação em não contato. Entre (3) e (4) a ponta sente forças de interação total atrativa sendo estas forças de origem predominantemente eletrônicas isto é forças de ligação regidas pelo princípio de exclusão de Pauli. A partir do ponto (4) se encontra a região de contato onde forças de interação repulsivas entre íons da ponta e superfície assim como entre elétrons da camada de valência devido ao princípio de exclusão de Pauli são sentidas pela ponta. No modo de "tapping" a ponta oscila com uma amplitude muito grande e sua região de operação se dá entre os pontos (2) e (4). . . . 8

2.3	Esquema de funcionamento do <i>AFM</i> no modo de força lateral. A diferença entre a parte esquerda do detetor (A+C) e a parte direita (B+D) é proporcional à torção do cantilever. Este sinal é medido independentemente do sinal usado para controle da altura da ponta à superfície. Em geral no modo de força lateral a amostra é varrida a 90° em relação ao eixo principal do cantilever. . . . .	10
2.4	Modelo de funcionamento do <i>AFM</i> no modo de força lateral proposto por Tománek, Zong e Thomas Ref.[16]. Neste modelo a suspensão externa $M$ , isto é o cantilever, se move horizontalmente com velocidade constante $v$ . A força externa $F_{ext}$ é mantida constante ao longo da trajetória $z_t(x_t)$ . $x_t$ é definido como a posição da ponta e $x_m$ é definido como a posição da suspensão $M$ . . . . .	11
2.5	Representação gráfica do potencial $U(x_t, z_t)$ . . . . .	12
2.6	Solução gráfica da equação 2.4. As linhas tracejadas representam o caso onde $c > c_{crit}$ e as linhas pontilhadas representam o caso onde $c < c_{crit}$ . . .	13
2.7	Força lateral vs posição da ponta do <i>AFM</i> . (a) Força lateral sentida pela ponta quando $c > c_{crit}$ . (b) Força lateral sentida pela ponta quando $c < c_{crit}$ . . .	13
3.1	Esquema geral de funcionamento de um <i>SNOM</i> . A luz do laser (L) acoplada a uma fibra ótica monomodo (F) é colocada a distância de campo próximo da superfície pelo sistema de controle onde a amplitude de vibração da fibra medida pelo "lock-in" é mantida constante durante a varredura. A luz difratada pela superfície é colectada pela objetiva (O) do microscópio ótico invertido e é projetada no fotodetector (CCD ou APD). . . . .	17

3.2	Representação angular do espectro de ondas planas. (a) representa ondas planas homogêneas onde as linhas tracejadas representam os planos de equifase e equiamplitude; $\alpha$ é real neste caso. (b) representa ondas planas evanescentes onde as linhas tracejadas representam os planos de equifase e as linhas cheias representam os planos de equiamplitude; $\alpha$ neste caso é complexo. . . . .	18
3.3	Curva de amplitude vs. distância da fibra ótica. . . . .	20
3.4	Esquema de funcionamento do <i>SNOM</i> . . . . .	20
3.5	(a) Fibra ótica colada ao cristal de quartzo. (b) Zoom da ponta do cristal. .	21
3.6	Descrição do modelo de um microscópio ótico convencional (a) e de um SNOM (b) proposto por Vigoureux, Depasse e Girard Ref.[35] . . . . .	23
3.7	Resultado do modelo do SNOM com relação ao tamanho da sonda de campo próximo. (a) resultado do microscópio da figura 3.6(a). (b) resultado para o modelo da figura 3.6(b) para valores de $l$ iguais a 0,08, 0,07, 0,06 e 0,04 $\mu m$ respectivamente. . . . .	26
3.8	Resultado do modelo do SNOM para diferentes distâncias entre os anteparos.(a) resultado do microscópio da figura 3.6(a). (b) resultado para o modelo da figura 3.6(b) para valores de $\epsilon$ iguais a 0,07, 0,05, 0,03 e 0,01 $\mu m$ respectivamente. . . . .	26
4.1	Diagrama dos modelos de cantilever retangular e tipo V. . . . .	30
4.2	Modos normais de vibração do cantilever retangular. As ordenadas representam a distância do ponto em relação ao lado fixo do cantilever e as abcissas representam a deflexão do cantilever . . . . .	33
4.3	Modos normais de vibração do cantilever tipo V. As ordenadas representam a distância do ponto em relação ao lado fixo do cantilever e as abcissas representam a deflexão do cantilever. . . . .	34
4.4	Curva típica da amplitude de vibração do cantilever tipo V em função da frequência. . . . .	36

4.5	Curva típica da amplitude de vibração do cantilever retangular em função da frequência. . . . .	37
5.1	(a) imagem de <i>AFM</i> de uma amostra padrão; (b) função de autocorrelação correspondent; (c) perfil na direção <i>x</i> da função de autocorrelação. . . . .	42
5.2	(a) imagem de <i>AFM</i> de filme de <i>LiF</i> a 125°C; (b) função de autocorrelação correspondente; (c) perfil na direção <i>x</i> da função de autocorrelação. . . . .	43
5.3	(a) <i>PSD</i> da amostra padrão na direção <i>x</i> , (b) <i>PSD</i> da amostra padrão na direção <i>y</i> . . . . .	44
5.4	(a) <i>PSD</i> do filme de <i>LiF</i> na direção <i>x</i> , (b) <i>PSD</i> do filme de <i>LiF</i> na direção <i>y</i> . . . . .	45
5.5	(a) Rugosidade vs. velocidade de varredura para a amostra padrão; (b) Rugosidade vs. velocidade de varredura para filme de <i>LiF</i> . . . . .	46
5.6	(a) <i>Rms</i> vs. tamanho varredura para a amostra padrão, (b) <i>Rms</i> vs.tamanho de varredura para filme de <i>LiF</i> . . . . .	47
5.7	(a) imagem de <i>AFM</i> da amostra padrão sem processamento, (b)com retirada do plano, (c)com retirada do plano e ajuste das alturas das linhas pela média na direção <i>x</i> , (d)com retirada do plano e ajuste das alturas das linhas pela média na direção <i>x</i> e <i>y</i> . . . . .	49
5.8	(a) imagem de filme de <i>LiF</i> sem processamento, (b)com retirada do plano, (c)com retirada do plano e ajuste das alturas das linhas pela média na direção <i>x</i> , (d)com retirada do plano e ajuste das alturas das linhas pela média na direção <i>x</i> e <i>y</i> . . . . .	50
5.9	Rugosidade vs. varredura para as imagens 5.7(a) curva superior e 5.7(b) curva inferior. . . . .	51
5.10	Rugosidade vs. varredura para as imagens 5.8(a) curva superior e 5.8(b) curva inferior. . . . .	51

6.1	Imagens de <i>AFM</i> de $a - C(N) : H$ depositados a pressões parciais de amônia: (a) 0% e (b) 12.5%. . . . .	56
6.2	Rugosidade em relação a incorporação de nitrogênio . . . . .	57
6.3	Coeficiente de atrito em relação a incorporação de nitrogênio. . . . .	58
6.4	Imagens de <i>AFM</i> dos filmes de $a - CN$ tratados a diferentes temperaturas: (a) $0^{\circ}C$ , (b) $700^{\circ}C$ . . . . .	60
6.5	Rugosidade em relação à temperatura de tratamento térmico. . . . .	61
6.6	Imagem da topografia do filme de $a - C(N)$ tratada a $300^{\circ}C$ , (b) imagem de força lateral da região assinalada no quadro interno da imagem (a), (c) imagem de força lateral na direção oposta a da imagem (b), (d) diferença entre as imagens (b) e (c). . . . .	63
6.7	Atrito em relação a temperatura de tratamento térmico. . . . .	64
7.1	Imagens de <i>AFM</i> de filmes de <i>LiF</i> crescidos a temperatura de:(a) $150^{\circ}C$ (b) $225^{\circ}C$ . . . . .	67
7.2	Rugosidade em função da temperatura de deposição dos filmes. . . . .	68
7.3	Imagem do processo de "watershed" (a) superfície inicial (b) processo de preenchimento dos mínimos na superfície (c) determinação do ponto de "watershed". . . . .	70
7.4	Imagem do processo de "watershed" em filme de <i>LiF</i> crescido a temperatura de $150^{\circ}C$ .(a)padrão de "watershed", (b)máximos na imagem, (c) comparação do padrão de "watershed" com a imagem inicial. . . . .	71
7.5	Imagem do processo de "watershed" em filme de <i>LiF</i> crescido a temperatura de $225^{\circ}C$ . (a)padrão de "watershed", (b)máximos na imagem, (c) comparação do padrão de "watershed" com a imagem inicial. . . . .	72
7.6	Histograma dos perímetros dos filmes de <i>LiF</i> crescidos a temperatura de: (a) $150^{\circ}C$ (b) $225^{\circ}C$ . . . . .	73
7.7	Histograma de área dos filmes de <i>LiF</i> crescidos a temperatura de: (a) $150^{\circ}C$ (b) $225^{\circ}C$ . . . . .	74

7.8	Histograma dos fatores de forma do $LiF$ crescidos a temperatura de: (a) $150^{\circ}C$ (b) $225^{\circ}C$ . . . . .	76
7.9	Perímetro e área em função da temperatura de deposição dos filmes. . . . .	77
8.1	esquema de fabricação das pontas do $SNOM$ . . . . .	82
8.2	Ponta típica de um $SNOM$ fabricada pelo processo descrito acima. . . . .	83
8.3	Imagem de topografia (a), fluorescência (b) e absorção (c) do filme de $LiF$ . A dimensão das imagens é de $20 \times 20 \mu m^2$ . . . . .	84
8.4	Imagem de topografia (a), fluorescência (b) e absorção (c) do filme de $LiF$ . A dimensão das imagens é de $5 \times 5 \mu m^2$ . . . . .	85
B.1	Determinação do número de interseções $N_{\alpha}$ a uma dada direção $\alpha$ . . . . .	92
B.2	Fatores de forma para diferentes geometrias. Na linha (a) temos a área em pixels da forma geométrica imediatamente acima. Na linha (b) temos o seu respectivo perímetro e na linha (c) apresentamos o seu respectivo fator de forma normalizado ( $F/16$ ). . . . .	92



# Lista de Tabelas

4.1	Medida da frequência de ressonância e das dimensões dos cantilevers em $V$ .	38
5.1	Rugosidade em função do processamento da imagem. . . . .	48
6.1	Rugosidade em função da concentração de nitrogênio . . . . .	55
6.2	Rugosidade em função da temperatura . . . . .	61
6.3	Coefficiente de atrito em função da temperatura. . . . .	62
7.1	Rugosidade e altura média da superfície dos filmes em função da temperatura de deposição. . . . .	68
7.2	Tamanhos de domínio medidos por raios-x e perímetros medidos por $AFM$ .	78

# Capítulo 1

## Introdução

A necessidade atual de entender as propriedades físicas de superfícies de materiais em escala nanométrica é cada vez maior nos dias de hoje. Dispositivos e componentes eletrônicos, assim como máquinas, se tornam menores a cada dia. As indústrias trabalham buscando cada vez mais produzir componentes menores, mais rápidos e mais baratos. Conseqüentemente, à medida que os componentes diminuem em tamanho, as propriedades físicas em escala microscópica das superfícies influenciam cada vez mais o funcionamento deles e dos dispositivos.

Graças à invenção do microscópio de tunelamento (*STM*) [1] não só ver, mas medir e manipular átomos e moléculas, passou a ser possível. Com o desenvolvimento da instrumentação necessária à microscopia de tunelamento, começaram a ser feitos rotineiramente em diversos laboratórios da Europa e dos Estados Unidos experimentos controlados em escala nanométrica e até mesmo atômica. A invenção do *STM* desencadeou o desenvolvimento de uma grande variedade de microscópios de ponta de prova (*SPM*) tais como o microscópio de força atômica (*AFM*), o microscópio de força magnética (*MFM*), o microscópio de força eletrostática (*EFM*), o microscópio ótico de varredura de campo próximo (*SNOM*), etc. O principal componente de um *SPM* é uma pequena ponta de dimensões quase atômicas, que é varrida muito próxima da superfície, dentro da região de campo próximo isto é a distâncias menores do que o comprimento de onda da interação

utilizada para a formação das imagens.

O *AFM* desenvolvido em 1986 por Binnig, Gerber, e Mate [2] é um aparelho que permite a obtenção de informação local, com resolução atômica sobre a superfície da amostra, assim como possibilita o estudo de propriedades mecânicas de superfícies tais como atrito em escala atômica, rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência. O *AFM* é sensível a qualquer perturbação local que afete a interação, seja esta repulsiva ou atrativa, entre os átomos de sua pequena ponta e os átomos da superfície.

Em 1990, Meyer e Amer [3] mostraram que existem forças laterais agindo sobre a extremidade de um suporte, chamado de "cantilever", onde se encontra a ponta do *AFM*. Estas forças laterais aparecem quando a amostra é varrida perpendicularmente ao eixo principal do cantilever e podem ser usadas para obter informação de propriedades físicas e químicas dos materiais. Desde então, o *AFM* vem sendo utilizado para o estudo de propriedades mecânicas em superfícies [4]. Devido à grande diversidade de fatores que estão envolvidos na formação das imagens tais como interação ponta/superfície, força aplicada pela ponta, velocidade de varredura da ponta, etc., ainda hoje é difícil comparar dados de experimentos feitos em diferentes laboratórios. Existe uma enorme falta de informação, a respeito de como estes fatores influenciam o processo de formação das imagens.

Em 1984, Pohl [5] desenvolveu o *SNOM*. O *SNOM* é o único aparelho da família dos *SPMs* que permite a obtenção de informação sobre propriedades óticas de superfícies com resolução muito maior do que a da microscopia ótica convencional, a qual é limitada por difração. No *SNOM*, uma pequena fibra ótica é usada como ponta, seja para iluminar a superfície da amostra, seja como sensor (caso em que a ponta é utilizada para coletar a luz da amostra) ou até mesmo com ambas as funções simultaneamente. Normalmente a fibra ótica é coberta com metal opaco, geralmente *Al*, deixando livre somente uma pequena abertura, de aproximadamente  $20nm$  de diâmetro, na extremidade da ponta por onde passa a luz que interage com a superfície. Esta fibra ótica é varrida sobre a superfície a uma altura de aproximadamente  $10nm$ , tal que somente uma pequena área

da superfície, aproximadamente do tamanho da abertura da fibra, é iluminada de cada vez. Ondas evanescentes existentes muito próximas da abertura da fibra ótica interagem com a superfície analisada e, parte delas, difratadas pela superfície são coletadas por um fotodetector. A interação das ondas evanescentes neste sistema constituído pela abertura metálica da fibra, o meio de propagação entre ponta e superfície e a superfície, é de primordial importância na formação das imagens. A interação entre estas ondas e a superfície permite a este tipo de microscópio obter imagens óticas com resolução muito além da limitada por difração. É interessante notar que em 1928 Synge [6] já havia proposto um método igual ao utilizado no *SNOM* de Pohl, para ultrapassar o limite de difração da microscopia ótica convencional, mas que, devido a problemas de instrumentação da época foi deixado de lado. Desde então, a maior parte dos trabalhos se têm concentrado no desenvolvimento da instrumentação necessária ao microscópio, no entendimento da interação das ondas evanescentes com a superfície de diversos materiais e em demonstrar a capacidade de utilização do microscópio [7].

Nesta tese, são apresentados os resultados das medidas, utilizando um *AFM*, de propriedades mecânicas tais como microfricção, rugosidade e desgaste de dois materiais diferentes. Este tipo de análise é muito importante em amostras tais como filmes de carbono amorfo, nitrogenados ou não ( $a - C(N) : H$ ), utilizados em grande escala como revestimentos protetores, e em filmes finos de Fluoreto de Lítio (*LiF*) utilizados na fabricação de dispositivos eletro-óticos.

A interação entre a ponta do *AFM* e os dois materiais é diferente devido à natureza dos mesmos: um é amorfo e o outro é cristalino do tipo iônico. Os resultados para ambos os materiais, da interação ponta/superfície, rugosidade, velocidade de varredura, etc. são discutidos e analisados em detalhe.

Apresentam-se também nesta tese as medidas de microfluorescência de centros de cor criados por bombardeamento de elétrons em filmes finos de *LiF* medidos pela primeira vez com um *SNOM*. As imagens são discutidas em detalhe, assim como a instrumentação necessária à construção do microscópio.

**Parte I**

**Teoria**

## Capítulo 2

# Microscopia de Força Atômica

Um *AFM* opera basicamente detectando as forças atrativas ou repulsivas que agem entre uma pequena ponta de dimensões quase atômicas, quando esta é aproximada de uma superfície. No *AFM*, a ponta é montada numa haste que funciona como mola. A força de interação entre ponta e superfície, quando ambas estão muito próximas, resulta numa flexão do cantilever que é dada pela lei de Hooke.

$$F = k \cdot \Delta z, \quad (2.1)$$

onde  $F$  é a força normal entre ponta e superfície,  $k$  é a constante de mola da haste e  $\Delta z$  é a flexão da haste na direção  $z$ , perpendicular à superfície, devida à força normal  $F$  aplicada sobre a ponta.

A flexão do cantilever pode ser medida de várias maneiras, tais como: por corrente de tunelamento [2], por interferometria [8, 9, 10], por deflexão ótica de feixe de laser[11], etc. Quando a interação entre ponta e superfície é estabelecida, a amostra é varrida de maneira controlada por uma cerâmica piezométrica, ao mesmo tempo que a deflexão do cantilever, e/ou o movimento da cerâmica, é detetada e processada por um computador que a transforma na imagem topográfica da superfície. O esquema de funcionamento de um *AFM* é mostrado na Fig. 2.1.

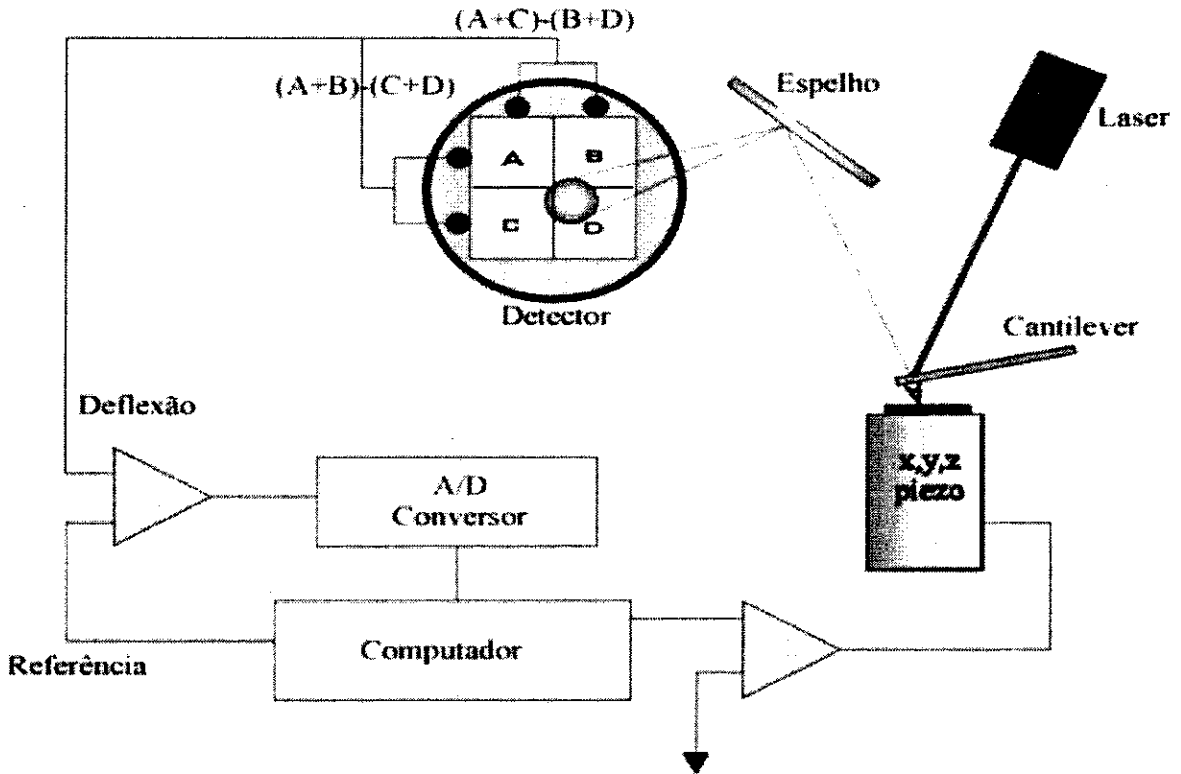


Figura 2.1: Esquema de funcionamento de um *AFM*. A deflexão do cantiliver é medida através da reflexão de um feixe de laser nas costas do cantiliver. A diferença de intensidade de luz entre a parte inferior do detetor (C+D) e a parte superior (A+B) é proporcional à deflexão normal do cantiliver. Este sinal é comparado a uma referência e a diferença entre os dois sinais é corrigida pelo sistema de controle através de uma voltagem aplicada ao piezelétrico z.

## 2.1 Forças de interação entre ponta e superfície

Quando ponta e superfície estão próximos, várias forças contribuem para a deflexão do cantilever do *AFM*. Muito próximo da superfície a força total ( $F_t$ ) sentida pela ponta tem basicamente duas componentes: a força Coulombiana de repulsão ( $F_{ion}$ ) entre os íons mais externos da ponta e os íons da superfície diretamente abaixo da ponta e a força atrativa ( $F_{el}$ ) devida à interação dos elétrons de valência dos átomos da ponta com os íons da superfície e vice e versa. A distâncias  $d$  muito pequenas  $F_{ion} > |F_{el}|$  de maneira que a força resultante  $F_t$  é repulsiva e portanto se espera que, operando neste regime de forças, o *AFM* possa detectar a interação repulsiva e, em consequência, o arranjo geométrico dos átomos na superfície. À medida que  $d$  aumenta,  $F_{ion}$  decai mais rapidamente com a distância do que  $F_{el}$ , de modo que  $F_{el}$  passa a predominar resultando em uma força  $F_t$  atrativa. Isto é causado principalmente pela densidade de carga ligante entre ponta e superfície.  $F_{el}$  é a força responsável pelas ligações químicas entre átomos e segue o princípio de exclusão de Pauli. A distâncias maiores da superfície a ponta passa a sentir predominantemente a força de van der Waals que é atrativa entre os átomos da ponta e os da superfície[12, 13].

Os regimes de operação do *AFM* são classificados, como se mostra na Fig. 2.2, pelo tipo de interação usado pelo microscópio para a aquisição dos dados. No modo de contato, a ponta do *AFM* é colocada muito próxima da superfície e a interação entre ponta e superfície é repulsiva. No modo de não contato, a ponta é mantida a uma distância de algumas centenas de Ångstrons da superfície e a força de interação sentida pela ponta é atrativa. Já no modo de contato intermitente, a ponta do *AFM* oscila com grande amplitude entre as duas regiões, contato e não contato, sentindo então, ora forças repulsivas ora atrativas.



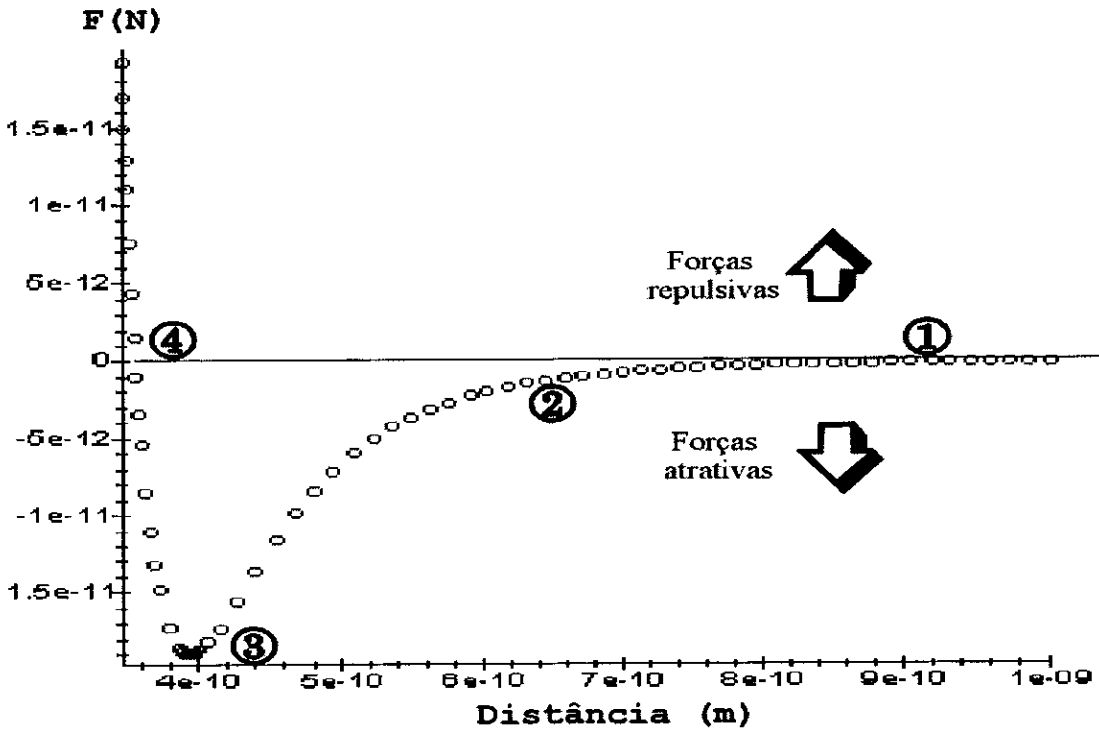


Figura 2.2: Curva de força vs. distância. Entre os pontos (1) e (2) a ponta do *AFM* está longe da superfície de maneira que nenhuma força de interação é sentida pela ponta. Entre os pontos (2) e (3) a ponta sente predominantemente forças de van der Waals atrativas e esta região é denominada região de operação em não contato. Entre (3) e (4) a ponta sente forças de interação total atrativa sendo estas forças de origem predominantemente eletrônicas isto é forças de ligação regidas pelo princípio de exclusão de Pauli. A partir do ponto (4) se encontra a região de contato onde forças de interação repulsivas entre íons da ponta e superfície assim como entre elétrons da camada de valência devido ao princípio de exclusão de Pauli são sentidas pela ponta. No modo de "tapping" a ponta oscila com uma amplitude muito grande e sua região de operação se dá entre os pontos (2) e (4).

## 2.2 Imagens de topografia

Nesta seção discutiremos apenas os modos de operação do microscópio utilizados nesta tese.

No modo de contato as imagens de topografia são geralmente obtidas mantendo-se constante a deflexão do cantilever (força constante) através de um sistema de controle de altura da ponta por meio de uma cerâmica piezelétrica. O sinal  $V_z$  do sistema de controle que ajusta a posição vertical da amostra é graficado em função da posição  $(x, y)$  determinada pelas correspondentes voltagens  $V_x$  e  $V_y$  aplicadas à cerâmica. Conhecendo-se o movimento da cerâmica em cada uma das direções  $x, y, z$  em função da voltagem aplicada  $V$ , o sinal  $V_z(V_x, V_y)$  é transformado em uma imagem tridimensional da superfície.

No modo de altura constante, usado principalmente na obtenção de imagens com resolução atômica, a altura entre a ponta e a superfície é mantida constante. A deflexão do cantilever ( $V_{detec}$ ) medida por um fotodetector sensível à posição é graficada enquanto a amostra é varrida no plano  $(x, y)$  pelo sistema de controle. O sinal  $V_{detec}(V_x, V_y)$  é transformado em uma imagem tridimensional da superfície. Este modo é usado para varreduras muito pequenas de maneira que a variação da força de interação entre ponta e superfície é muito pequena permitindo que as imagens sejam interpretadas da mesma maneira que as imagens obtidas operando o *AFM* no modo força constante.

Em ambos os modos as imagens são determinadas pela repulsão entre os átomos mais externos da ponta e os átomos da primeira camada da superfície.

## 2.3 Imagens de força lateral

No modo de operação de força lateral as imagens são obtidas medindo a torção lateral do cantilever independentemente da deflexão normal dele. A torção lateral da ponta  $V_{lat}$  é medida por um fotodetector de quatro quadrantes, sensível à posição, como se mostra na Fig. 2.3. Quando a amostra é varrida a  $90^\circ$  em relação ao eixo maior do cantilever, a ponta se torce devido a forças de atrito e adesão (ou mesmo devido à topografia da superfície)

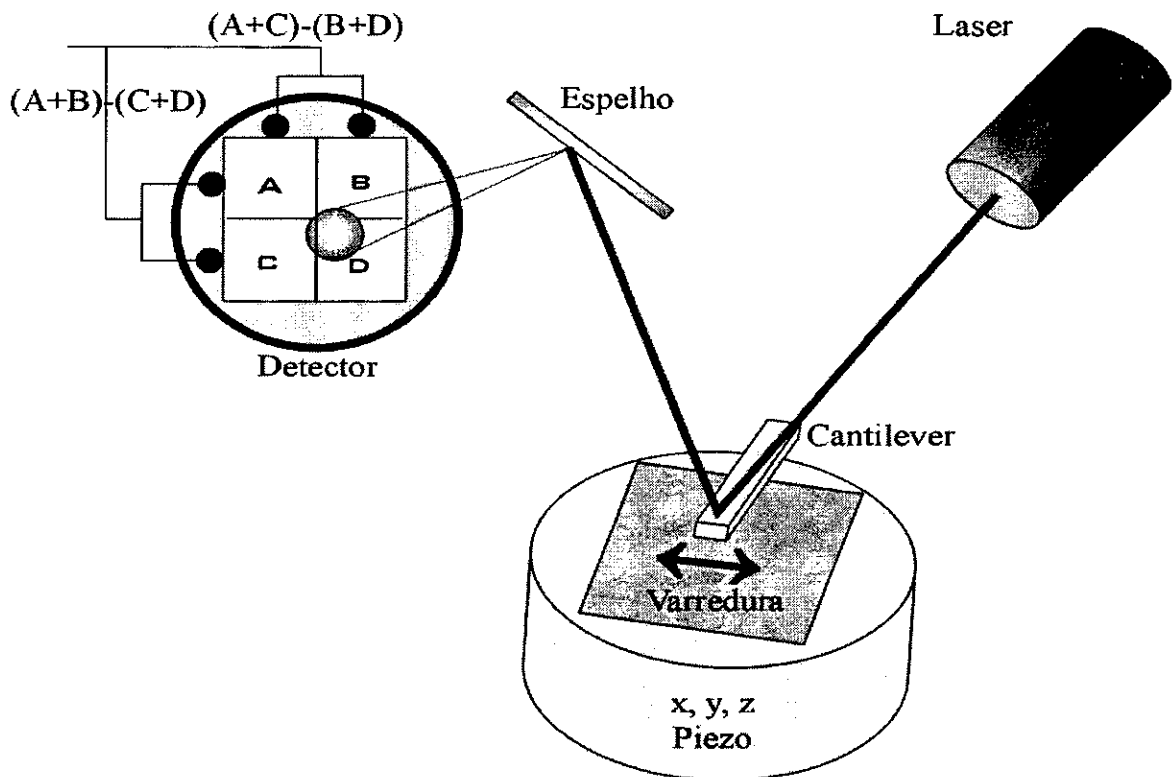


Figura 2.3: Esquema de funcionamento do *AFM* no modo de força lateral. A diferença entre a parte esquerda do detector ( $A+C$ ) e a parte direita ( $B+D$ ) é proporcional à torção do cantilever. Este sinal é medido independentemente do sinal usado para controle da altura da ponta à superfície. Em geral no modo de força lateral a amostra é varrida a  $90^\circ$  em relação ao eixo principal do cantilever.

as quais agem entre ponta e superfície [14, 15]. Este sinal  $V_{lat}(V_x, V_y)$  é transformado em uma imagem tridimensional que representa a torção da ponta em cada ponto  $(x, y)$  da superfície analisada.

A Fig.2.4 mostra o modelo proposto por Tománek, Zong e Thomas[16] que descreve o funcionamento de um *AFM* operando no modo de força lateral e mostra que a força de atrito sentida pela ponta do microscópio depende da interação entre ponta e superfície assim como da constante de mola lateral do cantilever.

A trajetória da ponta sobre a superfície  $z_{t,min}(x_t)$  é definida, para uma dada posição  $x_t$ , pela minimização do potencial  $U(x_t, z_t)$  sentido pela ponta, durante a varredura da

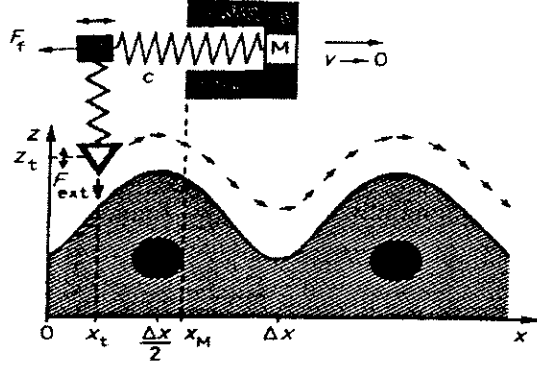


Figura 2.4: Modelo de funcionamento do AFM no modo de força lateral proposto por Tománek, Zong e Thomas Ref.[16]. Neste modelo a suspensão externa  $M$ , isto é o cantilever, se move horizontalmente com velocidade constante  $v$ . A força externa  $F_{ext}$  é mantida constante ao longo da trajetória  $z_t(x_t)$ .  $x_t$  é definido como a posição da ponta e  $x_m$  é definido como a posição da suspensão  $M$

superfície, com relação a  $z_t$ .

$$U(x_t, z_t) = U_{int}(x_t, z_t) + F \cdot z_t, \quad (2.2)$$

onde  $U_{int}$  é o potencial definido pela interação entre ponta e superfície,  $F \cdot z_t$  é o trabalho exercido contra a força normal  $F$  aplicada pela ponta sobre a superfície. A energia potencial total do sistema ponta-amostra é dada pela energia potencial  $U(x_t, z_t)$  sentida pela ponta, mais a energia potencial armazenada pela mola lateral do cantilever

$$U_{tot}(x_t, z_t) = U(x_t, z_t) + \frac{1}{2}c(x_t - x_m)^2, \quad (2.3)$$

onde  $c$  é a constante da mola lateral. A força lateral sentida pela ponta neste sistema é dada por

$$F_{lat} = -c(x_t - x_m) = \frac{\partial U(x_t, z_t)}{\partial x_t}. \quad (2.4)$$

Supondo que o potencial  $U(x_t, z_t)$  representado na figura 2.5 é dado por

$$U(x_t, z_t) = \frac{1}{2}[1 + \cos(\frac{2\pi}{a}x_t)]eV, \quad (2.5)$$

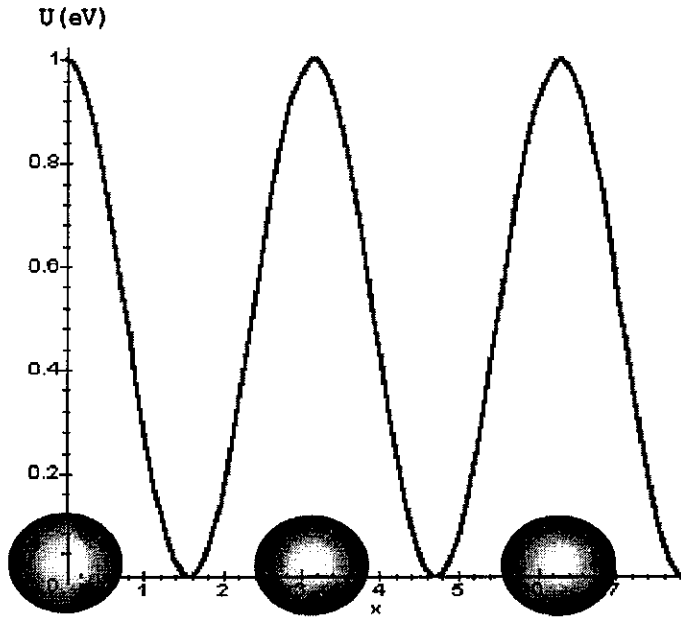


Figura 2.5: Representação gráfica do potencial  $U(x_t, z_t)$

podemos resolver graficamente a equação 2.4 (ver figura 2.6). Se a constante de força lateral  $c$  exceder o valor crítico

$$c_{crit} = -\frac{\partial^2 U(x_t)}{\partial x_t^2}, \quad (2.6)$$

nós obtemos uma única solução para  $x_t$  em cada  $x_m$  como mostrado pela curva tracejada na figura 2.6. Neste caso a força lateral definida pela equação 2.4 e graficada na figura 2.7(a) é independente da direção de varredura, resultando em  $\langle F_{lat} \rangle = 0$ , isto é, nenhuma força lateral é sentida pela ponta do *AFM*.

No caso em que  $c < c_{crit}$ , obtemos mais de uma solução  $x_t$  para cada  $x_m$  como mostrado pela curva pontilhada na figura 2.6. A solução  $x_t(x_m)$  apresenta instabilidades que levam a ponta a se mover descontinuamente sobre a superfície e a força lateral (equação 1.3) é dependente da direção de varredura, resultando em  $\langle F_{at} \rangle > 0$ .

Este modelo prevê um limite para a constante de mola lateral do cantilever, por cima do qual a ponta do cantilever é insensível a forças de atrito. Conseqüentemente a força de

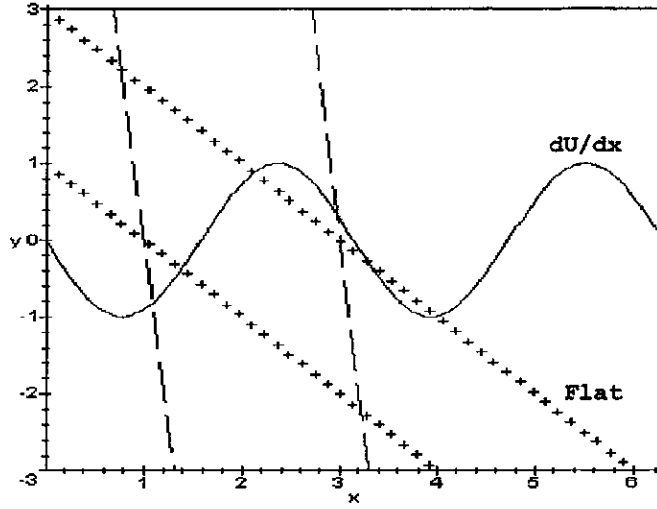


Figura 2.6: Solução gráfica da equação 2.4. As linhas tracejadas representam o caso onde  $c > c_{crit}$  e as linhas pontilhadas representam o caso onde  $c < c_{crit}$ .

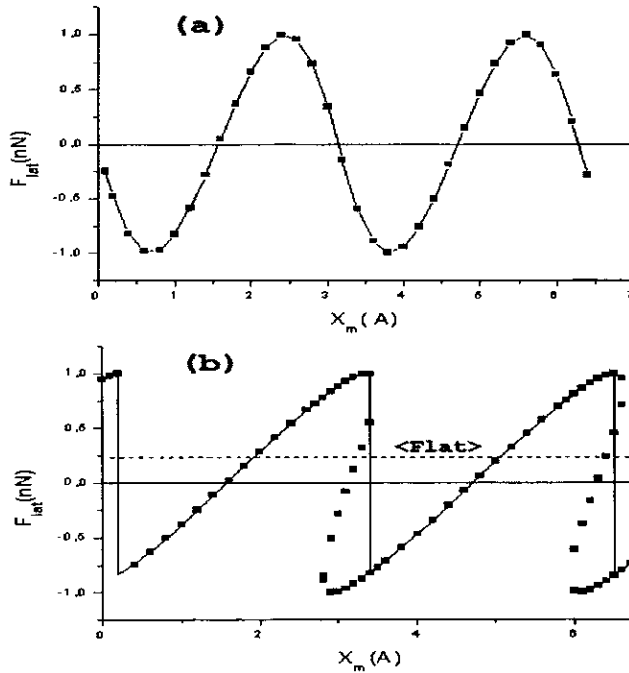


Figura 2.7: Força lateral vs posição da ponta do *AFM*. (a) Força lateral sentida pela ponta quando  $c > c_{crit}$ . (b) Força lateral sentida pela ponta quando  $c < c_{crit}$ .

atrito é igual a zero a menos que uma força externa mínima  $F$  seja aplicada. Por outro lado, a ponta só sente forças de atrito se  $c > c_{crit}$ . Devemos lembrar que existe também um limite para  $F$ , dado pela própria dureza do material. Se  $F$  é muito grande em relação à resistência do material, a ponta do *AFM* irá provocar deformações permanentes na superfície. Logo, existe um compromisso entre a constante de torção lateral do cantilver e a força normal externa aplicada pela ponta sobre a superfície.

Devemos notar que, em geral, a ponta do *AFM* anda a velocidades muito baixas, ou seja,  $v \rightarrow 0$  durante a varredura, velocidade esta que não consegue excitar nenhum modo de vibração na superfície de qualquer tipo de material. Quando o movimento lateral da ponta sobre a superfície é instável, como apresentado na figura 2.7(b) para  $c < c_{crit}$ , temos o caso em que a ponta fica agarrada à superfície devido a forças de adesão, até o momento em que a força lateral exercida pelo cantilver supera as forças de adesão. Exatamente neste momento, a ponta se desloca com velocidades muito altas sobre a superfície, até ficar presa novamente e, somente durante este momento, a ponta tem energia suficiente para excitar a superfície e conseqüentemente transferir energia para a mesma.

## 2.4 Resolução espacial

As imagens com resolução atômica obtidas em materiais laminares como mica[17] e grafite [18] e cristais iônicos tais como *LiF*[19] e *NaCl* [20] mostram a capacidade do *AFM*, quando operado no modo de contato, de resolver superfícies com uma resolução espacial superior a qualquer outro tipo de microscópio. Em geral, estas imagens de resolução atômica são obtidas com forças externas aplicadas pela ponta à superfície da ordem de  $10^{-6}N$  a  $10^{-8}N$ . Estas forças são suficientemente grandes para provocar deformações permanentes na superfície de praticamente qualquer tipo de material, a menos que estejam distribuídas sobre vários átomos da superfície. Como então é possível ao *AFM* obter tamanha resolução? Em materiais laminares as imagens foram explicadas através da hipótese de que, ao varrer a ponta sobre a superfície, ela desprende uma lasca da amostra

de modo que a força normal aplicada pela ponta sobre a superfície é dividida por todos os átomos que estão em contato. Neste caso, a interação sentida pela ponta é dada pelo desemparelhamento entre os átomos das células unitárias da superfície do material e da célula unitária da ponta efetiva[21, 22]. As imagens obtidas de cristais iônicos apresentam somente as células unitárias dos cristais o que é explicado pelo fato de que a ponta sente preferencialmente a interação entre os íons negativamente carregados tais como  $F^-$  e  $Cl^-$  com um átomo ou alguns átomos da ponta[20, 19].

No modo de contato, o *AFM* sente principalmente forças repulsivas devidas à repulsão entre os átomos da ponta e da superfície. Estas forças, altamente localizadas, são capazes de diferenciar dois pontos numa superfície, separados a distâncias interatômicas. Em princípio, o único meio de atingir resolução atômica sem danificar a superfície é operar o *AFM* com a ponta na região de forças atrativas, mas com o átomo mais externo da ponta sentindo ainda forças repulsivas, de maneira que a ponta do *AFM* seja capaz de distinguir entre dois átomos da superfície sem deformá-la[13, 23]. Trabalhos recentes [24, 25, 26] mostram que, operando o *AFM* no modo de não contato, em ultra alto vácuo, podem observar-se defeitos em superfícies. Neste modo de operação a interação entre ponta e superfície é através de forças atrativas da ordem de 0,14nN. Este método de operação se apresenta como o melhor para atingir rotineiramente resolução atômica com o *AFM*.



## Capítulo 3

# Microscopia ótica de varredura de campo próximo

A resolução espacial obtida na microscopia ótica convencional é limitada pela difração a  $\lambda/2$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da luz como determinado por Abbé em 1873 [27]. Quando as ondas eletromagnéticas interagem com um objeto, elas são difratadas em duas componentes: ondas que se propagam com baixas frequências espaciais ( $< 2/\lambda$ ) e ondas evanescentes que decaem exponencialmente a partir da superfície do objeto com altas frequências espaciais ( $> 2/\lambda$ ). Na microscopia ótica convencional, onde o objeto está sempre longe da fonte de luz e do sistema de detecção, somente ondas do primeiro tipo são detectadas, já que as evanescentes são confinadas a regiões de campo próximas do objeto (distâncias  $\ll \lambda$ ). No *SNOM* a superfície da amostra é varrida por uma fibra ótica com abertura muito pequena (da ordem de  $\lambda/30$ ) no regime de campo próximo (distância entre ponta e superfície normalmente entre  $30\text{\AA}$  e  $100\text{\AA}$ ) de maneira que as ondas evanescentes podem ser detectadas. Com esta técnica, são obtidas imagens óticas de superfícies com resolução muito superior àquela da microscopia ótica convencional, isto é, melhor do que a dada pelo limite de difração. O esquema geral de funcionamento de um *SNOM* pode ser visto na figura 3.1.

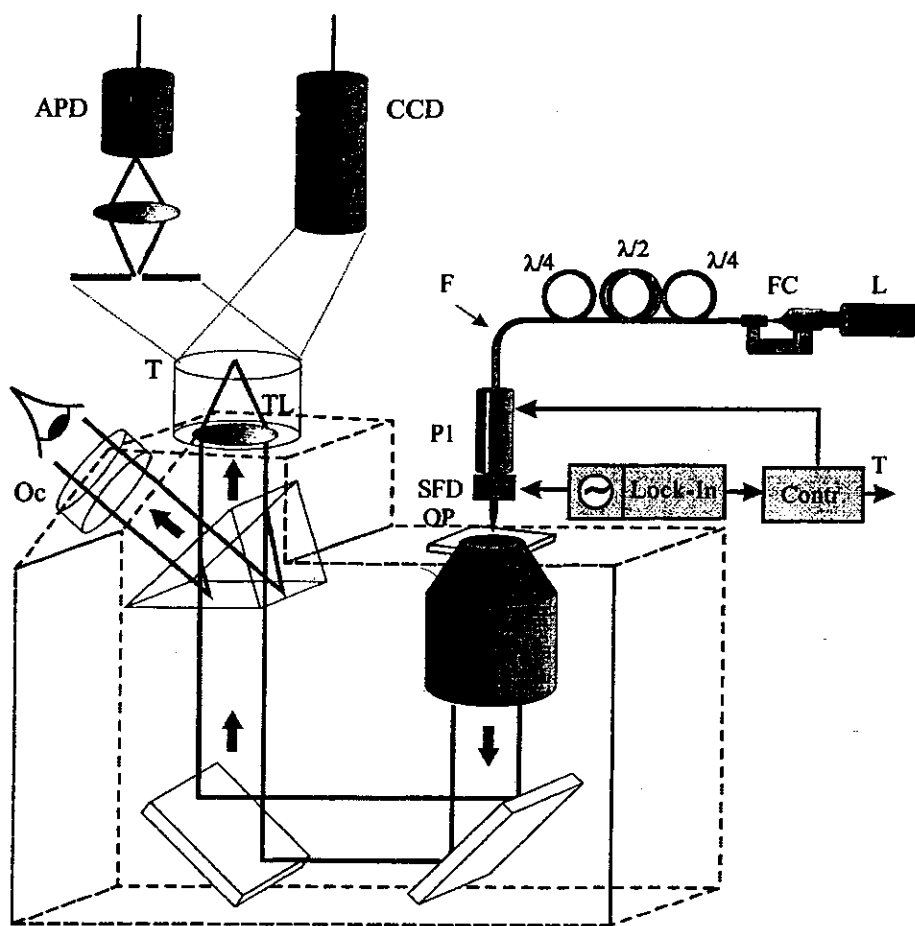


Figura 3.1: Esquema geral de funcionamento de um *SNOM*. A luz do laser (L) acoplada a uma fibra ótica monomodo (F) é colocada a distância de campo próximo da superfície pelo sistema de controle onde a amplitude de vibração da fibra medida pelo "lock-in" é mantida constante durante a varredura. A luz difratada pela superfície é colectada pela objetiva (O) do microscópio ótico invertido e é projetada no fotodetector (CCD ou APD).

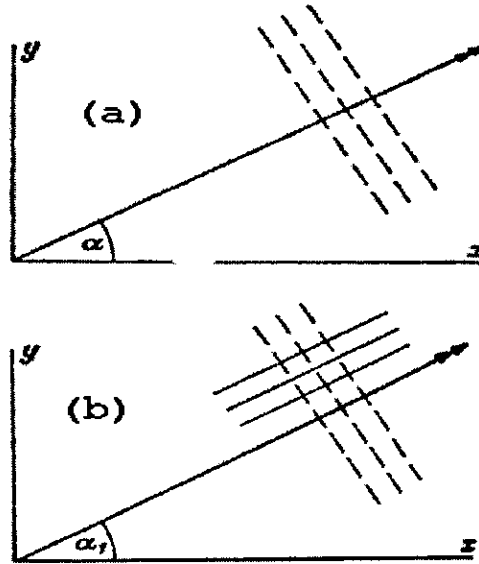


Figura 3.2: Representação angular do espectro de ondas planas. (a) representa ondas planas homogêneas onde as linhas tracejadas representam os planos de equifase e equiamplitude;  $\alpha$  é real neste caso. (b) representa ondas planas evanescentes onde as linhas tracejadas representam os planos de equifase e as linhas cheias representam os planos de equiamplitude;  $\alpha$  neste caso é complexo.

### 3.1 Ondas evanescentes

Se analisarmos somente o caso bidimensional, qualquer solução da equação de Helmmoltz,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + k^2 V = 0 \tag{3.1}$$

pode ser escrita como uma distribuição angular de ondas planas[28] na forma

$$\int f(\alpha) e^{ikr \cos(\theta - \alpha)} d\alpha. \tag{3.2}$$

Nesta equação  $x = r \cos \theta$ ,  $y = r \sin \theta$  onde  $(0 \leq \theta \leq 2\pi)$  e  $\alpha$  é o ângulo entre a direção de propagação da onda plana e o eixo  $x$ , como se pode ser visto na figura 3.2.

Se  $\alpha$  é real, a equação 3.2 representa uma onda plana denominada homogênea. Neste caso os planos de equiamplitude e equifase são coincidentes, como mostra a figura 3.2(a). Se  $\alpha$  é complexo, a equação 3.1 representa uma onda plana evanescente onde os planos de equiamplitude e equifase são mutuamente perpendiculares como se mostra na figura

3.2(b). Substituindo  $\alpha$  por  $\alpha_1 + i\alpha_2$  na equação 3.2 temos

$$e^{ikr \cos(\theta-\alpha)} = e^{ikr \cosh \alpha_2 \cos(\theta-\alpha_1)} e^{-kr \sinh \alpha_2 \sin(\theta-\alpha_1)} \quad (3.3)$$

onde vemos que a onda evanescente apresenta decaimento exponencial na direção de propagação, governado pelo termo  $k \sinh \alpha_2$ .

## 3.2 Imagens topográficas

Com o *SNOM* podemos obter simultaneamente imagens de topografia e óticas. Isto permite a comparação direta entre as duas, o que facilita muito a sua análise. Nesta seção discutiremos somente o modo de operação do *SNOM* utilizado nesta tese.

As Imagens de topografia são obtidas pelo método chamado de forças compartilhadas [29, 30]. Uma fibra ótica oscilando horizontalmente em ressonância é aproximada da superfície e a amplitude, assim como a fase ou frequência de oscilação, é usada como sinal de controle de distância  $A_f$  entre fibra e superfície. Com a aproximação da superfície, as forças que agem sobre a ponta diminuem a amplitude de vibração e modificam a fase como mostrado na figura 3.3.  $A_f$  é mantida constante através do sinal  $V_z$  do sistema de controle que atua na cerâmica piezelétrica que movimenta a amostra na direção  $z$ . O sinal  $V_z$  é detectado em função da posição  $(x, y)$  da amostra e transformado pelo computador em uma imagem tridimensional da superfície, como no *AFM*.

O sistema de controle usado no *SNOM* é mostrado na figura 3.4. Uma fibra ótica é colada à lateral de um dos braços de um cristal sintonizável de quartzo [30](figura 3.5). O cristal de quartzo é montado na extremidade de uma cerâmica piezelétrica tipo tubo, a qual é excitada com frequência próxima à frequência de ressonância do cristal. Ambos, o cristal e a fibra ótica, oscilam paralelamente à superfície da amostra. Os braços do cristal são acoplados por uma película piezelétrica. Em ressonância, a amplitude de vibração dos braços do cristal é máxima. Como resultado, a saída é um potencial oscilante, proporcional à amplitude de vibração da fibra ótica. Este potencial é em geral medido com um "lock-

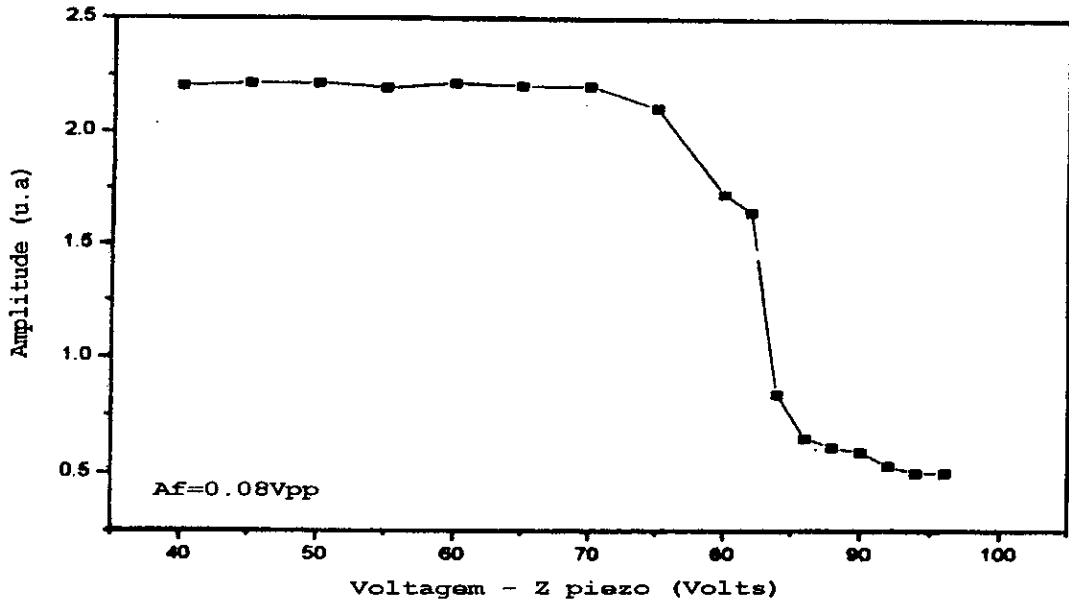


Figura 3.3: Curva de amplitude vs. distância da fibra ótica.

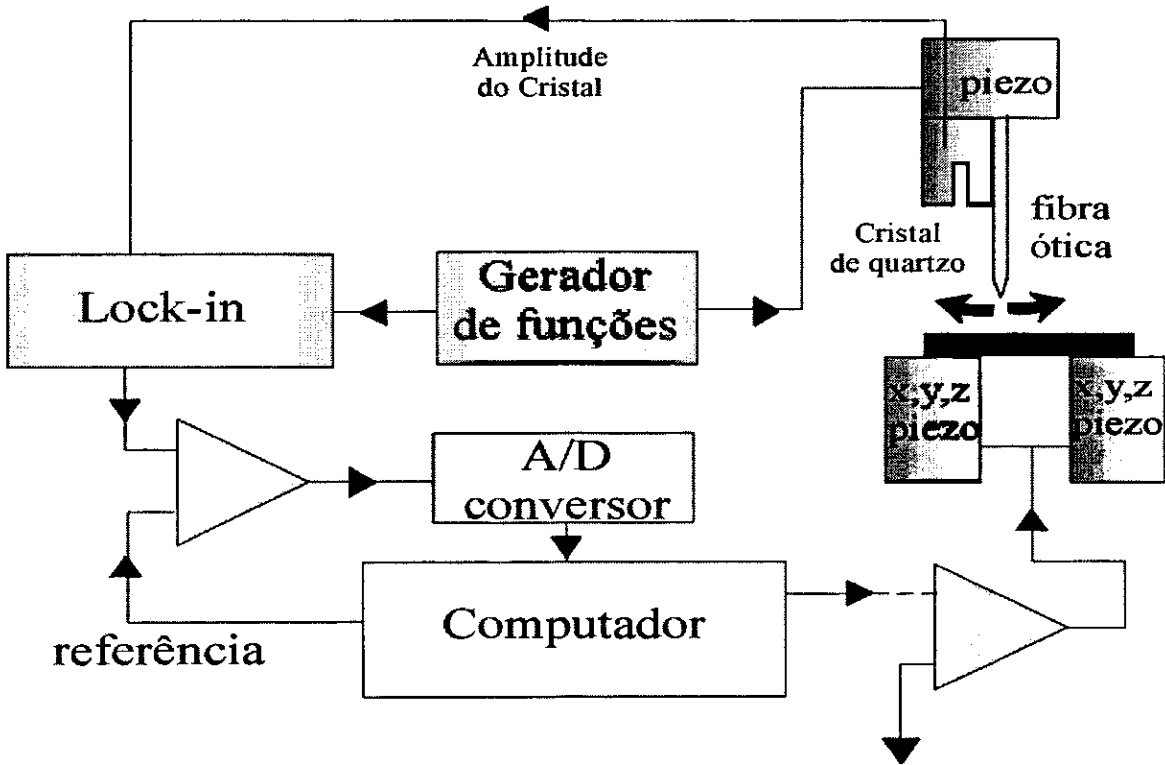


Figura 3.4: Esquema de funcionamento do *SNOM*.

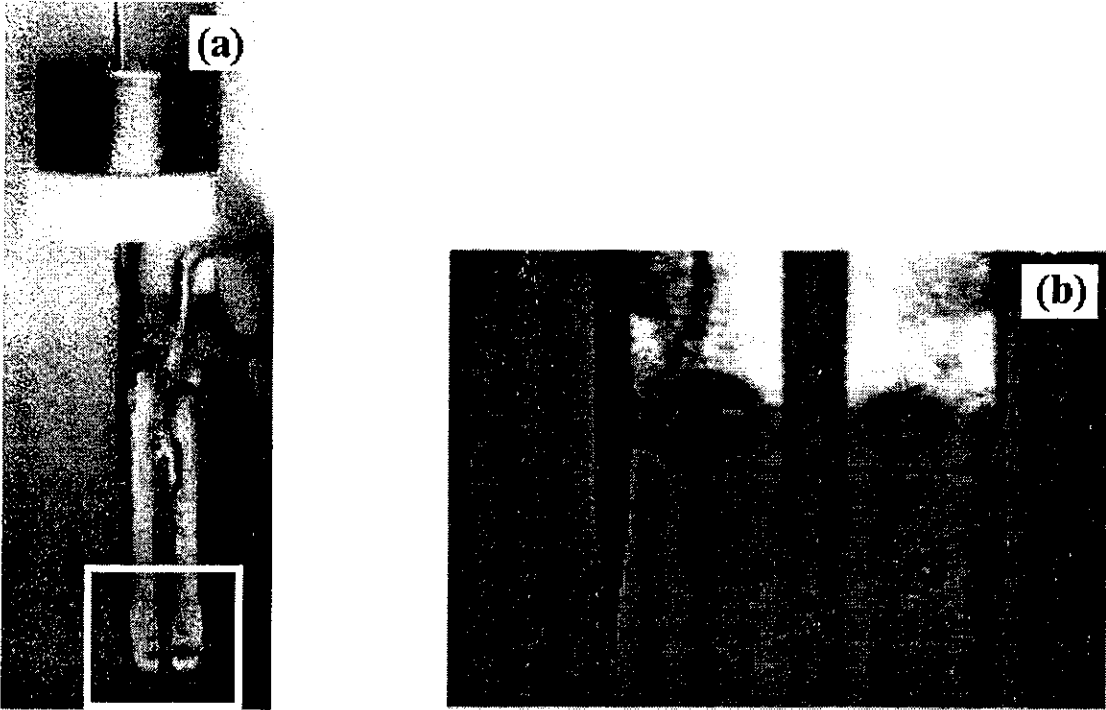


Figura 3.5: (a)Fibra ótica colada ao cristal de quartzo. (b) Zoom da ponta do cristal.

in” e a variação de amplitude e fase dele, em relação ao sinal usado para excitar o cristal, controla a distância da ponta à superfície. Este sistema pode ser aproximado por um oscilador harmônico forçado. Os parâmetros necessários para determinar a dinâmica do braço do cristal são o seu comprimento  $L$ , a sua largura  $w$ , a sua espessura  $t$ , o módulo de Young  $E$  e a densidade do material  $\rho$ . A posição da ponta  $x(t)$  é dada pela solução da equação

$$m_e \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + F_D + k \cdot x = F e^{i\omega t} \quad (3.4)$$

onde  $\omega$  é a frequência de oscilação do piezelétrico que excita o cristal,  $m_e = 0,2427\rho Ltw$  é a massa efetiva da haste, que equivale a aproximadamente 1/4 da massa do braço do cristal.  $F$  é a amplitude da força de excitação, controlada pela voltagem aplicada ao piezelétrico responsável pela excitação do cristal,  $k = Ewt^3/(4L^3)$  é a constante de mola do braço do cristal e  $F_D = m_e \gamma \partial x / \partial t$  é uma força viscosa igual à soma de todas as forças

sentidas pelo sistema fibra-cristal. Para forças de interação pequenas ( $\gamma \ll w$ ), a solução da equação 3.3 é

$$x = \frac{(F/m_e)}{(w_0^2 - w^2 + i\gamma w)e^{i\omega t}}. \quad (3.5)$$

A frequência de ressonância é  $w_0 = (k/m_e)^{1/2} = 2\pi f_0 = 1,0150t/L^2 \cdot (E/\rho)^{1/2}$  e apresenta uma dependência Lorentziana da amplitude com relação a  $w$ .

A solução da equação diferencial (3.3) mostra que a amplitude de vibração do sistema depende da força de interação entre ponta e superfície.

### 3.3 Imagens óticas

A luz que sai da abertura da fibra ótica ilumina uma pequena parte da superfície de modo que somente esta parte da superfície contribui com informações para a formação das imagens óticas. A área iluminada pela fibra é igual à área da abertura da fibra ótica mais a amplitude de vibração  $A_f$  da fibra. As ondas homogêneas e as evanescentes são espalhadas pela superfície quando fibra e superfície estão próximas, e são coletadas por lentes objetivas. O sinal  $I$  é então direcionado a uma fotomultiplicadora ou a um contador de fótons (ver figura 3.1). Como para as imagens de topografia,  $I$  é graficado em função da posição  $(x, y)$  da fibra na superfície e traduzido em uma imagem tridimensional  $(x, y, I)$  mapeando então as propriedades óticas da superfície dos materiais, tais como índice de refração [7], fluorescência [31] e polarização [32, 33].

O processo de transmissão de ondas evanescentes, existentes somente próximas do objeto (distâncias menores que  $\lambda$ ) para um detector a distâncias maiores do que  $\lambda$ , assim como a alta resolução espacial do SNOM, podem ser entendidos através da análise do modelo abaixo[34, 35] (ver figura 3.6.). Na figura 3.6(a) representamos o esquema de funcionamento de um microscópio ótico convencional onde o detector está posicionado a uma grande distância do objeto ( $z = Z$ ) e na figura 3.6(b) representamos o esquema de detecção de um SNOM onde uma pequena fenda é colocada próxima do objeto a ser

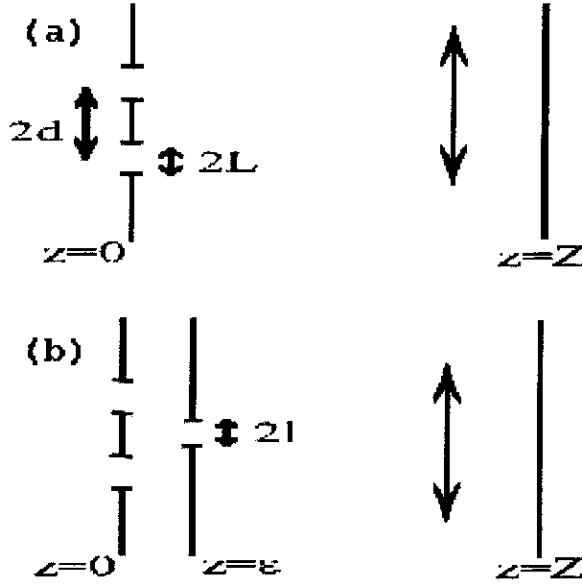


Figura 3.6: Descrição do modelo de um microscópio óptico convencional (a) e de um SNOM (b) proposto por Vigoureux, Depasse e Girard Ref.[35]

observado ( $z = \epsilon$ ,  $\epsilon \ll \lambda$ ), de maneira que esta pequena fenda transforme uma parte das ondas evanescentes do objeto em ondas homogêneas que incidirão então no detector colocado novamente a grande distância do objeto ( $z = Z$ ). Neste modelo o objeto é representado por duas fendas em um anteparo.

Considerando que o campo elétrico monocromático  $E_0(x, z)$  que se propaga na direção  $z$  incide nas duas fendas de largura  $2L$  do anteparo centradas nas posições  $x = +d$  e  $x = -d$ , temos que o campo elétrico exatamente atrás das duas fendas é aproximadamente igual a:

$$E_1(x, z = 0) = E_0(x, z = 0) \cdot [C(x, d - L, d + L) + C(x, -d - L, -d + L)], \quad (3.6)$$

onde  $C(x, -a, +a)$  é a função retangular que por definição é igual a 1 dentro do intervalo  $[-a, +a]$  e zero fora deste intervalo.

O campo elétrico a uma distância  $z = Z$  é dado por

$$E_d(x, z = Z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \cdot e^{-i(k_x x)} E_1(k_x, z = 0) e^{-i(k^2 - k_x^2)^{1/2} Z}, \quad (3.7)$$



onde  $k = w/c$  e  $k_x$  pode assumir todos os valores possíveis. Note-se que  $(k^2 - k_x^2)^{1/2}$  pode assumir valores reais positivos quando  $k^2 - k_x^2 > 0$  (neste caso  $|k_x| < w/c$  e o campo elétrico difratado é homogêneo) ou assume valores imaginários negativos quando  $k^2 - k_x^2 < 0$  (neste caso  $|k_x| > w/c$  e o campo elétrico difratado é evanescente).

A uma distância  $Z$  muito longe do objeto (caso da figura 3.6(a)) as ondas evanescentes não chegam ao detector devido ao seu decaimento exponencial com a distância, de forma que somente as ondas homogêneas são detectadas. Conseqüentemente, o campo elétrico à distância  $z = Z$  é dado por

$$E_d(x, z = Z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-w/c}^{+w/c} dk_x \cdot e^{-i(k_x x)} E_1(k_x, z = 0) e^{-i(k^2 - k_x^2)^{1/2} Z}, \quad (3.8)$$

equação que descreve o campo elétrico detectado por um microscópio ótico convencional.

Analisando o caso da figura 3.6(b) onde as ondas evanescentes, parcialmente transformadas em ondas homogêneas pela fenda do segundo anteparo colocado à distância  $z = \epsilon$ , onde  $\epsilon \ll \lambda$ , atingem o detector e contribuem para a formação da imagem do objeto, o campo elétrico difratado pelas duas fendas do anteparo 1 é dado por

$$E_2(x, z = \epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \cdot e^{-i(k_x x)} E_1(k_x, z = 0) e^{-i(k^2 - k_x^2)^{1/2} \epsilon}. \quad (3.9)$$

O campo elétrico atrás da fenda do segundo anteparo de largura  $2l$  e centrada no ponto ( $z = \epsilon, x = X$ ) tem a forma

$$E_3(x, z = \epsilon) = E_2(x, z = \epsilon) C(x, X - l, X + l), \quad (3.10)$$

e sua transformada de Fourier é

$$E_3(k_x, z = \epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk'_x \cdot E_1(k'_x, z = 0) e^{-i(k^2 - k_x'^2)^{1/2} \epsilon} \cdot 2 \frac{\sin(k_x - k'_x)l}{(k_x - k'_x)} \cdot e^{i(k_x - k'_x)X}. \quad (3.11)$$

Então, ao atingir o detetor posicionado em  $z = Z$ , o campo elétrico difratado é dado por

$$\begin{aligned}
 E_d(k_x, z = Z) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-w/c}^{+w/c} dk_x \cdot e^{-ik_x x} e^{-i(k^2 - k_x^2)^{1/2}(Z - \epsilon)} \cdot \\
 &\int_{-w/c}^{+w/c} dk'_x 4E_0 \cos k'_x d \frac{\sin k'_x L}{k'_x} e^{[-i(k^2 - k_x'^2)^{1/2} \epsilon]} \cdot \\
 &2 \frac{\sin(k_x - k'_x)l}{(k_x - k'_x)} \cdot e^{i(k_x - k'_x)X}. \tag{3.12}
 \end{aligned}$$

Da equação 3.12 vemos que, devido à presença de uma segunda fenda na região de campo próximo (figura 3.6(b)) o campo elétrico detectado a uma distância  $z = Z$  contém informações com altas frequências espaciais do objeto observado  $k'_x > w/c$ , informações estas que são totalmente perdidas na microscopia ótica convencional. A intensidade  $I$  de luz detectada, que é igual a  $|E_d|^2$ , é graficada então em função da posição, como mencionado no início desta seção, para a formação da imagem ótica do SNOM.

### 3.4 Resolução ótica

Com o intuito de entender os fatores determinantes da resolução de um SNOM é apresentada a seguir uma análise mais detalhada da solução obtida para o modelo da figura 3.6(b).

Na figura 3.7 apresentamos as imagens obtidas pelo modelo do SNOM usando a equação 3.12 para diferentes valores da largura  $2l$  da fenda do segundo anteparo.

Podemos observar que, à medida que a fenda se torna menor, a resolução das imagens de SNOM melhoram e as fendas do primeiro anteparo se tornam melhor definidas. Isto significa que quanto menor é a fenda do segundo anteparo, mais altas são as frequências espaciais que podem ser detectadas.

Na figura 3.8 apresentamos as imagens obtidas pelo modelo do SNOM usando novamente a equação 3.12 para diferentes distâncias  $\epsilon$  entre os dois anteparos. Vê-se que a resolução diminui com o aumento de  $\epsilon$ . Isto ocorre devido ao decaimento exponencial da amplitude das ondas evanescentes, que dependem do valor das frequências espaciais.

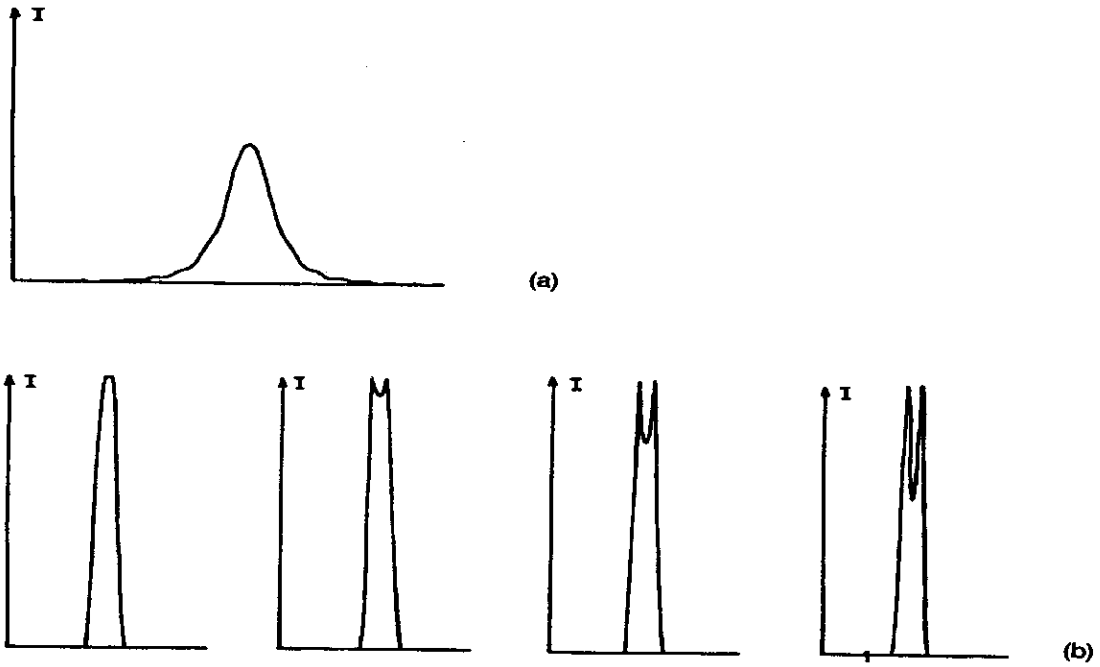


Figura 3.7: Resultado do modelo do SNOM com relação ao tamanho da sonda de campo próximo. (a) resultado do microscópio da figura 3.6(a). (b) resultado para o modelo da figura 3.6(b) para valores de  $l$  iguais a 0,08, 0,07, 0,06 e 0,04  $\mu\text{m}$  respectivamente.

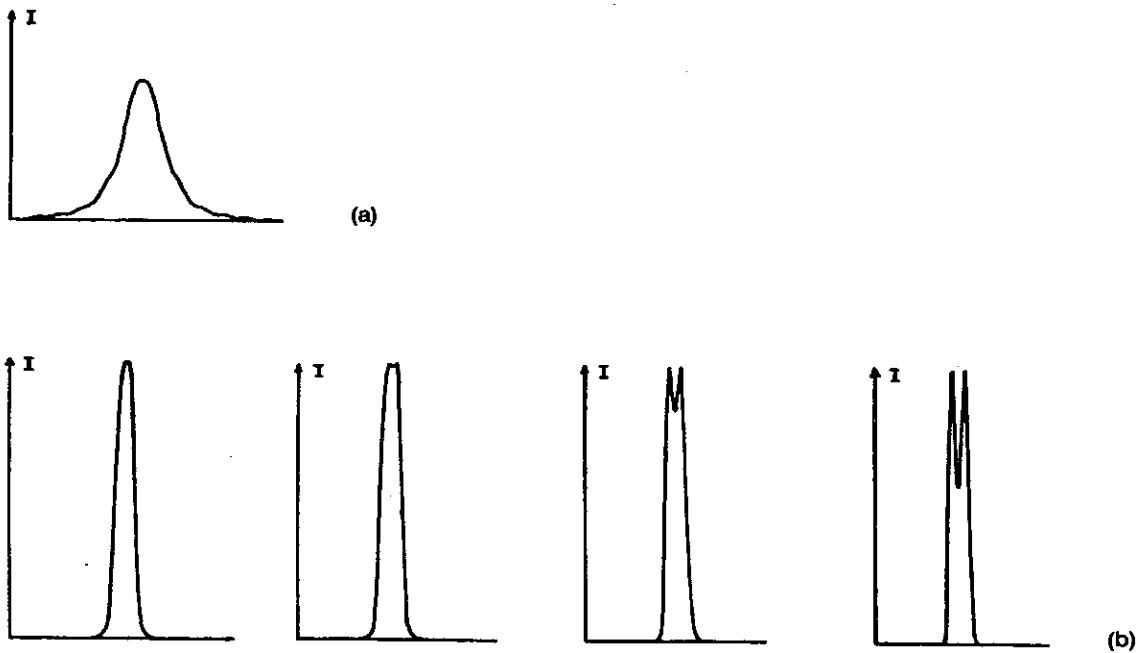


Figura 3.8: Resultado do modelo do SNOM para diferentes distâncias entre os anteparos. (a) resultado do microscópio da figura 3.6(a). (b) resultado para o modelo da figura 3.6(b) para valores de  $\epsilon$  iguais a 0,07, 0,05, 0,03 e 0,01  $\mu\text{m}$  respectivamente.

ais. Quanto mais altas as frequências espaciais difratadas, mais rápido elas decaem com a distância na direção  $z$ , de maneira que, detalhes menores do que  $\lambda/2$  só podem ser observados a distâncias nanométricas entre os dois anteparos.

Concluimos então que os fatores determinantes da resolução do SNOM, de acordo com o modelo da figura 3.6(b) são: o tamanho da abertura usada para transformar ondas evanescentes em ondas homogêneas e a distância  $\epsilon$  entre a abertura e o objeto a ser observado.

**Parte II**

**Experimental**

# Capítulo 4

## Calibração de Cantilevers de AFM

A calibração de cantilevers de AFM é extremamente importante. Quando se opera no modo de contato, é necessário ter controle da força aplicada pela ponta sobre a superfície durante a varredura para evitar que a ponta provoque deformações elásticas, que diminuam a resolução do microscópio devido ao aumento da área de contato entre ponta e superfície, ou então deformações plásticas que destroem a superfície da amostra. A constante de mola do cantilever também determina os limites da velocidade de varredura da ponta[36].

Neste capítulo apresentamos um método de calibração de cantilevers para o qual é apenas necessário conhecer a frequência de ressonância e as suas dimensões, as quais, exceto a espessura  $t$  (não necessária neste método), podem ser medidas em um microscópio ótico.

### 4.1 Cálculo da frequência de ressonância

O método variacional [37] nos permite calcular de maneira aproximada a frequência fundamental de ressonância de sistemas com massas distribuídas, como é o caso de nosso cantilever, assim como os seus modos normais de vibração. O método é baseado no fato de que quando qualquer sistema elástico vibra em ressonância (modo fundamental) cada parte do sistema executa um movimento harmônico em torno de sua posição de equilíbrio.

Quando a deflexão do corpo é máxima, todas as suas partes estão instantaneamente

paradas, e é neste exato momento que a energia potencial do sistema é máxima. Quando o sistema passa pela sua posição de equilíbrio a energia cinética dele é máxima. Por conservação de energia, a energia potencial máxima quando o sistema está totalmente flexionado é igual à energia cinética máxima do sistema quando ele está passando pela sua posição de equilíbrio. As energias potencial e cinética do cantilever são definidas como:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \int_0^L EI \left( \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)^2 dx \\ K &= \frac{w_0^2}{2} \int_0^L \rho A_c y^2 dx, \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade do material,  $I$  seu momento de inércia,  $\rho$  a densidade volumétrica do material do cantilever,  $A_c$  a área da seção de corte do cantilever e  $y(x)$  a função que descreve a torção do cantilever em relação à distância ao seu lado fixo. Figura 4.1 mostra os modelos dos cantilevers.

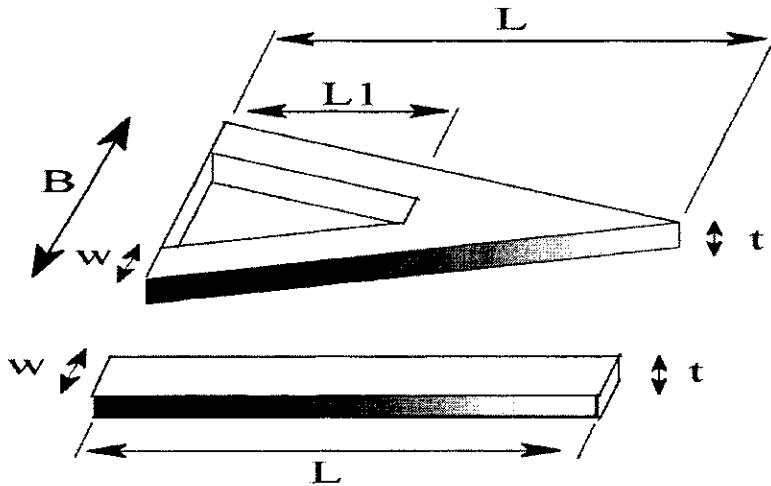


Figura 4.1: Diagrama dos modelos de cantilever retangular e tipo V.

Supondo que  $y(x)$  seja da forma  $Y(x) = C + C'x + C_0x^2 + C_1x^3 + C_2x^4$  e aplicando

as seguintes condições de contorno para o cantilever

$$\begin{aligned} Y(0) &= 0 && \text{extremidade da haste fixa na origem} \\ \frac{\partial Y(0)}{\partial x} &= 0 && \text{haste não apresenta nenhuma deflexão na origem} \\ \frac{\partial^2 Y(L)}{\partial x^2} &= 0 && \text{haste é rígida} \\ \frac{\partial^3 Y(L)}{\partial x^3} &= 0 && \text{não existe "shear" na extremidade da haste,} \end{aligned} \tag{4.2}$$

podemos verificar que os coeficientes  $C$  e  $C'$  devem ser iguais a zero.

Igualando as energias potencial e cinética e diferenciando em relação aos coeficientes  $C_j$  para  $j = 1, 2, 3$  obtemos um conjunto de três equações lineares com o qual temos que encontrar soluções não triviais para os  $C_j$ , isto é, o determinante  $|a_{ij} - w^2 b_{ij}|$  deve ser igual a zero para  $j = 1, 2, 3$ . Os coeficientes  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  são definidos por

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \int_0^L EI \frac{d^2 \phi_i}{dx^2} \frac{dx^2 \phi_j}{dx^2} \\ b_{ij} &= \int_0^L \rho_c A_c \phi_i \phi_j dx, \end{aligned} \tag{4.3}$$

onde  $\phi_1 = x^2, \phi_2 = x^3$  e  $\phi_3 = x^4$ .

Resolvendo o determinante, encontramos a frequência dos modos normais de vibração do cantilever.

Após as frequências terem sido encontradas, podemos substituir os valores no sistema de equações lineares e obter os coeficientes  $C_j$ 's que determinam os modos normais de vibração do cantilever.

#### 4.1.1 Frequência de ressonância de cantilevers retangulares

O momento de inércia  $I$  e a seção de área  $A_c$  de cantilevers retangulares é dado por:

$$\begin{aligned} I &= \frac{dt^3}{12} \\ A_c &= dt, \end{aligned} \tag{4.4}$$



onde  $d$  é a largura do cantilever e  $t$  sua espessura. Substituindo  $I$  e  $A_c$  nas equações 4.1 e resolvendo o determinante  $|a_{ij} - w^2 b_{ij}|$  obtemos as frequências dos três primeiros modos normais de vibração

$$\begin{aligned} w_0 &= \left(\frac{1.8754}{L}\right)^2 \sqrt{\frac{IE}{A_c \rho}} \\ w_1 &= 6.21 w_0 \\ w_2 &= 33.714 w_0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Podemos obter agora os coeficientes  $C_j$  que determinam a deformação correspondente aos modos normais de vibração do cantilever, através da solução do sistema:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (4.6)$$

Na figura 4.2 mostram-se os modos normais de vibração de um cantilever retangular, onde supomos  $C_0 = 1$ .

#### 4.1.2 Frequência de ressonância de cantilevers em V

O momento de inércia de um cantilever em V é dado por:

$$I = \begin{cases} \frac{dt^3}{6} \text{ para } 0 \leq x \leq L_1 \\ \frac{Bt^3}{12} \left(1 - \frac{x}{L}\right) \text{ para } L_1 \leq x \leq L \end{cases} \quad (4.7)$$

e a seção de corte por:

$$A_c = \begin{cases} 2dt \text{ para } 0 \leq x \leq L \\ Bt \left(1 - \frac{x}{L}\right) \text{ para } L_1 \leq x \leq L. \end{cases} \quad (4.8)$$

Resolvendo o determinante  $|a_{ij} - w^2 b_{ij}|$  usando os parâmetros  $E = 1.7910^{11} N/m$ ,  $\rho = 2330 kg/m^3$ ,  $L = 200 \mu m$ ,  $L_1 = 145 \mu m$ ,  $B = 164 \mu m$  e  $d = 20 \mu m$ , obtemos as

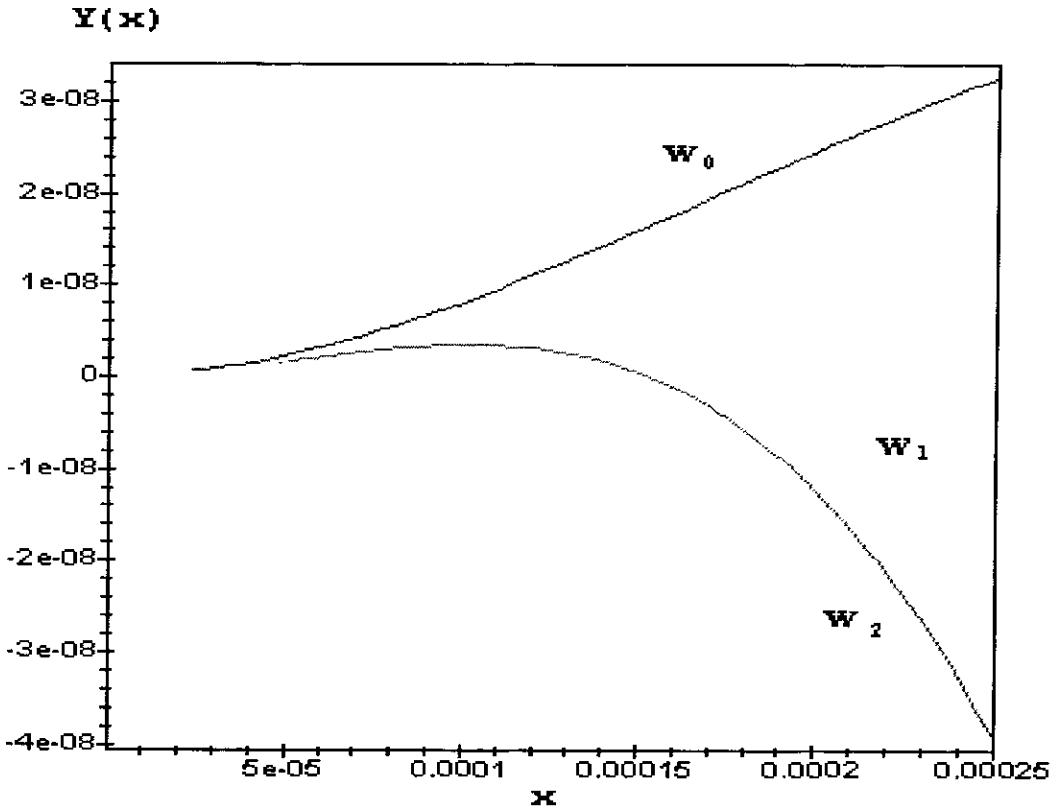


Figura 4.2: Modos normais de vibração do cantilever retangular. As ordenadas representam a distância do ponto em relação ao lado fixo do cantilever e as abscissas representam a deflexão do cantilever

freqüências  $w_{0,1,2}$  em função da espessura  $t$ .

$$\begin{aligned}w_0 &= t\sqrt{7.993 \cdot 10^{22}} \\w_1 &= 6.11 w_0 \\w_2 &= 25.43 w_0\end{aligned}\tag{4.9}$$

Substituindo o valor encontrado para a freqüência no sistema dado pela equação 4.6 e resolvendo para os  $C_j$  obtemos os modos normais de vibração do cantilever em V. Isto é mostrado na figura 4.3.

Podemos notar que as freqüências de ressonância de ambos os cantilevers ( retangular e em V) apresentam uma dependência linear com a espessura  $t$ .

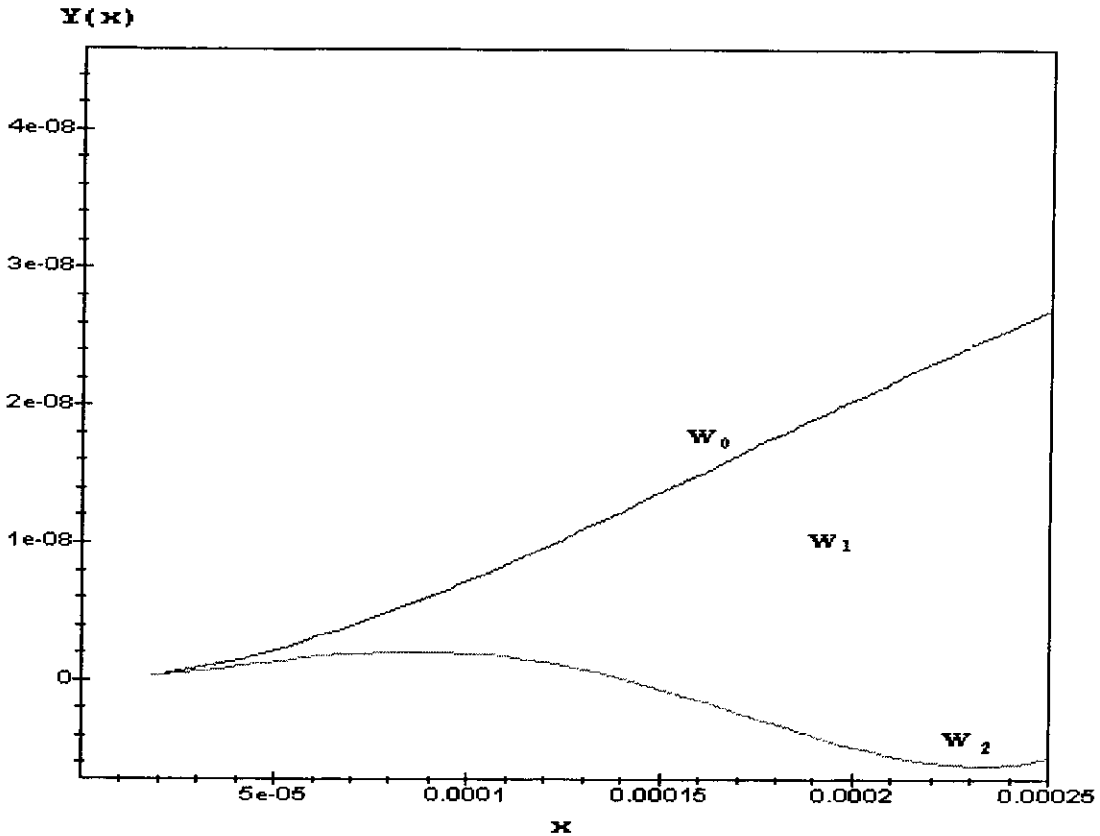


Figura 4.3: Modos normais de vibração do cantilever tipo V. As ordenadas representam a distância do ponto em relação ao lado fixo do cantilever e as abcissas representam a deflexão do cantilever.

## 4.2 Cálculo da constante normal de mola do cantilever

Sader e White[38] calcularam uma expressão analítica para as constantes normais de cantilevers com as geometrias apresentadas na figura 4.1 (ver Apêndice A). A constante  $k$  de mola do cantilever retangular é dada por,

$$k(t) = \frac{Edt^3}{2L^3}, \quad (4.10)$$

e para o cantilever em V por

$$k(t) = \frac{EdB^3t^3}{L^3(4d^3 + B^3)}. \quad (4.11)$$

Podemos ver que todas as dimensões do cantilever têm de ser usadas para o cálculo de  $k(t)$ . Portanto, para calibrar cada ponta de AFM, é necessário medir com um microscópio eletrônico de varredura (*SEM*), todas as dimensões do mesmo (incluindo a espessura  $t$  que é a mais difícil de ser medida).

Para contornarmos este problema podemos substituir as equações 4.5 e 4.9 pelas equações 4.10 e 4.11, eliminando a dependência da constante  $k$  com a espessura. Assim,  $k$  depende da frequência de ressonância, a qual pode ser facilmente medida, e das outras dimensões do cantilever que podem ser obtidas usando um microscópio ótico comumente encontrado nos laboratórios.

Substituindo a equação 4.5 em 4.10 para o caso retangular, temos que

$$k(t) = \frac{Edt^3}{2L^3} \rightarrow k(\nu) = (1.85159)dL^3\sqrt{\frac{\rho^3}{E}}\nu^3 \quad (4.12)$$

e substituindo a equação 4.5 em 4.11 para o caso do cantilever em V, temos que

$$k(t) = \frac{EdB^3t^3}{L^3(4d^3 + B^3)} \rightarrow k(\nu) = \left(\frac{2\pi}{2.82830 \cdot 10^{12}}\right)^3 \frac{EdB^3\nu^3}{L^3(4d^3 + B^3)}. \quad (4.13)$$

onde  $k$  só depende agora da frequência de ressonância  $\nu$  e de suas dimensões principais  $b, d, L$  que podem ser facilmente medidas como mostraremos na próxima seção. Devemos notar que o termo que aparece no lado direito da equação 4.13 depende da geometria e das dimensões do cantilever.

### 4.3 Determinação experimental da constante de mola normal do cantilever

A frequência de ressonância do cantilever de AFM pode ser medida com a ajuda de um gerador de frequências e de um osciloscópio, que geralmente fazem parte do sistema de detecção do microscópio. O cantilever é fixado por um ímã em cima de uma pequena cerâmica piezolétrica com a finalidade de excitá-lo mecanicamente aplicando nele uma

voltagem oscilante. O feixe de luz de laser é refletido na ponta do cantilever e detectado por um fotodetector de quatro quadrantes sensível à posição, com o objetivo de medir a deflexão do cantilever. Quando se atinge a frequência de ressonância, a amplitude de vibração do cantilever é máxima. Este sinal que sai do fotodetector é medido com um osciloscópio. Nas figuras 4.4 e 4.5 mostram-se curvas típicas da medida da amplitude de vibração de um cantilever em função da frequência da voltagem aplicada.

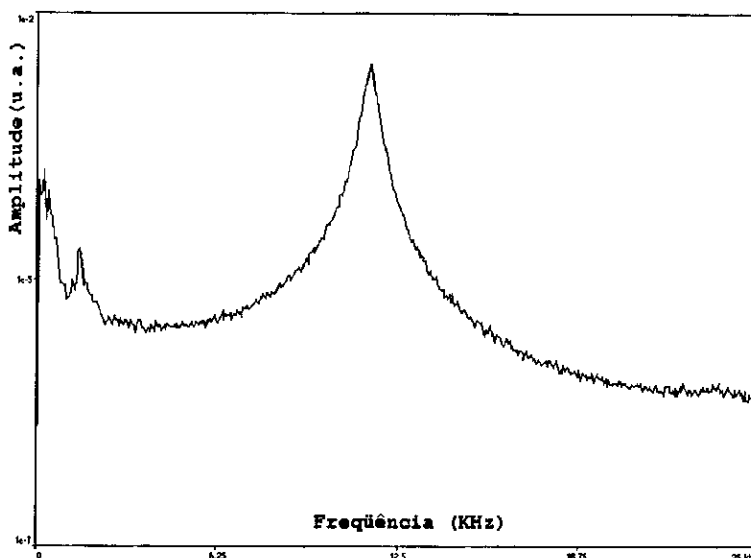


Figura 4.4: Curva típica da amplitude de vibração do cantilever tipo *V* em função da frequência.

As dimensões do cantilever necessárias para a calibração do mesmo foram medidas em um *SEM*. A necessidade de medir estes cantilevers com um *SEM* provém do fato de que precisamos medir a espessura deles para checar a precisão do nosso cálculo da frequência de ressonância.

Os resultados encontrados para as medidas da frequência de ressonância dos cantilevers, de suas dimensões e constante de mola  $k$  são apresentados na tabela 4.1.

Podemos observar que tanto os valores obtidos para a frequência de ressonância quanto para a constante normal do cantilever estão em concordância com os valores medidos (caso da frequência) e com os valores estimados pelo método de Sader (no caso da constante normal do cantilever). O erro encontrado nas medições é proveniente de que ambos os

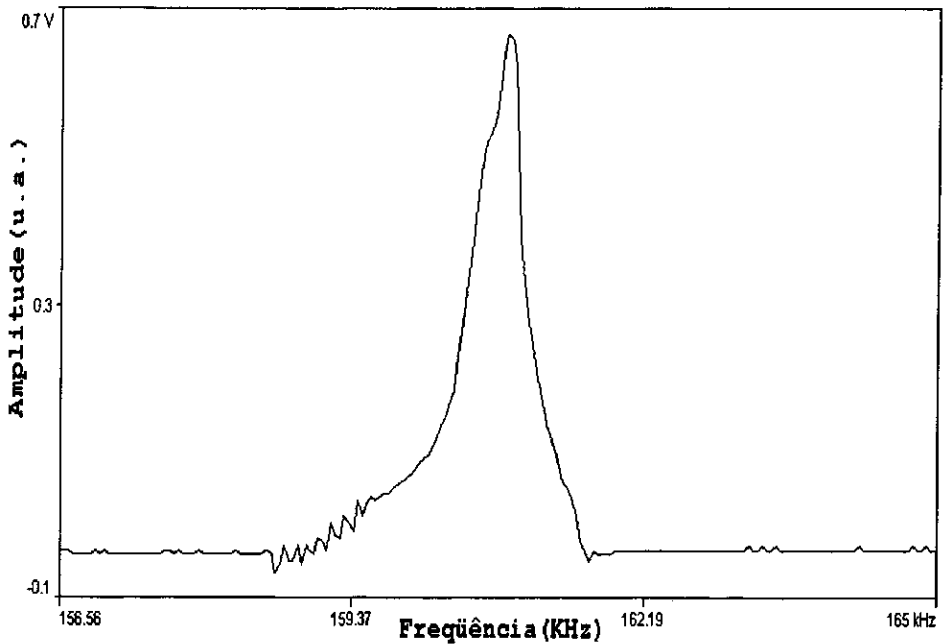


Figura 4.5: Curva típica da amplitude de vibração do cantilever retangular em função da frequência.

métodos não levam em consideração o fato de que a maioria dos cantilevers são recobertos com algum material refletor tal como ouro ou prata cuja espessura não é levada em conta nos cálculos da frequência. Por outro lado, a imprecisão no cálculo da constante normal do cantilever pelo método de Sader provém do fato de que a espessura  $t$  do cantilever é difícil de ser medida com exatidão.

## 4.4 Conclusões

Neste capítulo apresentamos um método experimental alternativo de calibração de cantilevers de *AFM*, tanto retangulares quanto em *V*, baseado no conhecimento da frequência fundamental de ressonância deles. Foi calculada uma expressão aproximada para a frequência de ressonância e os valores encontrados por este método, estão de acordo com as frequências medidas experimentalmente. A constante normal do cantilever pode

Tabela 4.1: Medida da frequência de ressonância e das dimensões dos cantilevers em V.

Cantilever tipo	V	V
comprimento L ( $\mu$ )	93.5	208.6
comprimento $L_1$ ( $\mu$ )	62.6	139.9
base ( $\mu$ )	91.3	202.8
largura d ( $\mu$ )	11.4	22.8
espessura t ( $\mu$ )	0.54	0.54
frequência experimental (KHz)	89.04	15.37
frequência teórica (KHz)	87.72	17.02
k normal experimental (N/m)	0.163	0.029
k normal teórica (N/m)	0.170	0.022

ser obtida experimentalmente expressando-a em função de sua frequência de ressonância e de alguns parâmetros de sua geometria que podem ser medidos com um microscópio ótico. A vantagem deste método provém do fato de que, conhecidas as dimensões básicas do cantilever e a sua frequência de ressonância, que pode ser medida com o cantilever já instalado e preparado para ser usado, podemos calcular com bastante precisão a constante normal dele. O conhecimento desta constante é extremamente importante para o controle da força aplicada pela ponta sobre a superfície pois, controlando a força normal, evita-se que a amostra seja danificada durante o processo de varredura. Com esta informação, é também possível realizar medidas quantitativas de propriedades da superfície tais como atrito, dureza, resistência e rigidez.

# Capítulo 5

## Quantificação de estruturas topográficas

O objetivo deste capítulo é investigar a influência sobre as medidas de rugosidade dos parâmetros utilizados pelo *AFM* durante a aquisição das imagens de topografia. Queremos também determinar o efeito sobre essas medidas do processamento de imagens normalmente utilizado para corrigir artefatos. Os métodos de determinação de rugosidade são: raiz quadrada média da rugosidade (*Rms*), que é a medida da variação em altura na imagem; função de autocorrelação bidimensional (*ACF*), que é a medida da correlação espacial das alturas nas imagens e densidade do espectro de potências (*PSD*) que é a medida dos comprimentos de onda das estruturas periódicas na superfície.

No final do capítulo apresentamos uma metodologia de medida da rugosidade baseada no estudo dos métodos acima citados que permite a caracterização da superfície de maneira sistemática, facilitando a comparação dos resultados com medidas de rugosidade feitas em outros laboratórios.



## 5.1 Rugosidade

### 5.1.1 Rugosidade *Rms*

A *Rms* é definida como o desvio padrão das alturas dos pixels de uma imagem. Ela descreve a dispersão da distribuição de alturas em relação a média das alturas dos pixels que compõem uma imagem. Em uma imagem tridimensional de  $N \times N$  pixels, onde a altura do pixel  $i, j$  é dada por  $h(i, j)$ , *Rms* é definido como

$$Rms = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} (h(i, j) - \bar{h})^2}, \quad (5.1)$$

onde  $\bar{h}$  é o valor médio da altura de todos os pixels da imagem dada por:

$$\bar{h} = \frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} h(i, j). \quad (5.2)$$

Muitas superfícies são produzidas por processos em certo grau aleatórios, tais como deposição por vapores químicos (*CVD*), "sputtering", "etching", etc. Geralmente estes processos produzem uma superfície que apresenta uma distribuição de alturas próxima de uma Gaussiana ou até mesmo Gaussiana. Para este tipo de superfície, a rugosidade *Rms* descreve muito bem o desvio padrão da distribuição de alturas dos pixels que, por definição, é a rugosidade da superfície analisada.

### 5.1.2 Função de auto correlação de superfícies

A *ACF* é uma função que diferentemente da *Rms* contém informações de distância e direção. A *ACF* descreve o valor esperado para qualquer produto entre dois pixels separados por uma determinada distância  $\sqrt{\tau^2 + \nu^2}$ , em uma dada direção. A *ACF* é definida por [39]

$$ACF(\tau, \nu) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} [h(i, j) - \bar{h}][h(i + \tau, j + \nu) - \bar{h}], \quad (5.3)$$

onde  $h(i, j)$  é uma função não negativa e periódica em  $i$  e  $j$  com período  $N$ . A  $ACF$  pode ser calculada através da transformada inversa de Fourier do produto entre a transformada de Fourier e sua complexa conjugada [39]. O comprimento de correlação na direção do vetor  $(\tau, \nu)$  é definido pelo módulo do vetor  $\alpha(\tau, \nu)$  tal que  $ACF(\alpha\tau, \alpha\nu) = 0$ , sendo este o primeiro zero da  $ACF$  a partir da origem. A  $ACF$  está relacionada com a rugosidade através da altura do pico central da  $ACF$ [40] dada por:

$$ACF(0, 0) = Rms^2 . \quad (5.4)$$

Das figuras 5.1 e 5.2 podemos concluir que a função  $ACF$  de certa maneira também contém informação sobre o tamanho médio e a forma das corrugações topográficas de uma superfície.

Nas figuras 5.1 e 5.2 apresentamos, respectivamente, o resultado da  $ACF$  das amostras padrão e do filme fino de  $LiF$  depositado a uma temperatura do substrato de  $125^\circ C$ .

### 5.1.3 Densidade do espectro de potências da superfície

A medida dos comprimentos de onda espaciais de estruturas de uma superfície é dada pela densidade do espectro de potências  $PSD$  da superfície. A  $PSD$  nada mais é do que a decomposição em série de Fourier de uma imagem em suas freqüências espaciais. Para uma imagem tridimensional, a  $PSD$  é dada por

$$PSD(p, q) = \frac{1}{N^2} \left| \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} (h(i, j) - \bar{h}) e^{-2\pi I \frac{(pi, qj)}{N}} \right|^2 , \quad (5.5)$$

onde  $p$  e  $q$  são as freqüências espaciais da imagem nas direções  $i$  e  $j$  respectivamente. A rugosidade é obtida pela  $PSD$  integrando-se  $PSD(p, q)$  para todo  $p$  e  $q$  da imagem como[41]:

$$\frac{1}{N^2} \sum_{p, q} PSD(p, q) = Rms^2 . \quad (5.6)$$

Nas figuras 5.3 e 5.4 apresentamos o resultado do cálculo da  $PSD$  das imagens da

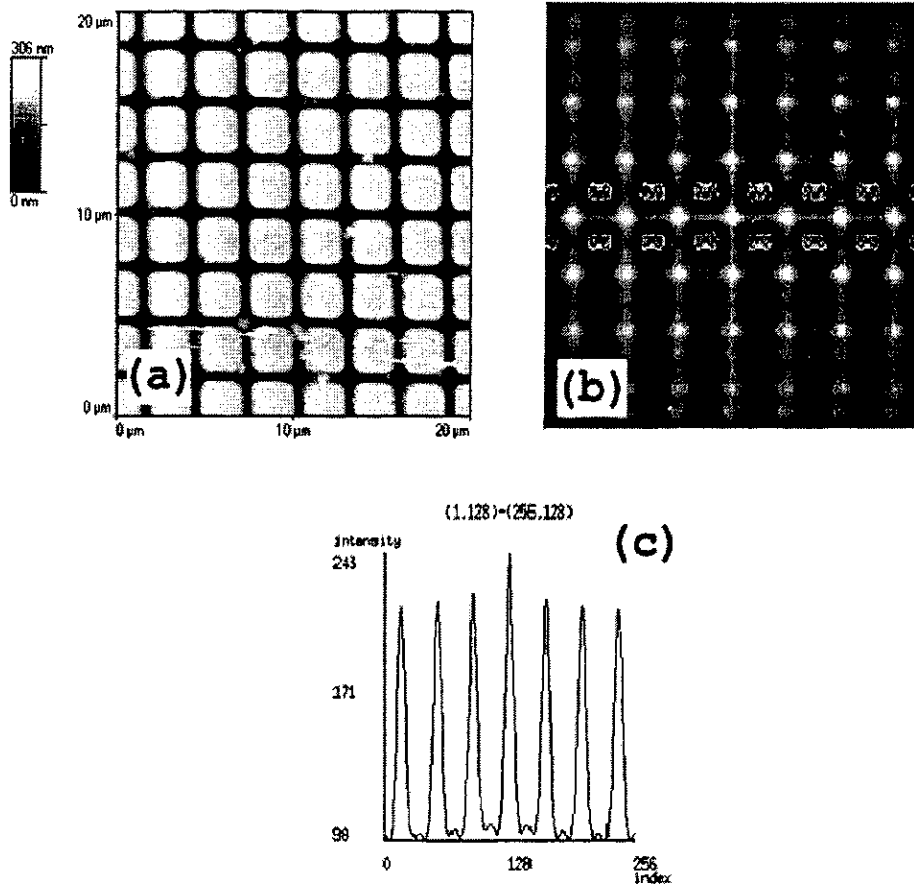


Figura 5.1: (a) imagem de *AFM* de uma amostra padrão; (b) função de autocorrelação correspondent; (c) perfil na direção *x* da função de autocorrelação.

figura 5.1.

## 5.2 Influência dos parâmetros de aquisição

### 5.2.1 Rugosidade e velocidade de varredura

A velocidade de varredura em uma imagem de *AFM* é geralmente limitada pela velocidade do sistema de controle da altura entre a ponta e a superfície, pela dureza do cantilever[36] e pelo método de operação utilizado para obter a imagem. Se o sistema de controle não está bem ajustado, na imagem aparecem artefatos provocados pela variação de altura ou da força entre a ponta e a superfície. Estes artefatos influenciam a medida de rugosidade já

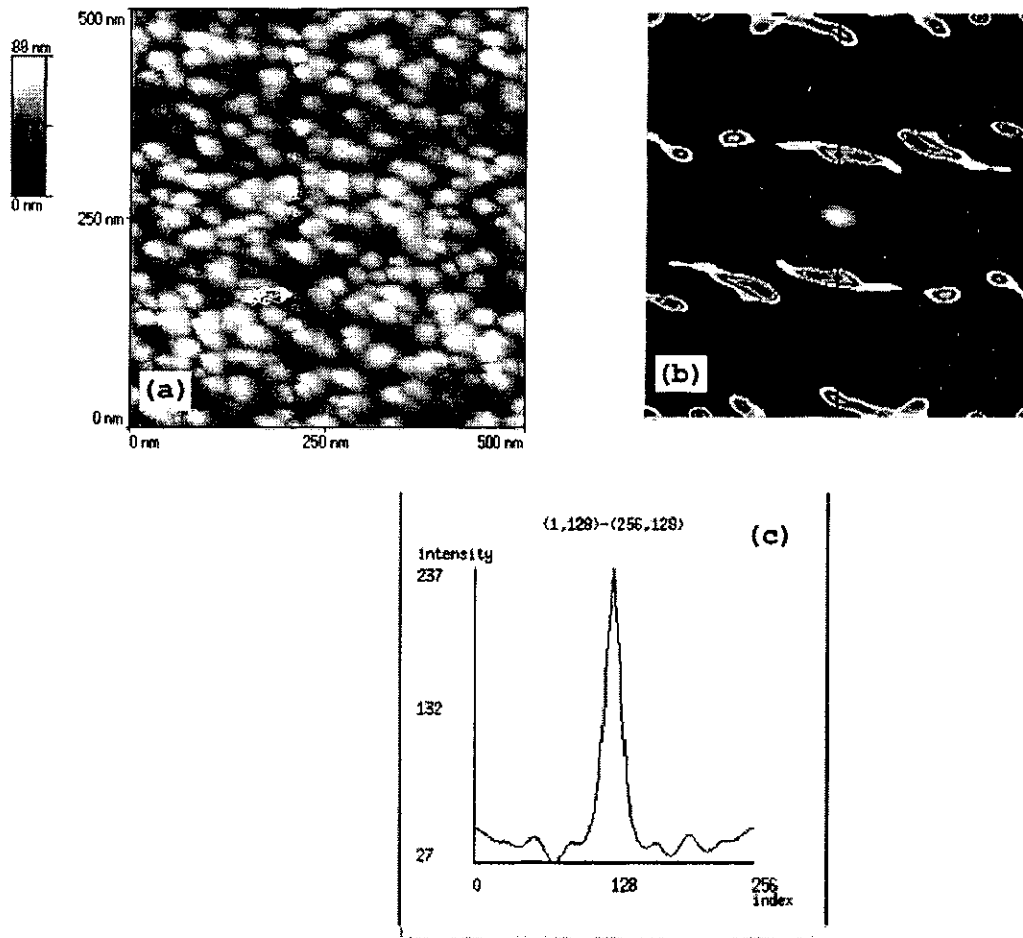


Figura 5.2: (a) imagem de *AFM* de filme de *LiF* a  $125^{\circ}\text{C}$ ; (b) função de autocorrelação correspondente; (c) perfil na direção *x* da função de autocorrelação.

que eles não podem ser eliminados da imagem após ela ter sido adquirida. Como o ajuste do sistema de controle é feito em geral pelo operador, ele varia com a mudança de operador e como consequência disto, os artefatos aparecem na imagem de maneira diferente para cada operador. Isto ocorre mesmo se a imagem for feita no mesmo aparelho mas com operadores diferentes. Para evitar que este tipo de problema atrapalhe a medição e, posteriormente, a comparação entre as rugosidades, devemos estudar como a variação de velocidade de aquisição da imagem influencia na medida de rugosidade.

Na figura 5.5 apresentamos para as amostras padrão (5.5.a) e para o filme de *LiF* crescido a  $125^{\circ}\text{C}$  (5.5.b), o resultado da análise de como varia a *Rms* em relação à velocidade de aquisição da imagem. As imagens foram adquiridas com um *AFM* operado no modo de força constante. A força normal e a velocidade do sistema de controle da altura

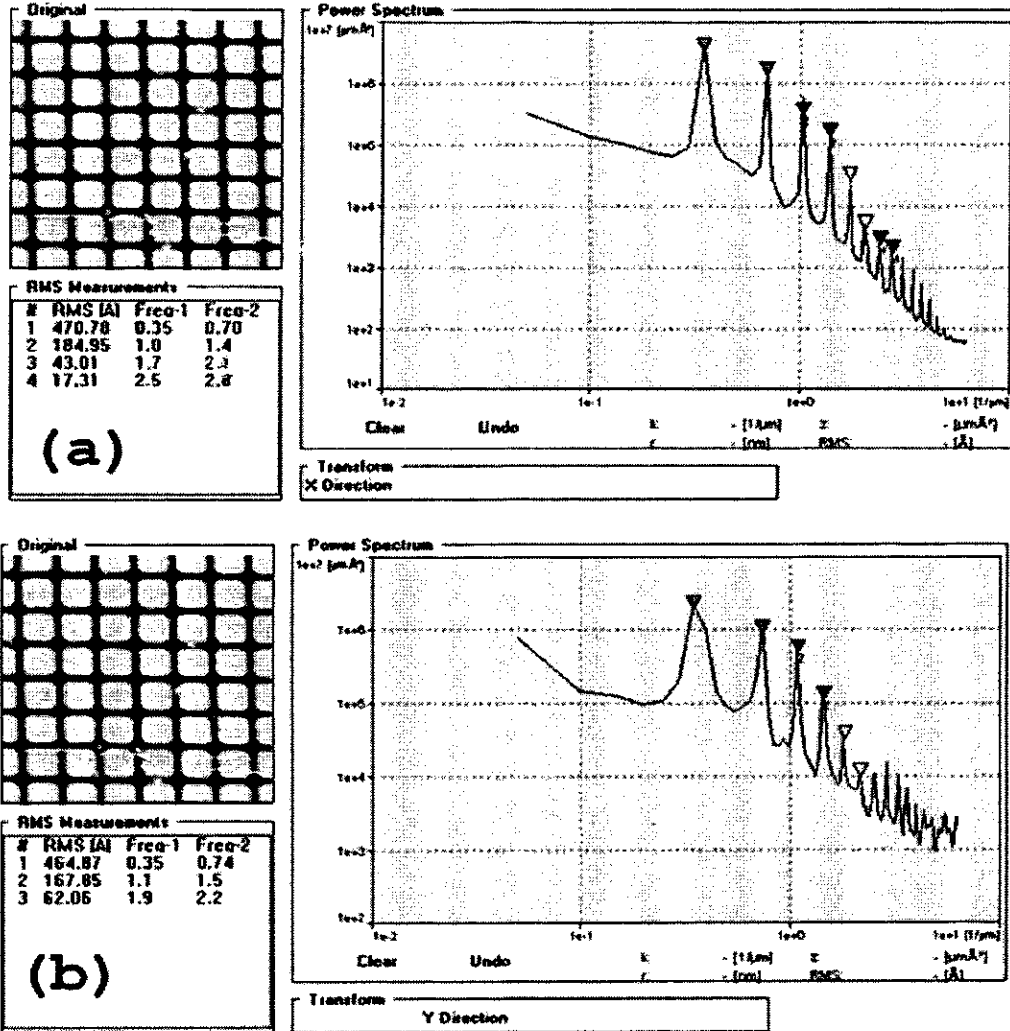


Figura 5.3: (a) *PSD* da amostra padrão na direção *x*, (b) *PSD* da amostra padrão na direção *y*.

da ponta à superfície foram mantidas constantes enquanto aumentava-se a velocidade de varredura.

Podemos verificar que no caso do filme de *LiF* a rugosidade diminui com o aumento da velocidade de varredura. Isto ocorre devido ao fato de que a ponta, ao passar por um calombo na superfície, é levantada por mais tempo do que deveria fazendo que a estrutura topográfica medida pelo *AFM* apareça na imagem, mais larga do que realmente ela é. Ou seja que a estrutura apresenta frequências espaciais mais baixas do que aquelas para as quais a velocidade de varredura é menor. Podemos ver também que para a amostra

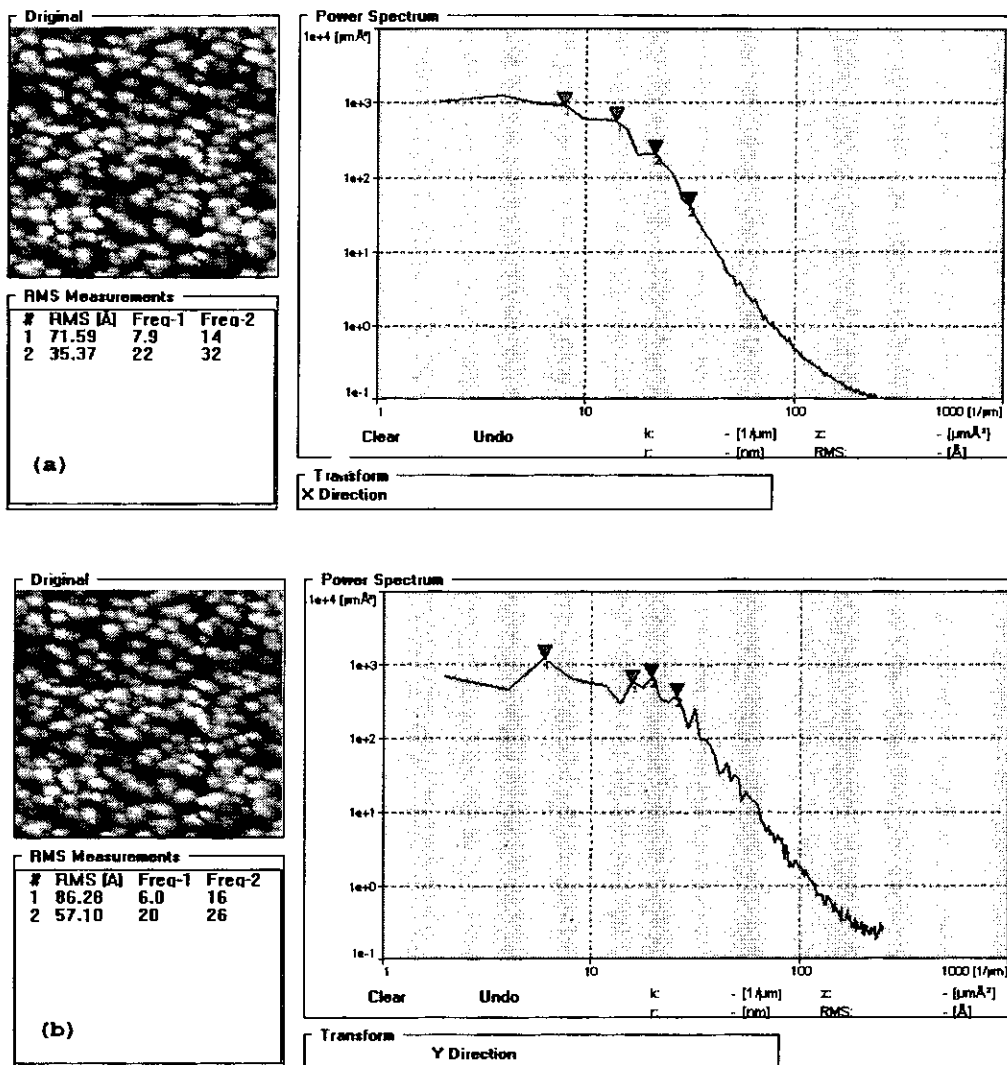


Figura 5.4: (a) PSD do filme de  $LiF$  na direção  $x$ , (b) PSD do filme de  $LiF$  na direção  $y$ .

padrão, a  $Rms$  se mantém praticamente constante em relação à velocidade de varredura. Sugerimos aqui que a melhor maneira de determinar a rugosidade de uma superfície seria analisá-la "estaticamente" eliminando os efeitos da velocidade de varredura e da velocidade do sistema de controle da medida. Fazendo então a extrapolação da curva de como varia  $Rms$  em relação a  $v$ , para  $v \rightarrow 0$ , obtemos a rugosidade real da superfície.

### 5.2.2 Rugosidade e tamanho da varredura

A rugosidade é um parâmetro extremamente dependente do tamanho da área da superfície analisada. A rugosidade geralmente aumenta com o aumento da área na qual é

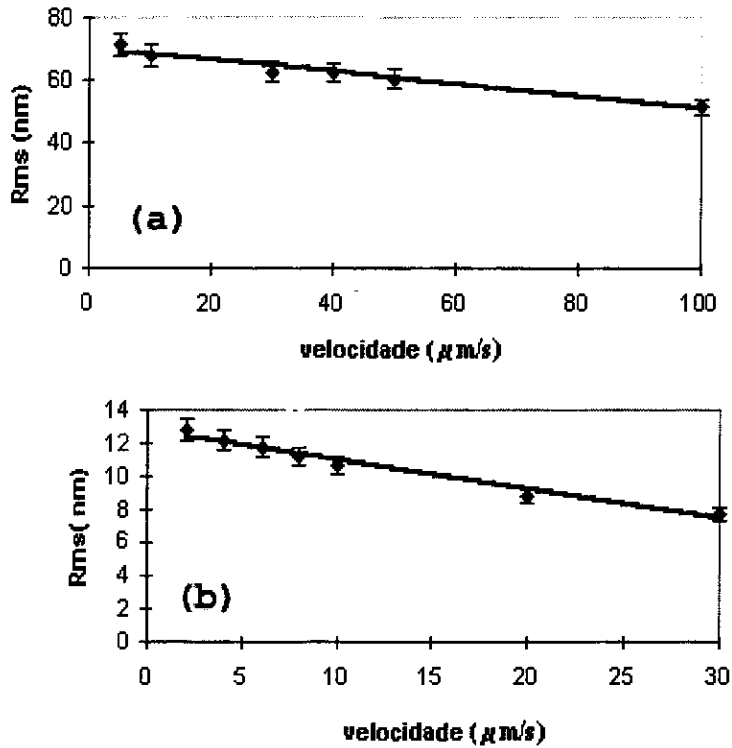


Figura 5.5: (a) Rugosidade vs. velocidade de varredura para a amostra padrão; (b) Rugosidade vs. velocidade de varredura para filme de *LiF*.

investigada, mas a taxa com que ela aumenta pode variar com o aumento desta área. Isto ocorre devido a que, à medida que a região analisada aumenta, maior é a contribuição à rugosidade das estruturas de baixas frequências espaciais da superfície. Os comprimentos nos quais este aumento de rugosidade com o tamanho da área muda de comportamento são chamados comprimentos característicos da superfície e estão diretamente relacionados à estrutura da superfície. O ponto no qual a rugosidade passa a ser independente do tamanho de varredura identifica o maior comprimento característico da superfície, o que define a rugosidade máxima. Analogamente, existe um comprimento característico mínimo no qual a rugosidade é independente do tamanho de varredura. Este mínimo ocorre em áreas de varredura próximas daquela que determina a estrutura atômica do material em análise. Entre estes dois extremos, a dependência da rugosidade em relação ao tamanho de varredura é função da distribuição de tamanhos das estruturas topográficas da superfície. Esta distribuição é descrita pela taxa de variação da rugosidade em relação

a área analisada.

Na figura 5.6 apresentamos o resultado da variação da rugosidade  $Rms$  em relação ao tamanho da varredura para a amostra padrão (5.6.a) e para o filme de  $LiF$  crescido a  $125^{\circ}C$  (5.6.b). As medidas de  $Rms$  foram feitas todas em uma mesma imagem de  $AFM$ . As imagens foram separadas em áreas de interesse e a rugosidade  $Rms$  foi calculada dentro dessas áreas. O tamanho das áreas de interesse é aumentado controladamente e para cada nova área de interesse é calculada o  $Rms$ . Note-se que o intervalo em que é feita a amostragem (tamanho do pixel) não varia entre as medidas. Na figura 5.6

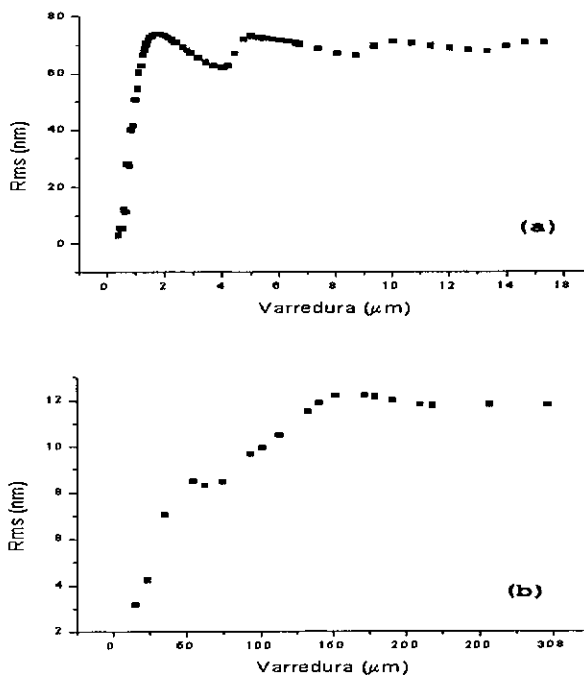


Figura 5.6: (a)  $Rms$  vs. tamanho varredura para a amostra padrão, (b)  $Rms$  vs.tamanho de varredura para filme de  $LiF$ .

podemos determinar o ponto a partir do qual o  $Rms$  se torna invariante em relação à área de varredura. Este ponto determina a rugosidade máxima da superfície.



Tabela 5.1: Rugosidade em função do processamento da imagem.

Amostra	Padrão	LiF 125°C
Sem tratamento	92.42	12.10
Eliminação do plano	78.88	11.98
Altura média $x$	67.66	11.03
Altura média $y$	36.76	10.83.

### 5.2.3 Rugosidade e processamento de imagens

As imagens feitas em qualquer tipo de *SPM* em geral apresentam artefatos. Estes artefatos são oriundos do proceso físico de aquisição, no qual temos convolução da ponta com a topografia, não linearidade da cerâmica piezelétrica usada para varrer a amostra, inclinação da amostra em relação à ponta do *SPM*, etc. O processamento de imagens é então utilizado na tentativa de eliminar alguns dos artefatos geralmente presentes. Qualquer alteração nas imagens influencia a medida de rugosidade pois as frequências espaciais da imagem são modificadas. É difícil determinar um procedimento padrão para o tratamento já que os artefatos modificam as imagens de diferentes amostras em formas diferentes.

O objetivo desta seção é estudar a influência do processamento das imagens na medida de *Rms* de maneira a poder comparar nossos dados com medidas feitas em outros laboratórios. Na tabela 5.2 vemos como o processamento altera a medida de *Rms*. Nesta tabela, o *Rms* foi calculado para a amostra padrão e para o filme de LiF crescido a 125°C. As imagens foram processadas com o intuito de eliminar nelas a influência da inclinação da amostra. Primeiro, toda a imagem foi ajustada por um plano. O programa ajusta linearmente a imagem por um plano e subtrai este plano dela. Em seguida, todas as linhas da imagem na direção  $x$  tiveram sua altura ajustada pela altura média das linhas nessa direção e logo após todas as linhas na direção  $y$  da imagem também tiveram sua altura ajustada pela altura média.

Nas figuras 5.7 e 5.8 mostramos como o processamento de imagens influencia as medidas de rugosidade.

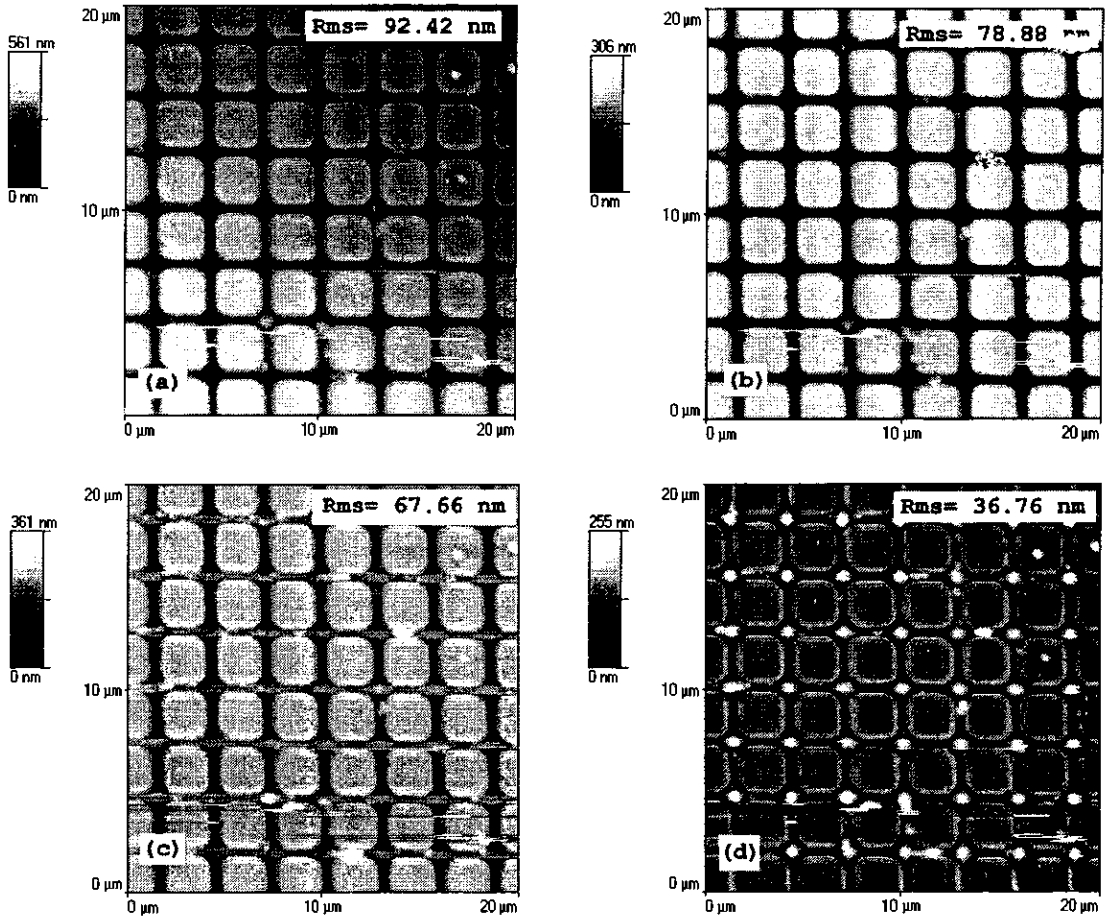


Figura 5.7: (a) imagem de *AFM* da amostra padrão sem processamento, (b) com retirada do plano, (c) com retirada do plano e ajuste das alturas das linhas pela média na direção  $x$ , (d) com retirada do plano e ajuste das alturas das linhas pela média na direção  $x$  e  $y$ .

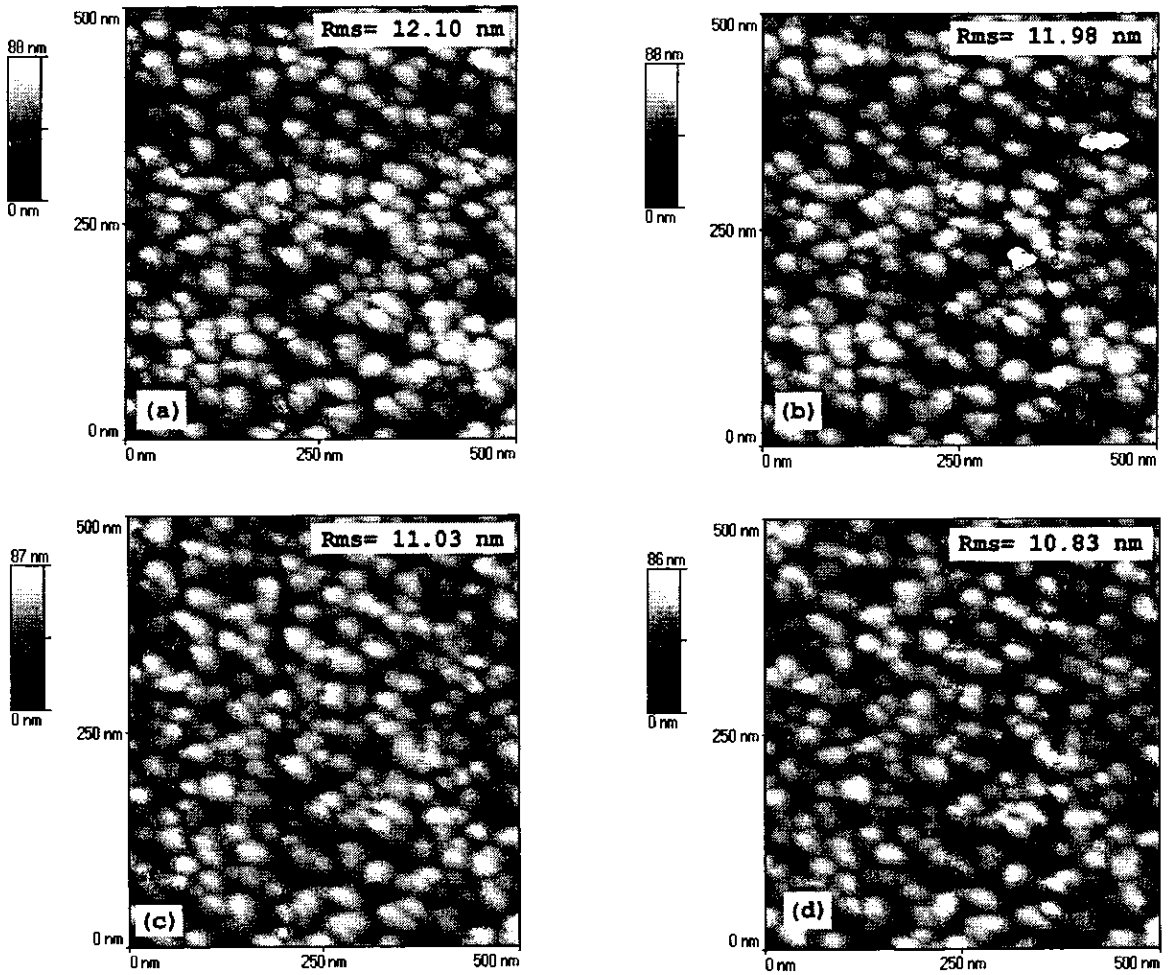


Figura 5.8: (a) imagem de filme de  $LiF$  sem processamento, (b) com retirada do plano, (c) com retirada do plano e ajuste das alturas das linhas pela média na direção  $x$ , (d) com retirada do plano e ajuste das alturas das linhas pela média na direção  $x$  e  $y$ .

Nas figuras 5.9 e 5.10 mostramos como o processamento de imagens influencia na medida de rugosidade em relação ao tamanho da varredura.

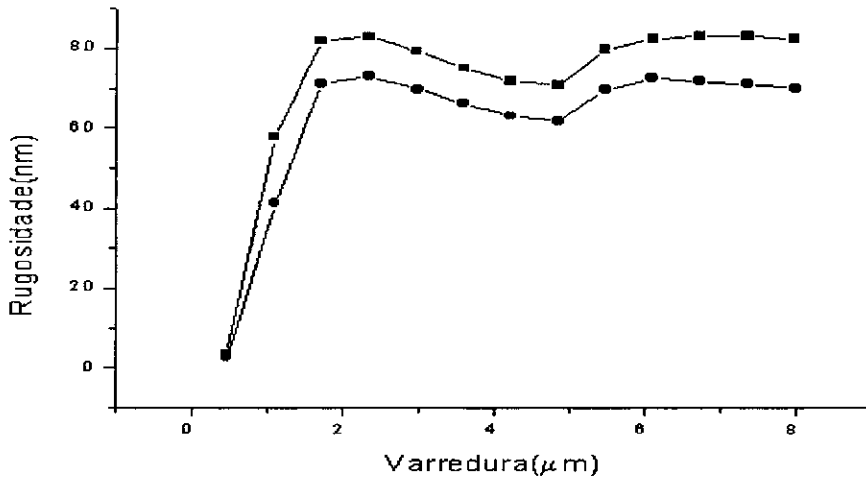


Figura 5.9: Rugosidade vs. varredura para as imagens 5.7(a) curva superior e 5.7(b) curva inferior.

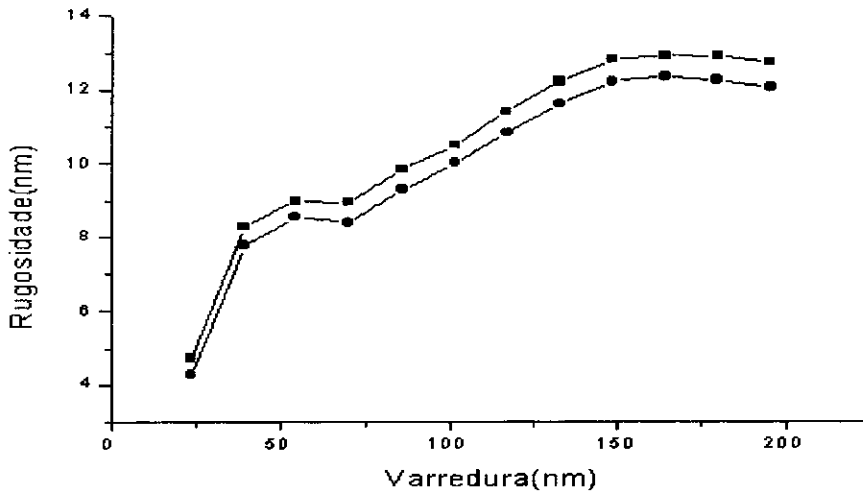


Figura 5.10: Rugosidade vs. varredura para as imagens 5.8(a) curva superior e 5.8(b) curva inferior.

Podemos verificar que o processamento sempre diminui a rugosidade de uma imagem pois ele geralmente elimina algumas frequências espaciais dela. É interessante notar que, apesar do processamento influenciar a medida do *Rms*, o comprimento característico da superfície permanece o mesmo, ou seja, de alguma forma e apesar das alterações nas frequências espaciais da imagem provocadas pelo processamento, as informações básicas da superfície são preservadas.

### 5.3 Conclusões

Neste capítulo estudamos o comportamento da rugosidade em relação aos parâmetros de aquisição das imagens de topografia e mostramos três métodos pelos quais a rugosidade pode ser calculada. Verificamos que o comprimento característico da superfície é independente do processamento da imagem. Isto sugere que a rugosidade *Rms* deve ser sempre medida em varreduras maiores do que o comprimento característico. Além disto é importante "reportar" todos os parâmetros utilizados na aquisição e processamento da imagem. De preferência, se deve verificar como a rugosidade varia com a velocidade e o valor reportado para o *Rms* deve ser o *Rms* estático, ou seja, a  $v = 0$ .

# Capítulo 6

## AFM aplicado a revestimentos protetores

Neste capítulo aplicamos a técnica de microscopia de força atômica a filmes finos de carbono amorfo hidrogenado  $a-C(N):H$  e filmes de nitreto de carbono  $a-CN$  utilizados como revestimentos protetores. Estes filmes têm sido intensamente estudados devido a suas propriedades físicas e químicas[42]. Apesar da alta tensão interna do filme, o que limita a adesão ao substrato, os filmes apresentam propriedades mecânicas interessantes tais como, grande dureza, coeficientes de atrito relativamente baixos e resistência, o que torna este tipo de material extremamente interessante para ser aplicado como revestimento protetor. Uma das aplicações mais comuns deste material é a sua utilização como filme de proteção para discos rígidos de computadores. Como a durabilidade dos discos depende muito das propriedades mecânicas do material, existe uma grande demanda do conhecimento de suas propriedades tribológicas e topológicas.

### 6.1 AFM em $a-C(N):H$

Nesta seção apresentamos o estudo das propriedades mecânicas de filmes finos de  $a-C(N):H$  [43]. Os filmes foram depositados sobre substratos monocristalinos de  $Si\langle 100 \rangle$  montados

sobre um catodo de aço inoxidável refrigerado a água de um diodo de rf Varian (13.56MHz) do sistema de deposição por "sputtering". Eles foram obtidos por decomposição de um plasma de metano-amônia com pressão parcial de amônia variando de 0% até 12.5%, e depositados a pressão de 8 Pa com uma voltagem de base de -370V. A espessura dos filmes varia de 35 a 55 nm.

A composição química dos filmes foi analisada por técnicas nucleares tais como retroespalhamento de Rutherford (*RBS*), espalhamento elástico (*ERDA*) e reações nucleares (*NRA*)[44].

Os filmes foram estudados com um *AFM* Discoverer 2010 da Topometrix[41] operado no modo de contato. A aquisição de dados foi feita no modo de força lateral para as medidas de atrito e nos modos de força constante e altura constante para a análise da topografia. Todas as medidas foram feitas com cantilevers de Nitreto de Silício ( $Si_3N_4$ ) de formato em *V*. A constante normal do cantilever utilizado é de  $k = 0.064N/m$ , valor este dado pelo fabricante[41].

Antes de serem feitas as imagens com o *AFM* as amostras foram limpas num banho de acetona em ultra-som por 5 min. As medidas foram feitas no ar ambiente, a temperatura de  $21^\circ C$  e umidade relativa do ar de 60%.

Os coeficientes de atrito absolutos foram medidos através da aquisição do ciclo de fricção no modo de varredura de linha. Neste modo, a ponta do *AFM* é varrida em uma única linha em ambas as direções. Enquanto a amostra é varrida perpendicularmente, isto é, a  $90^\circ$  do eixo principal do cantilever, a torsão do cantilever é medida por um fotodetector de quatro quadrantes. As medidas foram tomadas para vários valores de força normal, afastando-se a amostra da ponta do *AFM* utilizando um piezelétrico *z*, diminuindo assim a força normal aplicada pela ponta sobre a amostra. As curvas de fricção vs. força normal apresentaram um comportamento linear, o que indica a existência de múltiplos pontos de contato entre a ponta e a superfície. Isto ocorre devido a que a ponta é rugosa em escala nanométrica, de modo que ela não pode ser considerada uma esfera perfeita [45]. Os valores absolutos dos coeficientes de fricção foram obtidos através da calibração do

Tabela 6.1: Rugosidade em função da concentração de nitrogênio

N em %	alt.const.	for.const.
0	$0.11 \pm 0.05$	$0.13 \pm 0.05$
5.5	$0.13 \pm 0.03$	$0.15 \pm 0.04$
8.0	$0.17 \pm 0.08$	$0.20 \pm 0.03$
11.0	$0.24 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.02$

*AFM* com as medidas dos coeficientes de fricção da mica e do vidro e sua comparação com os valores absolutos dos coeficientes de fricção medidos anteriormente por Putman e colaboradores em condições similares [46].

### 6.1.1 Medidas de Rugosidade

A rugosidade dos filmes foi analisada através das imagens de topografia da superfície das amostras. Devido ao fato de que a superfície das amostras é extremamente lisa, as imagens de topografia foram geradas nos modos de força constante e altura constante para que pudessem ser comparadas. No modo de força constante, devido à relativamente baixa velocidade de varredura da amostra, é essencial evitar o artefato provocado pelo "creep" da cerâmica piezelétrica nas imagens de topografia e conseqüentemente nas medidas de rugosidade. Para isto as imagens foram processadas antes de medir a rugosidade. Por outro lado, no modo de altura constante, como a velocidade de varredura é relativamente alta, os artefatos provocados pelo "creep" da cerâmica não contribuem para as imagens. Desta maneira, nenhum processamento de imagens posterior foi necessário.

Na figura 6.1 apresentamos as imagens dos filmes de  $a - C(N) : H$  obtidas com o *AFM*. Nestes filmes houve incorporação de nitrogênio variando de 0% a 11%.

Vários filmes foram analisados e para cada um deles pelo menos 10 imagens foram feitas em regiões diferentes da amostra. Os resultados obtidos para a rugosidade foram praticamente os mesmos e o valor apresentado na tabela 6.1 representa a média dos valores das rugosidades com o seu desvio padrão.

Podemos verificar que as superfícies dos filmes de  $a - C(N) : H$  são extremamente



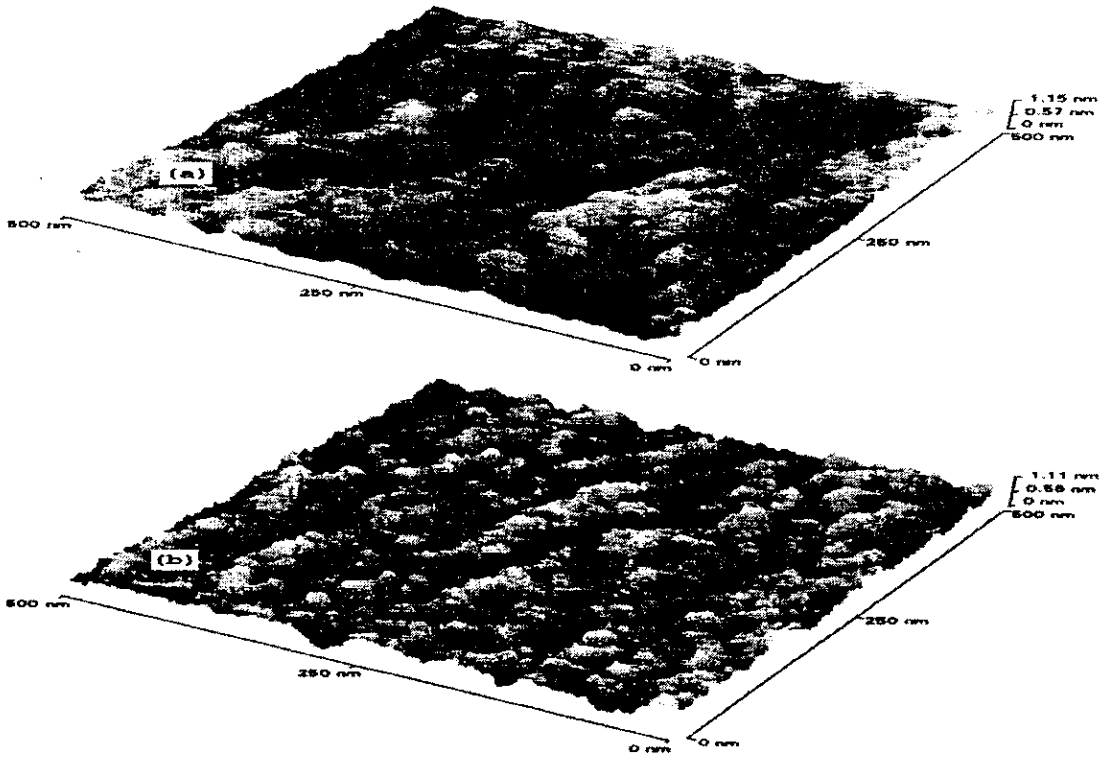


Figura 6.1: Imagens de *AFM* de  $a-C(N):H$  depositados a pressões parciais de amônia: (a) 0% e (b) 12.5%.

lisas, e podemos ver também que a rugosidade dos filmes aumenta com a incorporação de nitrogênio neles (ver figura 6.2).

A incorporação de nitrogênio nos filmes induz basicamente dois tipos de modificações estruturais. A primeira é o aumento do número ou do tamanho dos domínios grafíticos do filme (ligações tipo  $sp^2$ ) [47, 48]. A segunda modificação é o aumento da densidade de "voids" no filme[49]. A correlação entre a rugosidade e o número de ligações tipo  $sp^2$  em filmes de carbono já foi observada anteriormente em materiais onde as alterações foram provocadas por bombardeamento iônico e aumento da temperatura do substrato[50]. Contudo, no nosso caso o aumento da rugosidade não pode ser somente relacionada ao aumento do número de ligações químicas tipo  $sp^2$  ou ao aumento da densidade de "voids" no filme devido a que a cinética de crescimento do filme também pode provocar este aumento da rugosidade.

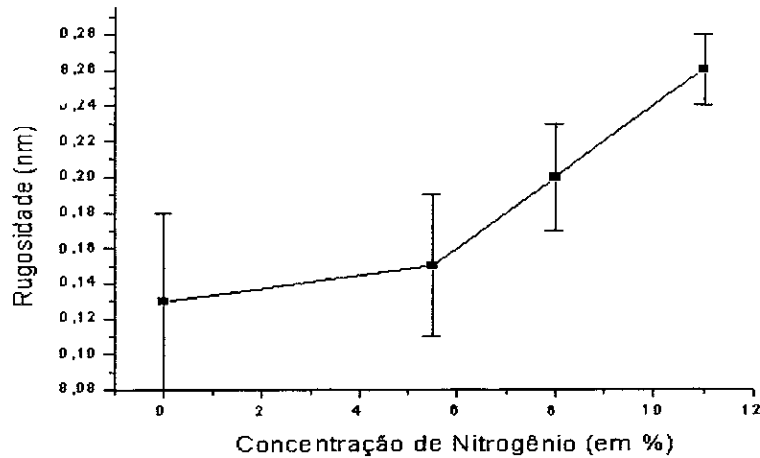


Figura 6.2: Rugosidade em relação a incorporação de nitrogênio

### 6.1.2 Medidas do coeficiente de atrito

As medidas do coeficiente de atrito nos filmes foram feitas no ar ambiente com umidade da ordem de 60%. Devido à baixa hidrofiliçidade dos filmes de  $a - C(N) : H$ , mesmo em umidades relativas extremamente altas (95%), a condensação capilar de água na superfície não influencia as medidas dos coeficientes de atrito[51].

Na figura 6.3 apresentamos os resultados das medidas dos coeficientes de atrito absolutos feitos com o *AFM*. Neste caso, os dados apresentados correspondem a novamente dez medidas de diferentes regiões da amostra. Na figura podem ser vistas a média destas medidas, assim como os correspondentes desvios padrão.

Os dados mostram que dentro dos erros experimentais o coeficiente de fricção dos filmes não é afetado pela incorporação de nitrogênio no filme.

Apesar de que comparações entre medidas macro e microscópicas não servem em geral como referência, neste caso podemos dizer que, experimentos de fricção macroscópicos

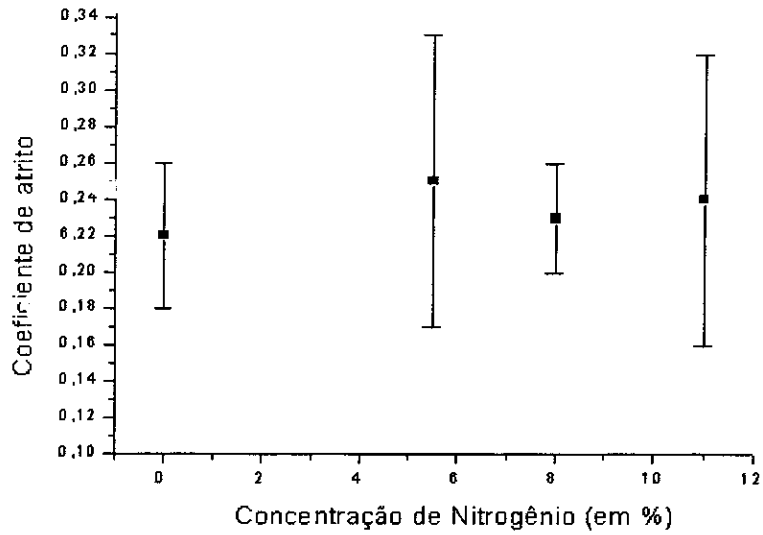


Figura 6.3: Coeficiente de atrito em relação a incorporação de nitrogênio.

foram feitos entre  $a\text{-C(N):H}$  e uma esfera de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e os valores encontrados para os coeficientes de atrito estão em perfeito acordo com os valores encontrados neste experimento[52].

### 6.1.3 Conclusões da seção

Nesta seção apresentamos um estudo sistemático das propriedades mecânicas de filmes finos de  $a\text{-C(N):H}$  depositados por *PECVD*. Foi mostrado que a rugosidade da superfície aumenta com a incorporação de nitrogênio no filme. Estes resultados estão de acordo com outros resultados obtidos previamente, o que sugere que o aumento da rugosidade está relacionado com o aumento do número de ligações químicas tipo  $sp^2$  no filme, devido a incorporação de nitrogênio. Por outro lado, o coeficiente de atrito dos filmes permanece constante com a incorporação de nitrogênio, assim como com o aumento da rugosidade da superfície. Os valores encontrados para os coeficientes de atrito estão de acordo com valores previamente reportados para este tipo de material[53].

## 6.2 AFM em a-CN

Nesta seção apresentamos um estudo do efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas de filmes finos de *a* – *CN* depositados por "rf-magnetron sputtering" [54]. Os filmes foram depositados sobre um substrato monocristalino *Si*(100) tipo *n* montado sobre um porta amostras resfriado a água. Alvos de grafite extremamente puros (99.95%) foram bombardeados em uma atmosfera de nitrogênio. A pressão de base do sistema de vácuo era menor que  $10^{-4}$ Pa e a pressão de deposição utilizada foi de 1Pa. A potência de rf foi mantida constante e igual a 150W. Nenhuma tensão de base foi aplicada ao porta amostra. As amostras foram termicamente tratadas a temperaturas constantes dentro de um tubo de quartzo a pressões menores que  $10^{-4}$ Pa. O tempo de tratamento foi de 30min. e as temperaturas variaram de 300 a  $700^{\circ}C$ . O tratamento térmico não foi seqüencial, ou seja, a amostra foi diretamente colocada no tubo aquecido a uma determinada temperatura por 30 min. A descrição detalhada da composição química e estrutural dos filmes pode ser encontradas nas referências [55, 56]. Após o tratamento térmico nenhum cuidado foi tomado para evitar o contato das amostras com o ar ambiente, de maneira que pode ter ocorrido algum envelhecimento pela incorporação de hidrogênio.

As análises das propriedades mecânicas do filme foram feitas com um *AFM* Topometrix modelo Discoverer 2010[41] em um ambiente controlado. A umidade relativa do ar (35%) e a temperatura ambiente ( $21^{\circ}C$ ) foram mantidas constantes durante a análise dos filmes. O *AFM* foi operado no modo de força lateral para os estudos de fricção e no modo de força constante para a observação da topografia, assim como para as análises da rugosidade das superfícies. Imediatamente antes de serem analisadas as amostras foram limpas com acetona em um ultrasom por 5 min. Previamente às análises, foram feitas imagens de  $2x2\mu m^2$  com o intuito de observar se a superfície do filme estava livre de defeitos ou contaminantes. As medidas de rugosidade foram feitas em uma área de  $1\mu m^2$ , com velocidade de varredura de  $2Hz$ , intervalo de amostragem de 3,3 nm e força normal entre ponta e amostra foi de  $20nN$ . Antes de medir a rugosidade, as imagens foram processadas para a retirada de artefatos provocados pela inclinação da amostra em relação à ponta do

*AFM*. No regime de fricção, ambas as imagens de força lateral (para frente e para atrás) foram adquiridas ao mesmo tempo. Enquanto a amostra é varrida, a torção do cantilever é medida por um fotodetector de quatro quadrantes. Durante a aquisição das imagens, a força normal entre ponta e amostra é aumentada movendo a amostra na direção da ponta. O coeficiente de atrito entre ponta e amostra é a inclinação do melhor ajuste linear por mínimos quadrados das curvas de fricção vs. força normal. Estes coeficientes foram obtidos calibrando-se o *AFM* através da medida dos coeficientes de atrito da mica e do vidro anteriormente reportados por Putman[45, 46].

### 6.2.1 Medidas de Rugosidade

Na figura 6.4 apresentamos as imagens de *AFM* dos filmes de *a-CN* tratados térmicamente.

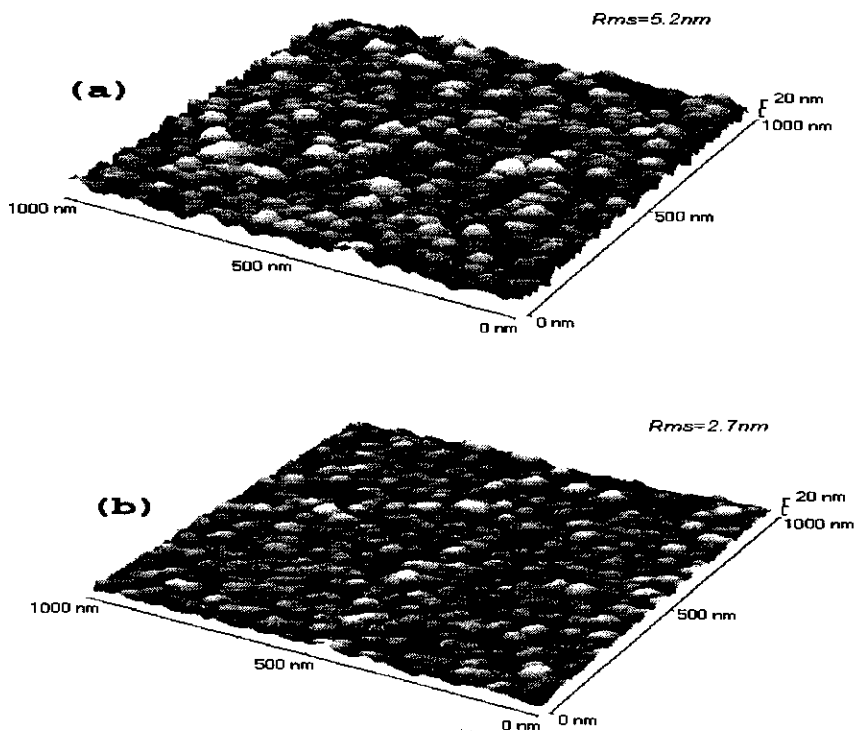


Figura 6.4: Imagens de *AFM* dos filmes de *a-CN* tratados a diferentes temperaturas: (a)  $0^{\circ}C$ , (b)  $700^{\circ}C$ .

Para cada uma das amostras, dez regiões diferentes foram analisadas, fornecendo re-

Tabela 6.2: Rugosidade em função da temperatura

Temperatura °C	Rugosidade nm
0	$5.2 \pm 0.2$
300	$4.4 \pm 0.4$
500	$2.9 \pm 0.2$
700	$2.7 \pm 0.3$

sultados bastante parecidos entre si. A rugosidade foi obtida usando a *PSD* definida anteriormente no capítulo 5 desta tese. Antes de qualquer análise as imagens foram processadas usando um algoritmo para fazer coincidir linearmente a imagem a um plano e posteriormente subtrair este plano da imagem. Este processamento foi feito com o intuito de corrigir a inclinação da amostra em relação à ponta do *AFM*. Os resultados da rugosidade são apresentados na tabela 6.2 e na figura 6.5.

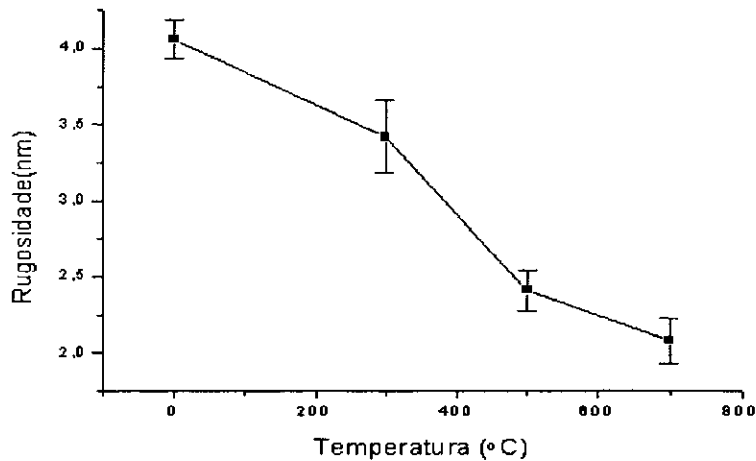


Figura 6.5: Rugosidade em relação à temperatura de tratamento térmico.

A diminuição da rugosidade em relação ao aumento da temperatura de tratamento térmico pode ser vista na tabela 6.2. A rugosidade diminuiu em um fator 2 quando a

Tabela 6.3: Coeficiente de atrito em função da temperatura.

Temperatura °C	$\mu$
0	$0.20 \pm 0.04$
300	$0.18 \pm 0.04$
500	$0.15 \pm 0.03$
700	$0.13 \pm 0.02$

temperatura de tratamento atinge o valor de  $700^{\circ}C$ . Análises de espectroscopia Raman e infravermelho sugerem que o tratamento térmico induz modificações estruturais nestes filmes, fazendo que a estrutura dos filmes mude de material tipo polimérico para material grafitado[56]. A rugosidade reflete esta mudança estrutural do filme.

### 6.2.2 Medidas dos Coeficientes de Atrito

As medidas de fricção feitas no ar ambiente com umidade relativa de 35% podem ser vistas na figura 6.6(a),(b)e(c), onde a imagem de força lateral 6.6(d) apresentada já é a diferença entre as duas imagens (força lateral para frente e para atrás). Devido à baixa hidroflicidade deste tipo de material, a umidade não influencia nas medidas de atrito. Os coeficientes de atrito entre a ponta de  $Si_3N_4$  e a superfície apresentados na tabela 6.3 e na figura 6.7, são o valor médio dos coeficientes de atrito de dez regiões diferentes de cada amostra, juntamente com o seu desvio padrão.

Os dados mostram que o coeficiente de fricção diminui quase 40% como o aumento da temperatura do tratamento térmico. Sabe-se que variações na topografia da superfície podem levar a variações nas forças de fricção [57]. As mudanças na área de contato e as variações das forças atrativas entre ponta e superfície, quando a amostra é varrida sob a ponta, podem explicar as correlações entre topografia e atrito. Mate [53] verificou que em filmes de carbono amorfo, a topografia e a fricção estão correlacionadas. A variação na fricção ocorre devido a variações nas forças atrativas de van der Waals quando a ponta passa sobre calombos na superfície durante o processo de varredura. Como a superfície dos filmes fica menos rugosa devido ao tratamento térmico, são menores as variações na

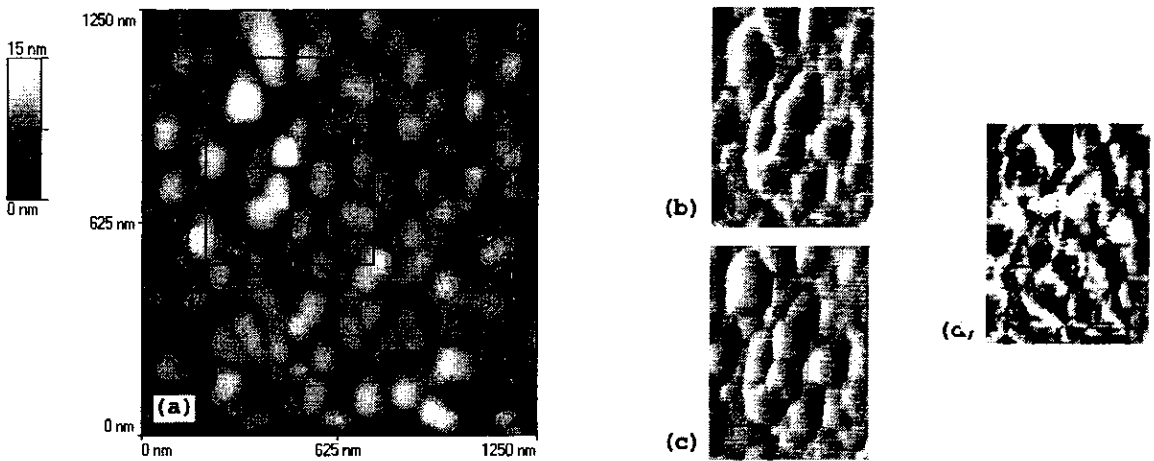


Figura 6.6: Imagem da topografia do filme de  $a - C(N)$  tratada a  $300^{\circ}C$ , (b) imagem de força lateral da região assinalada no quadro interno da imagem (a), (c) imagem de força lateral na direção oposta a da imagem (b), (d) diferença entre as imagens (b) e (c).

altura da ponta ao passar por calombos, fazendo que as variações nas forças atrativas sejam menores, resultando assim em um menor coeficiente de atrito.

Em nossos experimentos observamos que a força lateral em um vale de uma corrugação topográfica é maior que aquela em um topo, como pode ser visto na figura 6.6(d). Isto é explicado pelo fato de que quando a ponta varre no sentido de um topo para um vale, a área de contato entre ponta e superfície aumenta devido ao contato lateral entre a ponta e a estrutura topográfica. Neste caso, as forças de adesão entre ponta e amostra aumentam e conseqüentemente a força de fricção também aumenta. Para uma força normal de  $40 nN$  sobre uma superfície de rugosidade de  $4,4 nm$  a diferença medida em média, entre a força lateral no topo e no vale é de  $0,1 nN$ , enquanto que para uma superfície de rugosidade da ordem de  $2,7 nm$  a variação na força lateral é em média de  $0,02 nN$ .

### 6.2.3 Conclusões da seção

Nesta seção apresentamos um estudo sistemático dos efeitos do tratamento térmico de filmes de  $a - CN$  depositados por "rf-magnetron sputtering". A rugosidade diminui com o



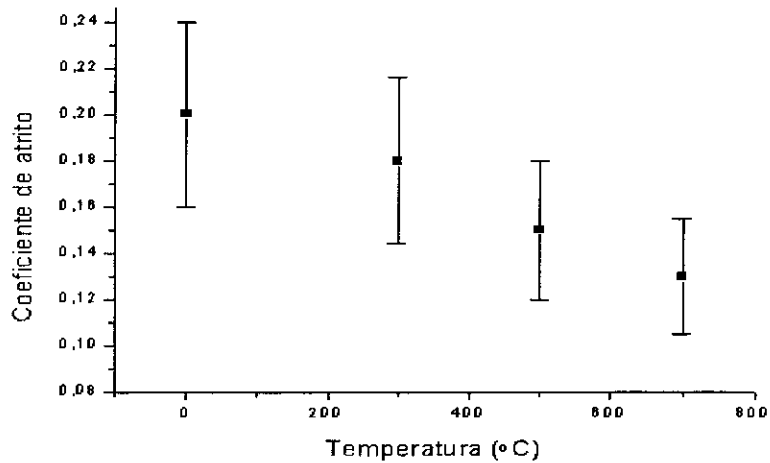


Figura 6.7: Atrito em relação a temperatura de tratamento térmico.

aumento da temperatura de tratamento térmico seguindo assim a reorganização estrutural da microestrutura dos filmes. Uma melhora nas propriedades tribológicas também é observada: redução na rugosidade e no coeficiente de atrito da superfície. A correlação entre a diminuição do coeficiente de fricção com a diminuição da rugosidade da superfície pode ser atribuída a variações nas forças atrativas entre ponta e superfície quando a amostra é varrida sob a ponta do *AFM*. Não foi possível aqui determinar qual é a contribuição das forças de van der Waals para a medida de fricção devido a que, como a rugosidade das superfícies é diferente, a ponta efetiva "sentida" pela superfície também tem uma geometria efetiva diferente isto é, o raio final da ponta "sentido" pelas duas superfícies pode ser diferente.

## 6.3 Conclusões

Neste capítulo foi mostrado que a técnica de *AFM* pode ser utilizada para o estudo de propriedades mecânicas de materiais extremamente duros, usados como revestimentos protetores. Foi verificado que para filmes de  $a - C(N) : H$  com baixa incorporação de  $N_2$  (até 11%) existe uma correlação entre o número de ligações químicas tipo  $sp^2$  do filme e a rugosidade da superfície, enquanto o coeficiente de atrito dos filmes permanece constante. No segundo exemplo foi verificado que o tratamento térmico em filmes de  $a - CN$  provoca um efeito de reorganização estrutural na microestrutura do filme que também é sentido na superfície do mesmo. Foi verificado ainda que existe uma correlação entre a rugosidade da superfície e o coeficiente de atrito entre a ponta e a superfície. Isto está associado a variações nas forças de interação pois, quando a amostra é muito rugosa, a área de contato entre ponta e superfície varia, o que provoca uma variação na força normal de interação entre elas e, conseqüentemente, variações das forças laterais entre ambas. Isto faz que a distância entre ponta e superfície seja alterada durante a varredura provocando um aumento do coeficiente de atrito. Podemos ver também que, somente a partir de uma determinada rugosidade na superfície, a área de contato passa a ser extremamente influenciada pelo tamanho e pelas freqüências espaciais da estrutura topográfica.

# Capítulo 7

## AFM aplicado a alogenetos alcalinos

Neste capítulo aplicamos a técnica de microscopia de força atômica ao estudo de filmes finos do tipo alogenetos alcalinos. Devido ao grande progresso atingido nas áreas de microeletrônica e circuitos óticos integrados, muitos esforços tem sido feitos no sentido de estudar e caracterizar filmes finos deste tipo de material. Em particular, filmes finos policristalinos do tipo fluoretos alcalinos têm sido recentemente estudados devido ao fato de serem materiais altamente promissores para aplicações em sistemas óticos miniaturizados, guias de onda e lasers integrados de estado sólido [58, 59]. Neste capítulo apresentamos uma análise da estrutura topográfica e do tamanho de grão de filmes finos de Fluoreto de Lítio ( $LiF$ ).

### 7.1 AFM em filmes de $LiF$

Os filmes finos policristalinos de  $LiF$  foram depositados num substrato de  $Si\langle 100 \rangle$  pela técnica de feixe de elétrons em uma câmara de alto vácuo[60]. Foram utilizados substratos de  $Si$  devido ao fato de serem altamente planos, o que facilita a análise dos filmes por  $AFM$ . A camada de  $SiO_2$  presente no substrato não foi removida anteriormente à deposição dos filmes. As taxas de deposição foram medidas por um cristal de quartzo e foram de  $1,0\text{ nm/s}$ ; a pressão na câmara foi mantida abaixo de  $1\text{ mPa}$ . A espessura dos filmes é de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ . Os substratos foram fixados a uma placa onde a

temperatura foi controlada por um termopar (tipo K) em contato com um dos substratos. Durante a evaporação, a temperatura dos filmes foi mantida constante a 50, 100, 125, 150, 175, 200, 225°C usando um controlador conectado ao sistema. Os filmes foram esfriados de maneira controlada a uma taxa de 1°C/min.

### 7.1.1 Estrutura topográfica

A topografia dos filmes policristalinos de LiF foi estudada através de imagens feitas com o *AFM* operado no modo de força constante ( a força entre a superfície da amostra e a ponta do *AFM* é mantida constante por um sistema de realimentação, enquanto a superfície é varrida abaixo da ponta do *AFM*). Na figura 7.1 podemos observar imagens típicas da superfície dos filmes de LiF crescidos a diferentes temperaturas.

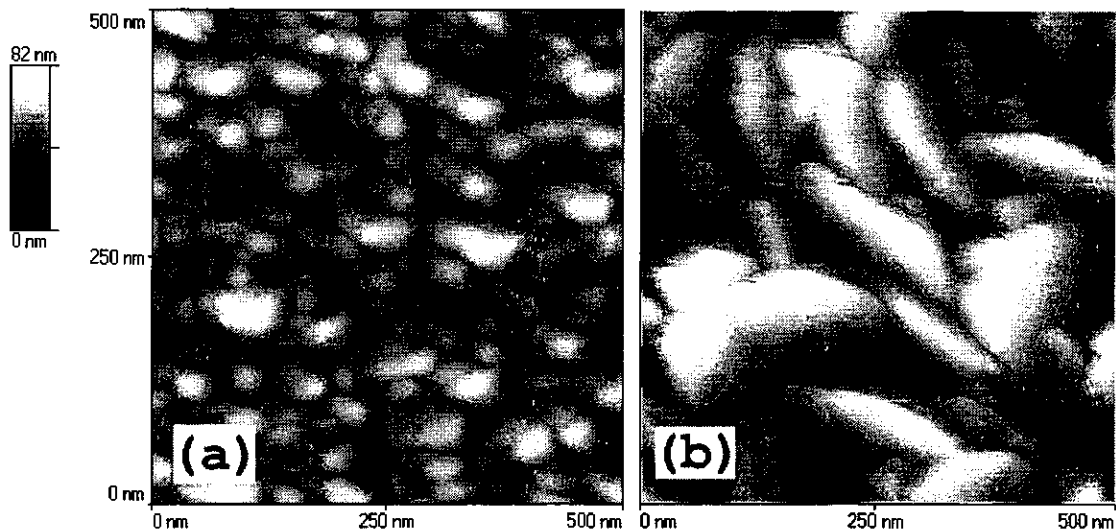


Figura 7.1: Imagens de *AFM* de filmes de *LiF* crescidos a temperatura de:(a) 150°C (b) 225°C.

As imagens foram obtidas a uma velocidade de 3Hz, com uma amostragem de 1,65nm, força normal de 23nN e uma ponta tipo *V* de constante normal  $k = 0.03N/m$ . Todas as imagens foram feitas em atmosfera controlada a 21°C de temperatura e 35% de umidade relativa do ar. As imagens foram processadas pela remoção de um plano usando um

Tabela 7.1: Rugosidade e altura média da superfície dos filmes em função da temperatura de deposição.

Temperatura °C	<i>Rms</i> (nm)	Altura média (nm)
50	$7.84 \pm 0.51$	$29.37 \pm 1.7$
100	$10.41 \pm 1.9$	$35.37 \pm 4.8$
125	$12.94 \pm 0.48$	$52.87 \pm 3.6$
150	$11.21 \pm 0.38$	$40.89 \pm 3.3$
175	$13.34 \pm 0.59$	$56.26 \pm 5.3$
200	$10.85 \pm 0.57$	$37.66 \pm 3.2$
225	$18.15 \pm 1.6$	$61.01 \pm 5.6$

algoritmo de mínimos quadrados para ajustar a imagem a um plano e depois subtrair este plano da imagem como discutido no capítulo 4.

A rugosidade das amostras foi analisada para dez regiões diferentes de cada um dos filmes e os resultados são apresentados na tabela 7.1, juntamente com a altura média da superfície para cada um dos filmes e seus respectivos desvios padrões.

Na figura 7.2 apresentamos a taxa de crescimento da rugosidade em relação à temperatura de crescimento.

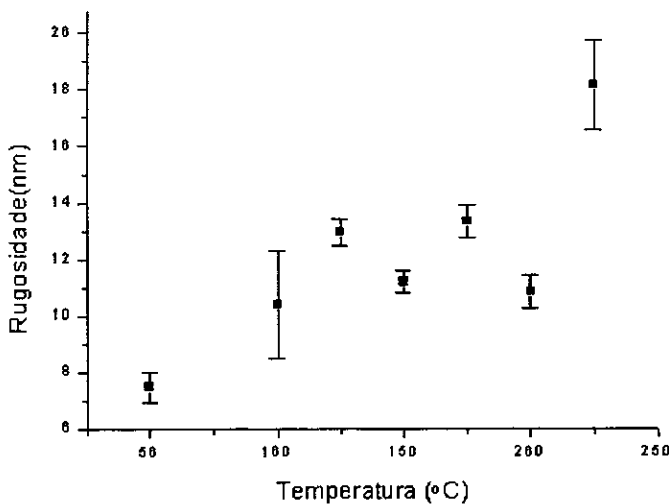


Figura 7.2: Rugosidade em função da temperatura de deposição dos filmes.

Verificamos que a rugosidade cresce linearmente em relação à temperatura de deposição

dos filmes, com uma taxa de crescimento de  $0,55 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ .

### 7.1.2 Determinação de tamanho de grão

A determinação de tamanho de grão em imagens de *AFM* é um problema delicado já que o *AFM* só consegue "ver" a superfície do material, o que no caso de um filme policristalino significa que o *AFM* só consegue medir a parte superior dos grãos. Isto é devido a vários fatores, a saber: tamanho da ponta, modo usado para operação, resolução do *AFM* e conseqüente separação dos grãos na imagem. Para resolver este tipo de problema é necessário maximizar a separação dos grãos, ou seja, a resolução do microscópio. É preciso também aplicar técnicas de processamento de imagens que levam em geral a perda de informações ou então à criação de artefatos provenientes do processamento.

#### Processamento de imagens para determinação do tamanho de grão

Do ponto de vista de processamento, uma imagem feita pelo *AFM* consiste em um conjunto de pixels e, para cada pixel, temos um valor variando de 0 a 255 correspondente à altura do objeto medido pelo *AFM*. Neste caso, um grão consiste em uma região de pixels lateralmente conectados dentro de uma determinada região de alturas, representada por diferentes tons de cinza. Em geral, a determinação de tamanhos de grão em uma imagem é feita através da binarização da mesma o que, geralmente, provoca uma má determinação da borda dos grãos e, conseqüentemente, uma má determinação do próprio tamanho de grão.

Neste trabalho, é utilizado um método baseado na técnica de "watershed" [61] que foi desenvolvido para a determinação de tamanhos de grão. Basicamente o que o "watershed" faz é a distinção e a marcação da região dividindo dois grãos vizinhos, em uma imagem, como mostrado na figura 7.3.

Para podermos aplicar eficientemente o algoritmo às imagens precisamos determinar as regiões de máximos locais nelas, máximos estes que potencialmente podem representar um grão. O algoritmo de "watershed" parte destes pontos de máximos e vai aumentando-

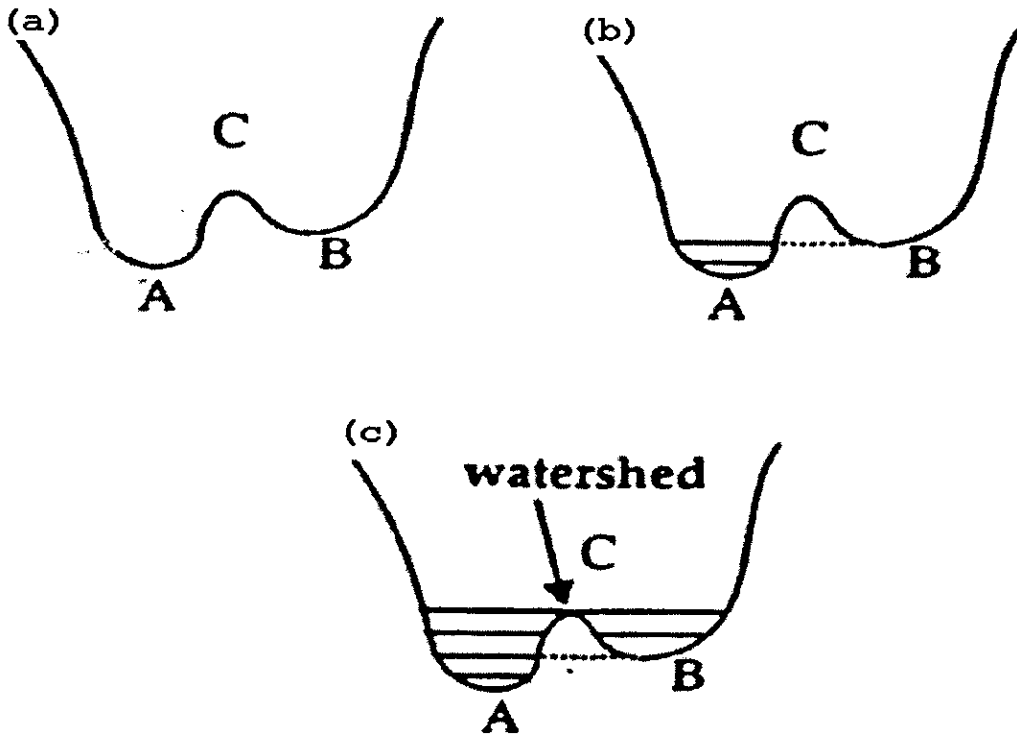


Figura 7.3: Imagem do processo de "watershed" (a) superfície inicial (b) processo de preenchimento dos mínimos na superfície (c) determinação do ponto de "watershed".

os até eles atingirem seus vizinhos, gerando então neste ponto uma região de "watershed" como vê-se na figura 7.3(c). Neste processo, o algoritmo leva em consideração as alturas de cada pixel na imagem de *AFM* para encontrar precisamente a região de interface dos grãos. Nas Figuras 7.4 e 7.5 podemos ver as imagens de "watershed" geradas a partir das imagens de filmes de *LiF* crescidos a diferentes temperaturas.

Todas as imagens de *AFM* foram filtradas com o objetivo de remover altas frequências espaciais provenientes de ruído, o que geraria um padrão de "watershed" ruidoso também.

### Cálculo do tamanho dos grãos

A medida do tamanho dos grãos foi obtida medindo a área e o perímetro das regiões determinadas pelo "watershed". As áreas foram calculadas contando os pixels dentro de cada região e os perímetros foram calculados através do uso da fórmula de Crofton [62] multiplicada por um fator de correção obtido da comparação do perímetro dado pela

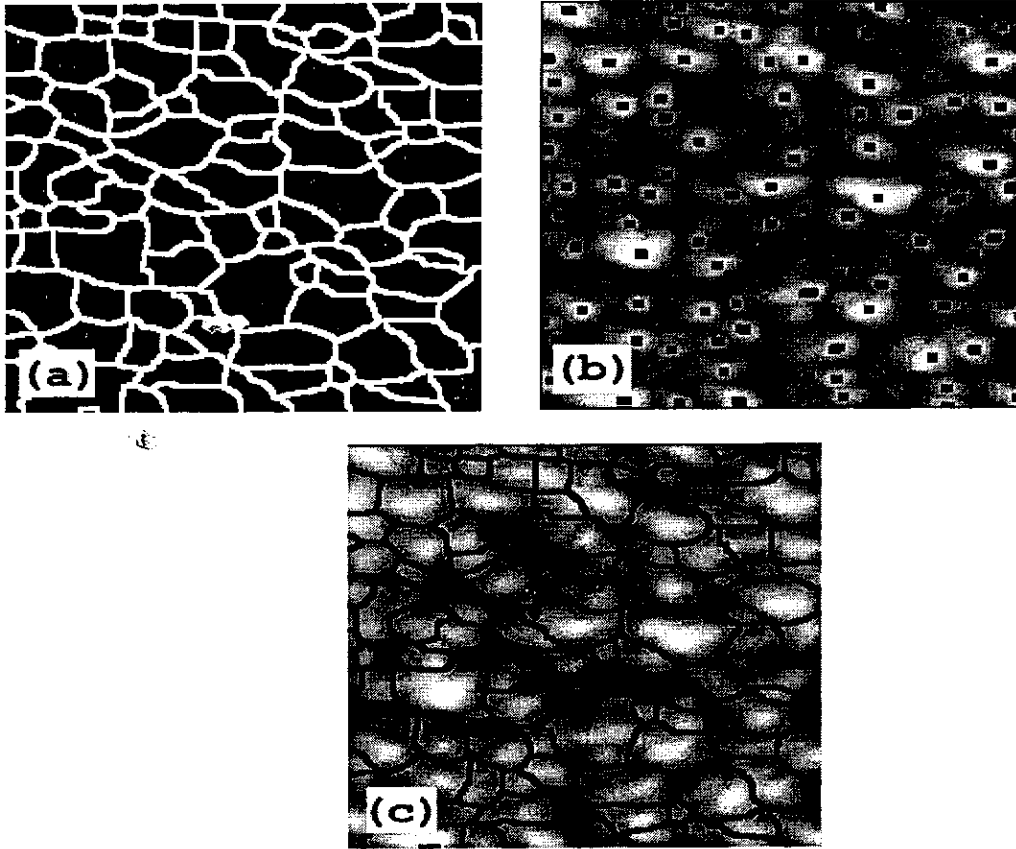


Figura 7.4: Imagem do processo de "watershed" em filme de  $LiF$  crescido a temperatura de  $150^{\circ}C$ .(a)padrão de "watershed", (b)máximos na imagem, (c) comparação do padrão de "watershed" com a imagem inicial.

fórmula de Crofton com os valores provenientes de uma análise geométrica do perímetro para um grão quadrado (ver apêndice B).

Nas figuras 7.6 e 7.7 apresentamos respectivamente os histogramas para os perímetros e áreas dos padrões para os filmes de  $LiF$  determinados pelo algoritmo de "watershed". Nestes histogramas, as informações obtidas de dez imagens feitas em regiões diferentes de cada uma das amostras foram usadas para aumentar a amostragem dos grãos nos histogramas e com isto eliminar o problema que o introduz "watershed", ao fechar as áreas correspondentes aos grãos, acaba criando domínios onde previamente não existiam grãos, e que seriam contados como tal no processo.



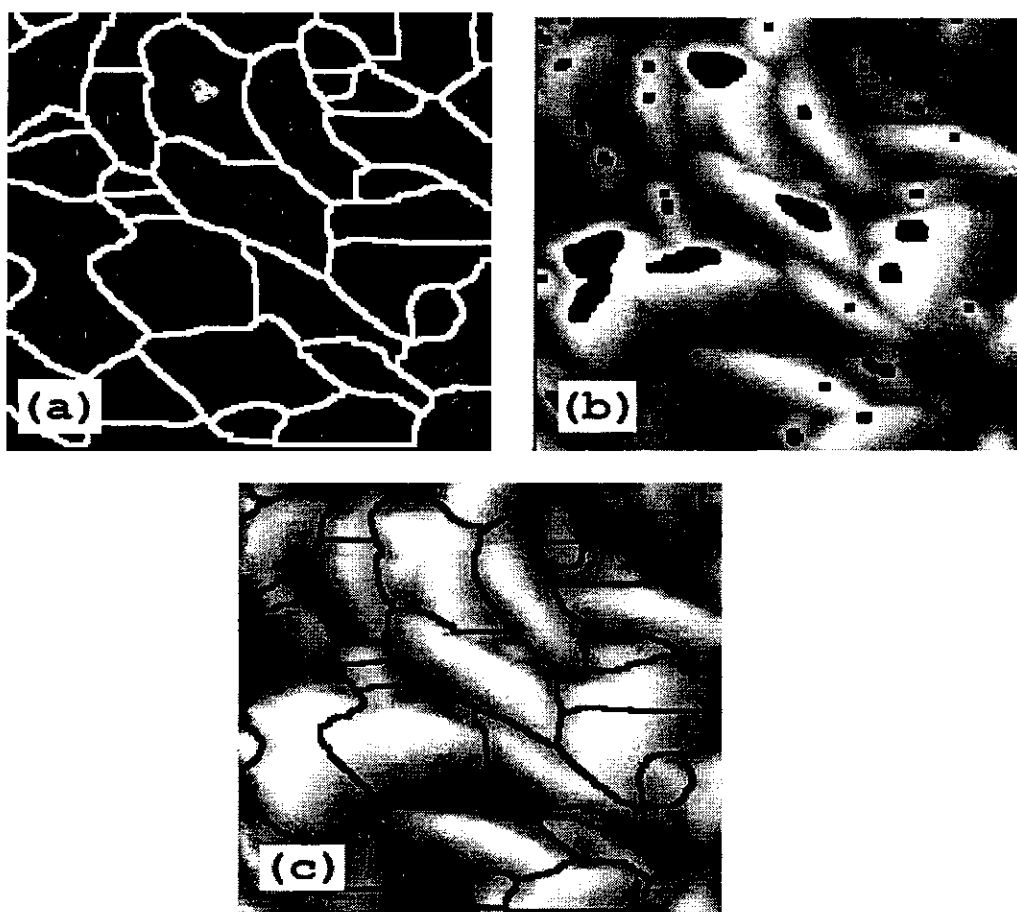


Figura 7.5: Imagem do processo de "watershed" em filme de  $LiF$  crescido a temperatura de  $225^{\circ}C$ . (a) padrão de "watershed", (b) máximos na imagem, (c) comparação do padrão de "watershed" com a imagem inicial.

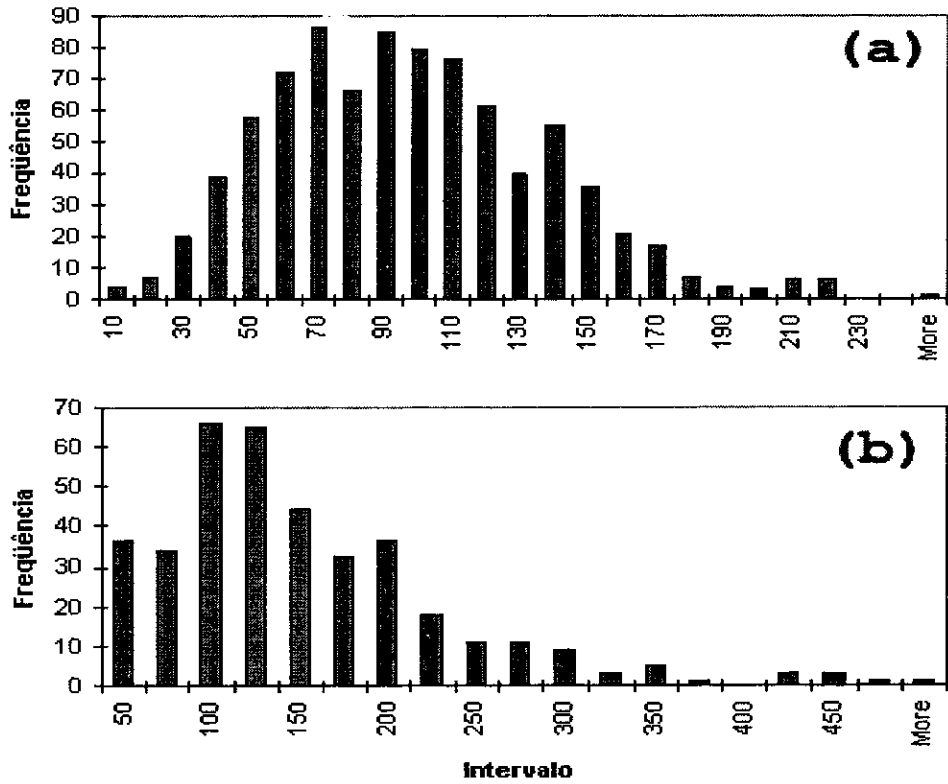


Figura 7.6: Histograma dos perímetros dos filmes de  $LiF$  crescidos a temperatura de: (a)  $150^{\circ}C$  (b)  $225^{\circ}C$ .

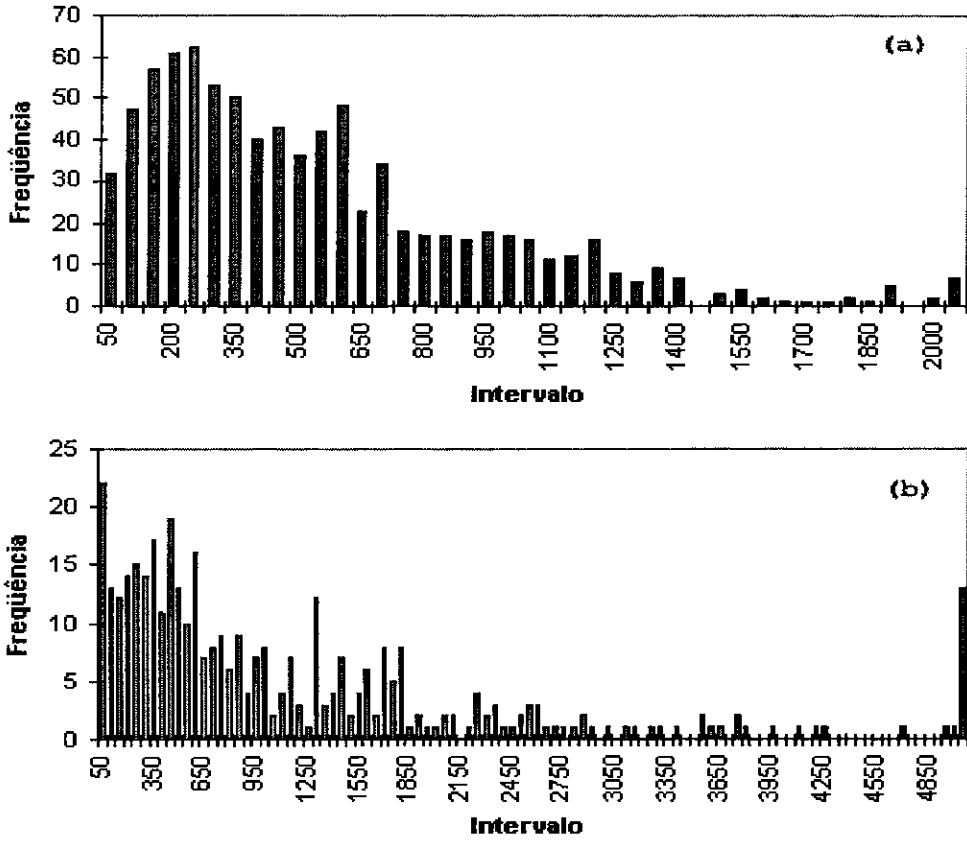


Figura 7.7: Histograma de área dos filmes de *LiF* crescidos a temperatura de: (a)  $150^{\circ}C$  (b)  $225^{\circ}C$ .

A distribuição estatística de perímetros e áreas dos grãos baseada no padrão de "watershed" de imagens de *AFM* de filmes finos de *LiF* geralmente apresenta um máximo e o valor médio coincide com o valor mais provável para o perímetro e a área respectivamente. Contudo, em alguns casos a distribuição apresenta mais de um máximo. A explicação para este tipo de comportamento é dada pelo crescimento dos grãos dos filmes de *LiF* a diferentes temperaturas. Quando dois ou mais grãos que crescem muito próximos têm alturas que diferem em valores menores que a resolução do *AFM*, a imagem apresenta os dois grãos colados como se fossem um só. Conseqüentemente, o padrão de "watershed" não reconhece os dois grãos, e isto proporciona o surgimento de mais de um pico nos histogramas.

O fator de forma dos grãos definido como  $F = P^2/A$ , onde  $P$  é o perímetro e  $A$  a área dos grãos também foi analisado para os filmes de *LiF*. Os histogramas dos fatores de forma dos respectivos filmes são apresentados na figura 7.8.

Deve-se notar aqui que, como demonstrado no apêndice B, o fator  $F = 16$  corresponde a um quadrado e que qualquer valor de  $F > 16$  corresponde a outras formas geométricas do tipo retangular.

Na figura 7.9 apresentamos as curvas de crescimento do perímetro e área em relação à temperatura de deposição dos filmes.

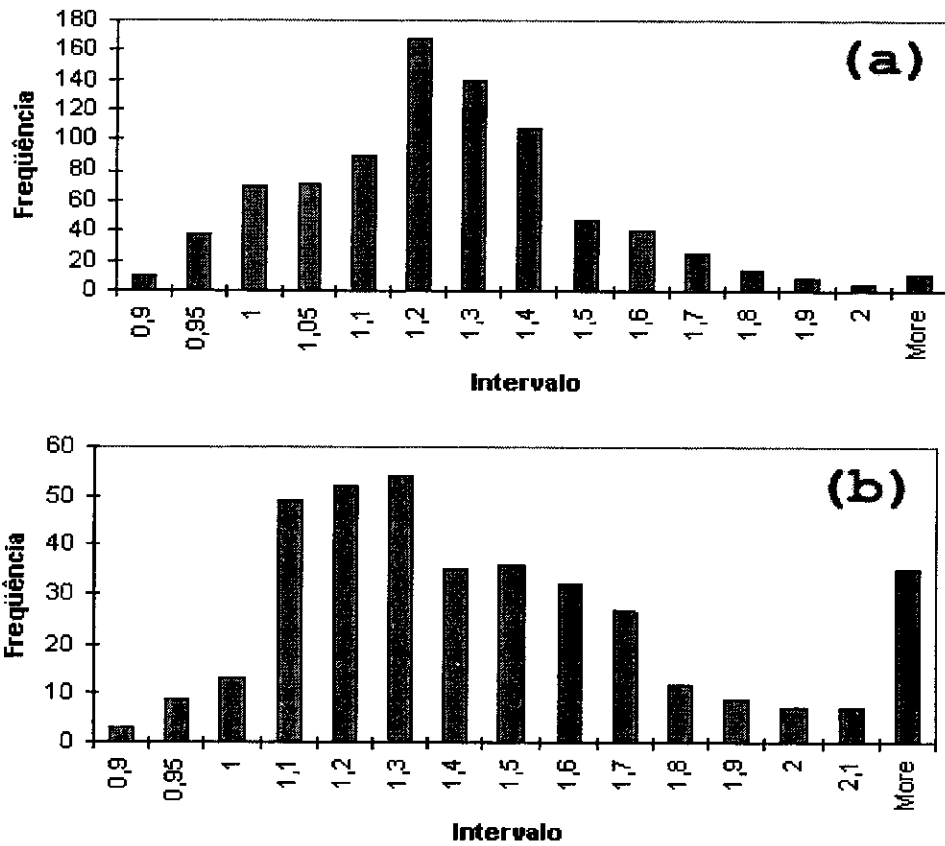


Figura 7.8: Histograma dos fatores de forma do  $LiF$  crescidos a temperatura de: (a)  $150^{\circ}C$  (b)  $225^{\circ}C$ .

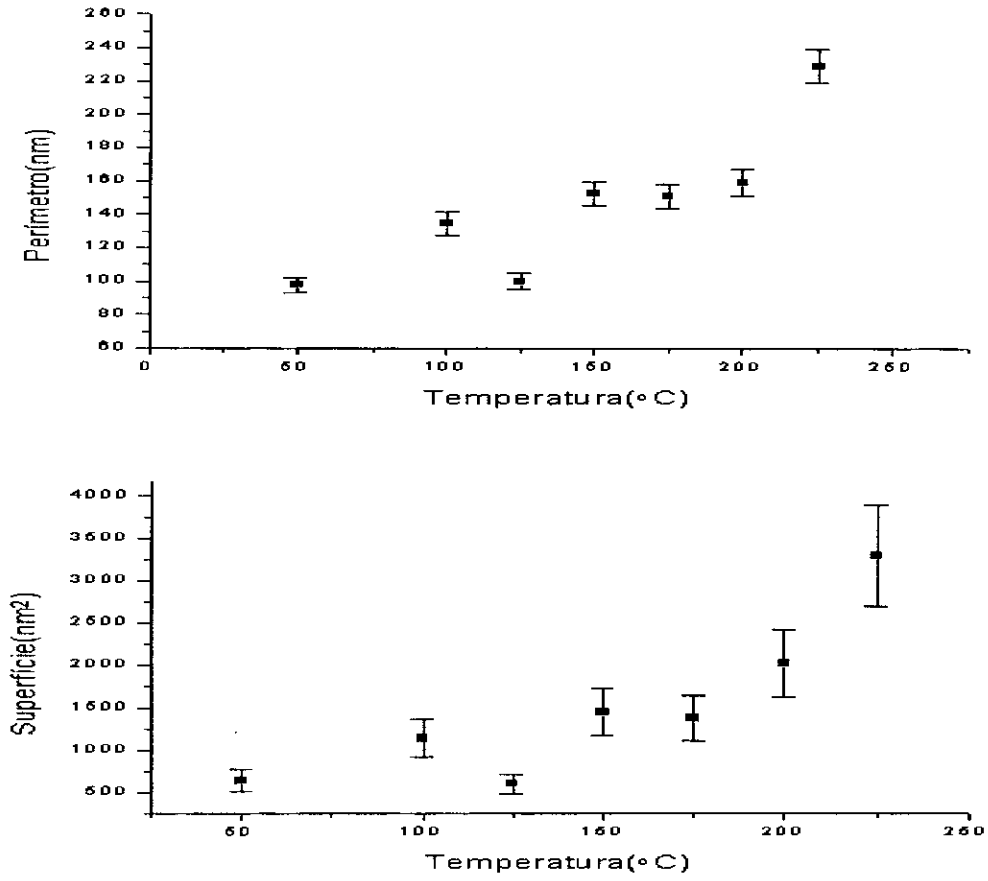


Figura 7.9: Perímetro e área em função da temperatura de deposição dos filmes.

Tabela 7.2: Tamanhos de domínio medidos por raios-x e perímetros medidos por *AFM*.

Temperatura °C	Perímetro/4 (nm)por AFM	Tamanho de domínio (nm) por raios-x
50	24.4	50 ± 0.05
100	33.6	80 ± 0.04
125	25.0	82 ± 0.03
150	38.1	105 ± 0.02
175	37.8	120 ± 0.02
200	39.8	125 ± 0.02
225	57.3	150 ± 0.02

Podemos verificar que o crescimento do perímetro e o da área dos grãos apresentam um comportamento linear em relação à temperatura de deposição dos filmes e que a taxa de crescimento obtida é de  $0,57 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ . Este comportamento foi comparado com o crescimento do tamanho de domínios, medido por difração de raios-x medidos em ângulo rasante em filmes finos de LiF crescidos a diferentes temperaturas[60]. Os resultados de raios-x mostram que o tamanho de domínio dos grãos nos filmes de LiF aumenta com a temperatura de deposição de maneira linear e a uma taxa de  $0,55 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ , o que confirma os resultados obtidos através da determinação de tamanhos de grão em imagens de *AFM*. Deve-se notar também que os valores encontrados para o perímetro dos grãos neste caso foram aproximadamente igual a  $3/4$  dos valores encontrados para os domínios medidos por raios-x, como mostra a tabela 7.2 abaixo.

### 7.1.3 Conclusões

Neste capítulo apresentamos um estudo sistemático das propriedades topológicas de filmes finos policristalinos de LiF por *AFM*. Um programa de cálculo de tamanhos de grão foi desenvolvido, baseado na técnica de "watershed", para a determinação das bordas dos grãos, tarefa esta que é de extrema importância para a boa determinação dos tamanhos de grão de superfícies. Neste capítulo, juntamente com o apêndice B, mostramos que o cálculo direto do perímetro pela fórmula de Crofton é potencialmente perigoso já que os

perímetros e os fatores de forma dependem da orientação das figuras representadas nas imagens. Para corrigir este problema, vimos que é possível usar um fator de correção obtido através da comparação do perímetro calculado pela fórmula de Crofton com o obtido por uma análise geométrica de um quadrado. Mostramos também que existe uma relação entre o perímetro dos grãos medidos por *AFM* e os valores encontrados para o tamanho de domínio medidos por raios-x e que os grãos na superfície dos filmes crescem linearmente com a temperatura de deposição a uma taxa de  $0,57 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ .



# Capítulo 8

## SNOM aplicado ao estudo de microfluorescência de centros de cor em filmes finos de LiF

Neste capítulo aplicamos a técnica de microscopia ótica de varredura de campo próximo ao estudo da microfluorescência de centros de cor em filmes finos do tipo alogetos alcalinos. Especificamente os centros de cor em filmes finos policristalinos do tipo fluoretos alcalinos vem sendo estudados devido ao fato de eles serem materiais altamente promissores para aplicação em lasers integrados de estado sólido [58, 59]. Veremos também aqui como estes centros de cor estão associados à estrutura topográfica da superfície dos filmes.

### 8.1 Imagens de topografia

O filme fino policristalino tipo sandwich de  $LiF/NaF/LiF$ , com crescimento colunar, foi depositado num substrato cristalino de quartzo pela técnica de feixe de elétrons em uma câmara de alto vácuo[60]. A taxa de deposição utilizada, de  $1,0\text{ nm/s}$  foi medida por um cristal de quartzo colocado dentro da câmara próximo ao substrato. A pressão na câmara de vácuo foi mantida abaixo de  $1\text{ mPa}$ . A espessura do filme é de aproximadamente  $2\mu\text{m}$

de *LiF* imediatamente acima do substrato, mais  $1\mu\text{m}$  de *NaF* acima da camada de *LiF* e, por cima da camada do *NaF* há uma última camada de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  de *LiF*. Esta última camada de *LiF* é a que vai ser estudada pelo *SNOM*. A camada interna de *NaF* não contribui para as imagens de absorção e fluorescência já que o *NaF* não é sensível ao comprimento de onda utilizado para a excitação da amostra e aos comprimentos de onda emitidos (fluorescência) pelos centros de cor excitados da primeira camada de *LiF*. A camada de *LiF* imediatamente em cima do substrato contribui com um fundo para as imagens óticas de absorção e fluorescência, já que ela está a uma grande distância da fibra ótica, e portanto não há nenhuma interação entre as ondas evanescentes, próximas da abertura da fibra, com os centros de cor dessa camada de *LiF*. Os substratos foram fixados a uma placa onde a temperatura foi controlada a  $100^\circ\text{C}$  por um termopar (tipo K) em contato com o substrato. Os filmes foram esfriados de maneira controlada a uma taxa de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Os centros de cor foram criados pela irradiando o filme com um feixe de elétrons de um *SEM* com tensão de aceleração de  $25\text{KV}$ , corrente de  $80\text{nA}$  e diâmetro de  $2\text{mm}$ . O tempo de irradiação do filme foi de  $3\text{min}$ . A concentração de centros de cor estimada é de  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  para centros de cor tipo *F* e *M* no filme de *LiF*.

As imagens de topografia, obtidas simultaneamente com as imagens óticas, foram feitas medindo a variação da amplitude de vibração do sistema fibra ótica/cristal, utilizando um "lock-in", enquanto a amostra era varrida por uma mesa de varredura composta de três piezelétricos tipo tubo, como mostrado na figura 3.1 do capítulo 3.

As pontas utilizadas pelo *SNOM* foram preparadas por aquecimento e estiramento das fibras óticas monomodo de aproximadamente  $125\mu\text{m}$  de diâmetro [29, 63]. Um esquema do sistema de fabricação das pontas é apresentado na figura 8.1. A imagem de uma das fibras produzidas por este processo pode ser visto na figura 8.2.

O sistema de fabricação é constituído basicamente de um laser de  $\text{CO}_2$  pulsado e de um sistema de carrinhos que esticam a fibra em direções opostas, ao mesmo tempo em que ela é aquecida pelo feixe do laser. Deve-se notar que, para a fabricação de pontas

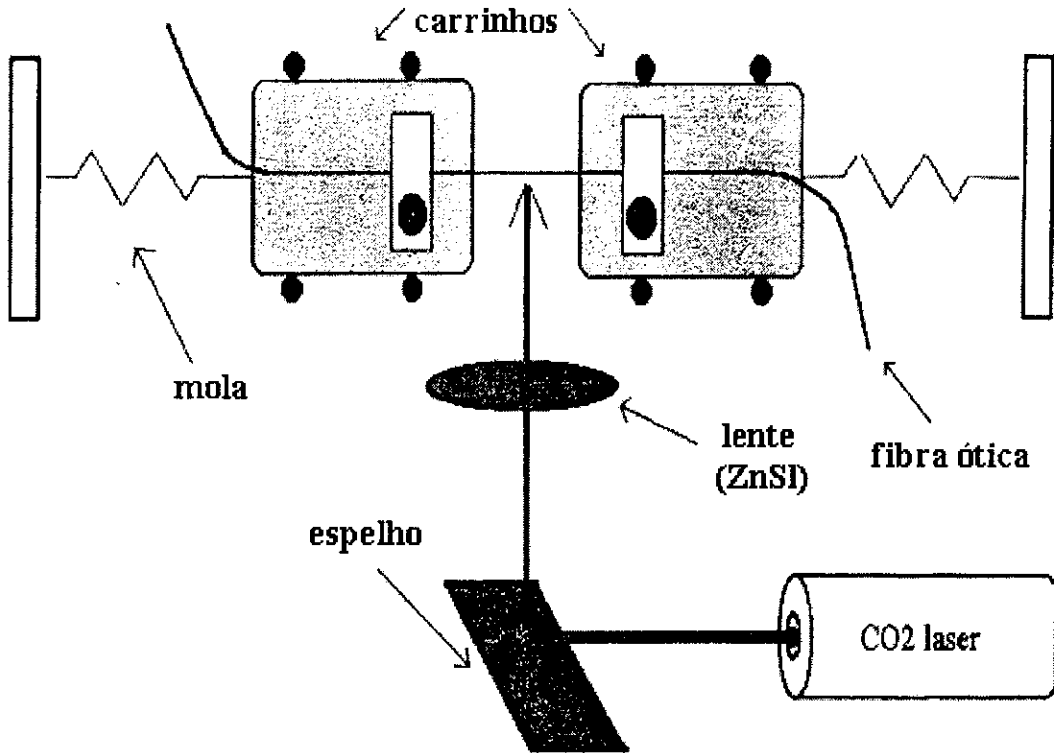


Figura 8.1: esquema de fabricação das pontas do *SNOM*.

com boa taxa de transmissão de luz e um bom formato é necessário que o sistema de aquecimento, caracterizado pelo tempo do pulso e a potência do laser, seja sincronizado com o movimento dos carrinhos. Uma vez preparada, a fibra é coberta com metal opaco, geralmente *Al*, para a formação da pequena abertura que serve de fonte ou colector de luz. Em geral, as aberturas produzidas tem diâmetros que variam entre  $50nm$  e  $300nm$ .

## 8.2 Microfluorescência

A importância de aplicar este tipo de técnica de microscopia de alta resolução ao estudo de centros de cor provém do fato de podermos fazer imagens com resolução muito maior do que a obtida por microscopia ótica convencional, o que permite estudar a influência da morfologia dos filmes na emissão de luz (fluorescência) dos centros de cor.

Os centros de cor dos filmes foram excitados por um laser de argônio ( $Ar^+$ )[64] no comprimento de onda de  $\lambda = 456nm$ . A emissão dos centros de cor do *LiF* ocorrem para



Figura 8.2: Ponta típica de um *SNOM* fabricada pelo processo descrito acima.

comprimentos de onda acima de  $\lambda \geq 530nm$ . O sistema ótico de detecção se baseia num microscópio ótico invertido, como discutido no capítulo 3. A objetiva do microscópio é focalizada na ponta da fibra ótica quando esta está próxima da superfície, o que produz um feixe paralelo que percorre todo o caminho ótico do microscópio até atingir o fotodetector *PMT*[65] ou o contador de fótons *APD*. A luz coletada pela objetiva é filtrada para separar os comprimentos de onda emitidos pela amostra do comprimento de onda utilizado para a excitação dos centros de cor. Deve-se notar que a amostra é varrida sob a ponta de maneira que a abertura da fibra ótica esteja sempre posicionada à distância focal da lente objetiva. Um anteparo com um furo é colocado imediatamente na frente do plano da imagem, isto é, do detector, de maneira que o padrão de difração provocado pela abertura da lente objetiva é filtrado e só o primeiro máximo de difração é usado para a formação da imagem. Na figura 8.3 apresentamos as imagens de microfluorescência dos centros de cor assim como as imagens da absorção de luz pela amostra. As imagens de absorção e de fluorescência foram adquiridas simultaneamente. A absorção foi medida pelo fotodetector enquanto o sinal de fluorescência foi detectado por um detector de fótons tipo avalanche conectado a um contador de fótons. Nas imagens de fluorescência podemos notar que existe uma relação entre a emissão de luz pela amostra e a estrutura de grãos

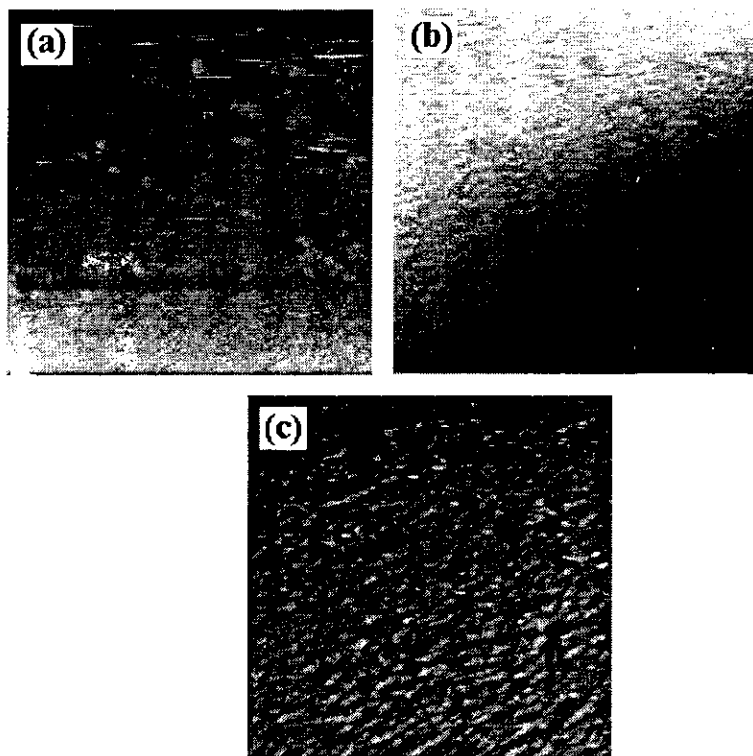


Figura 8.3: Imagem de topografia (a), fluorescência (b) e absorção (c) do filme de *LiF*. A dimensão das imagens é de  $20 \times 20 \mu m^2$ .

da superfície do filme. É possível notar na figura 8.4 que a maior parte da luz é emitida na região de interface entre os grãos. Deve-se observar que, somente parte desta imagem provém da emissão de luz provocada pelas ondas evanescentes que existem na ponta da fibra ótica. Esta contribuição é a que carrega informações com altas frequências espaciais. O fundo que aparece nesta imagem provém da interação de ondas homogêneas com os centros de cor da camada mais interna de *LiF* do filme. Já as imagens de absorção apresentam muito baixa resolução devido ao fato de que a maior contribuição para a formação delas vem da camada mais interna de *LiF* do filme. Como esta região do filme está fora da região de campo próximo, toda a informação coletada nela está limitada pela difração, como dito no capítulo 3.

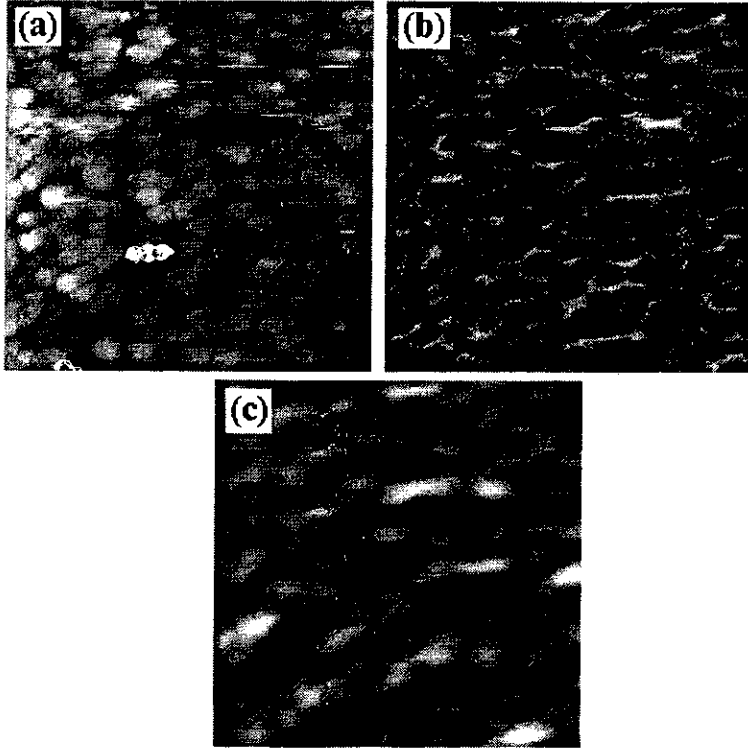


Figura 8.4: Imagem de topografia (a), fluorescência (b) e absorção (c) do filme de *LiF*. A dimensão das imagens é de  $5 \times 5 \mu m^2$ .

### 8.3 Conclusões

Neste capítulo aplicamos a técnica de microscopia ótica de varredura de campo próximo ao estudo da microfluorescência de centros de cor em um filme fino de *LiF*. Pelo que conhecemos, é a primeira vez que este tipo de microscopia foi aplicada ao estudo de centros de cor.

Podemos verificar que existe em princípio uma correlação entre a borda dos grãos e a fluorescência dos centros de cor em *LiF*. Acreditamos que isto poderia ser proveniente da existência de uma maior concentração de defeitos na borda dos grãos, do que no meio, o que provocaria uma concentração maior de centros de cor nesta região ou ainda, deve-se ao fato de que a interação entre o campo evanescente e a estrutura de grãos da superfície do filme, de alguma maneira privilegia uma maior excitação dos centros de cor localizados na borda dos grãos.

# Capítulo 9

## Conclusões

Nesta tese aplicamos as técnicas de microscopia de força atômica ao estudo de propriedades tribológicas e estruturais de filmes de a-C(N):H e ao estudo da influência da temperatura de deposição de filmes de LiF no tamanho dos grãos da superfície. Utilizamos também a técnica de microscopia ótica de varredura de campo próximo para o estudo da relação entre a estrutura de grãos da superfície do filme de LiF e a formação de centros de cor criados por irradiação com feixe de elétrons neste material. As informações aqui obtidas, em escala nanométrica, não poderiam ser obtidas nesta escala com nenhuma outra técnica de caracterização de materiais.

Uma introdução teórica é apresentada para os dois tipos de microscopia, onde discutimos os princípios físicos envolvidos na formação das imagens. Demonstramos também os motivos pelos quais é possível fazer imagens com alta resolução através destes tipos de microscopia.

Desenvolvemos um método de calibração de cantileveres de *AFM* retangulares e tipo V. O método aqui desenvolvido permite a calibração dos cantilevers *em situ*, ou seja, permite a calibração dos cantilevers já montados no microscópio e prontos para serem utilizados. Ele é baseado na medida da frequência de ressonância dos cantilevers juntamente com a medida de algumas de suas dimensões geométricas que podem ser obtidas com um microscópio ótico acoplado ao *AFM*. Este método é extremamente rápido e

preciso.

Apresentamos também um estudo detalhado dos métodos de quantização da rugosidade em superfícies. Mostramos a relação entre a rugosidade Rms, a função de autocorrelação e a densidade do espectro de potências. Obtemos assim que a função de autocorrelação está relacionada com a estrutura de grãos da superfície. Conseqüentemente, o seu cálculo resulta ser um método relativamente rápido e eficiente de obter informações sobre a rugosidade e tamanho de grãos. Verificamos também os efeitos do processamento de imagens na medida de rugosidade.

Estudamos a influência da estrutura topográfica nas propriedades tribológicas de filmes de carbono usados como revestimentos protetores, quantificamos os efeitos do tratamento térmico nas propriedades tribológicas e topológicas dos filmes, e demonstramos que existe uma relação entre as propriedades tribológicas e topológicas das superfícies.

Desenvolvemos também um algoritmo baseado na detecção de borda dos grãos por "watershed" e aplicamos este algoritmo em imagens de *AFM* de filmes de *LiF*. Demonstramos que para este tipo de material existe uma relação entre o tamanho de grão da superfície e o tamanho de domínios medidos por raios-x.

Aplicamos a técnica de microscopia ótica de varredura de campo próximo para a medida de fluorescência de centros de cor tipo F de filmes finos de *LiF*. É a primeira vez que esta técnica foi aplicada ao estudo de centros de cor. As imagens óticas apresentam uma resolução muito maior do que as obtidas com microscopia ótica convencional e, através destas imagens, verificamos que existe uma relação entre a concentração de centros de cor e a estrutura topográfica dos filmes.

Do ponto de vista das medidas de propriedades mecânicas em superfícies com este tipo de microscopia, desenvolver técnicas de medida de propriedades tais como dureza e resistência nos parece muito promissor, já que pode fornecer informações complementares às obtidas nesta tese. A relação entre as propriedades topológicas e mecânicas em materiais deve ser melhor compreendida com o auxílio de novas informações obtidas por esta técnica de microscopia.



Do ponto de vista da microscopia ótica de varredura de campo próximo, existe uma grande variedade de propriedades óticas que podem ser medidas, tais como, magnetismo, domínios elétricos em superfícies, etc., explorando sempre a interação de ondas evanescentes com a superfície de materiais. Atualmente encontra-se também em andamento, no laboratório de Nanoscopia do CBPF, a construção de um SNOM capaz de medir diversas propriedades óticas em superfícies.

# Apêndice A

Neste apêndice apresentamos uma breve descrição do método utilizado por J.E.Sader[38] para a obtenção da constante de mola normal  $k$  de um cantilever com as geometrias retangular e tipo  $V$ .

## Método de Sader

A expressão para a constante normal  $k$  de um cantilever tipo  $V$  é obtida através de uma aproximação de ordem zero, isto é,  $n = 0$  para a função  $w(x, y)$  que descreve a deflexão normal de uma placa bidimensional sob a ação de uma força normal uniforme.

$$w(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} w_{2n}(x)y^{2n} \quad (\text{A.1})$$

Uma vez tomada esta aproximação, Sader calcula a energia potencial do cantilever dada por:

$$V_{\text{aprox}} = \frac{1}{2} \int \int D' \left( \frac{d^2 w_0}{dx^2} \right)^2 dx dy - \int \int q w_0 dx dy - \int \int Q w_0 dx dy \quad (\text{A.2})$$

onde  $D' = Et^3/12$ ,  $q(x, y)$  é definida como uma unidade de área e  $Q_n$  é definida como a intensidade de forças normal por unidade de área.

Aplicando o método variacional ao potencial  $V_{\text{aprox}}$  em relação a  $x$ , obtemos um conjunto de três equações diferenciais. Estas equações podem ser resolvidas exatamente e as soluções, encontradas para as geometrias retangular e em  $V$  são apresentadas abaixo.

Para o cantilever retangular temos

$$k = \frac{Et^3d}{2}, \quad (\text{A.3})$$

e para o cantilever em  $V$  temos

$$k = \frac{Et^3b^3d}{2L^3(4d^3 + b^3)}, \quad (\text{A.4})$$

onde  $E, b, d, L$  estão definidos na figura 4.1 do capítulo 4.

Deve-se notar que, a aproximação de primeira ordem feita por Sader apresenta no caso do cantilever tipo  $V$ , um erro estimado de aproximadamente 13% em relação à solução numérica das equações quando são considerados termos de maior ordem.

# Apêndice B

Neste apêndice apresentamos a definição da fórmula de Crofton usada na medida do tamanho de grãos, assim como o valor do fator de forma para várias formas geométricas.

## Fórmula de Crofton

O perímetro definido pela fórmula de Crofton numa grade quadrada é dado por:

$$L(X) = \frac{\pi}{4} \left[ a(N_0 + N_{90}) + \frac{a}{\sqrt{2}}(N_{45} + N_{135}) \right], \quad (\text{B.1})$$

onde  $a$  representa a distância entre dois pixels da grade nas direções a  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , e  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  é a distância entre dois pixels nas direções a  $45^\circ$  e  $135^\circ$ .  $N_\alpha$  é o chamado número de pontos, na borda do grão, que são interceptados por um conjunto de linhas paralelas em uma dada direção  $\alpha$  e a uma dada distância  $dx$  entre si, como mostrado na figura B.1. O perímetro  $L(X)$  como definido acima é então computado para as direções a  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ , e  $135^\circ$ , de maneira a fazer uma média nestas direções.

## Fatores de forma

Os fatores de forma obtidos para diferentes geometrias formadas por conjuntos de quadrados são apresentados na figura B.2.



Figura B.1: Determinação do número de intercepções  $N_\alpha$  a uma dada direção  $\alpha$ .

(a)	1	2	3	4	4
(b)	4	6	8	10	8
(c)	1	1,1	1,3	1,6	1

Figura B.2: Fatores de forma para diferentes geometrias. Na linha (a) temos a área em pixels da forma geométrica imediatamente acima. Na linha (b) temos o seu respectivo perímetro e na linha (c) apresentamos o seu respectivo fator de forma normalizado ( $F/16$ ).

# Referências

- [1] G.Binnig, H.Rohrer, IBM Journal of Research and Development **30**, No.4, July (1986).
- [2] G.Binnig, C.F.Quate and Ch.Gerber, Physical Review Letters, **56**, 930 (1986).
- [3] G.Meyer and N.M.Amer, Applied Physics Letter, **57**, 2089 (1990).
- [4] "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy (Methods and Applications)", R.Wiesendanger, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [5] D.W.Pohl, W.Denk, and M.Lanz, Applied Physics Letter, **44**, 651 (1984).
- [6] E.H.Synge, Philosophy Magazine, **6**, 365 (1928).
- [7] H.Heinzelmann and D.W.Pohl, Applied Physics A **49**, 89 (1994).
- [8] Y.Martin and H.K.Wickramasinghe, Applied Physics Letter, **50**, 1455 (1987).
- [9] D.Rugard, H.J Mamin, P.Guethner, Applied Physics Letter **55**, 2588 (1989).
- [10] D.Reigada, R.Prioli, H.Heinzelmann, T.Lacoste, T.Huser and H-J.Güntherodt, XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú, *bf*20, 436 (1996).
- [11] G.Meyer and N.M.Amer, Applied Physics Letter, **53**, 1045 (1988).
- [12] S.Ciraci, A.Baratoff and I.P.Batra, Physical Review B, **41**, 2763 (1990).
- [13] F.O.Goodman and N.Garcia, Physical Review B, **43**, 4728 (1991).

- [14] W.Zhong and D.Tománek, *Physical Review Letters*, **64**, 3054 (1990).
- [15] R.Overney and E.Meyer, *Material Research Society Bulletin, Maio*, pp.26 (1993).
- [16] D.Tománek, W.Zhong and H.Thomas, *Europhysics Letters*, **15**, 887 (1991).
- [17] B.Drake, C.B.Prater, A.L.Weisenhorn, S.A.C.Gould, T.R.Albrecht, C.F.Quate, D.S Cannell, H.G.Hansma and P.K.Hansma, *Science*, **243**, 1586 (1989).
- [18] J.A.Ruan and B.Bhushan, *Journal of Applied Physics*, **76**, 5022 (1994).
- [19] E.Meyer, H.Heinzelmann, H.Rudin and H.-J. Güntherodt, *Zeitschrift für Physik B*, **79**, 3 (1989).
- [20] G.Meyer and N.M.Amer, *Applied Physics Letters*, **56**, 2100 (1990).
- [21] J.P.Pethica, *Physical Review Letters*, **57**, 3235 (1986).
- [22] F.F.Abraham and I.P.Batra, *Surface Science*, **209**, L125 (1989).
- [23] A.L.Weisenhorn, P.K.Hansma, T.R.Albrecht and C.F.Quate, *Applied Physics Letter*, **54**, 2651 (1989).
- [24] F.J.Giessibl, *Science*, **267**, 68 (1995).
- [25] R.Lüthi, E.Meyer, M.Bammerlin, A.Baratoff, J.Lü, M.Guggisberg, Ch.Gerber, L.Howald and H-J.Güntherodt *Zeitschrift für Physik B*, **100**, 165 (1996).
- [26] M.Bammerlin, R.Lüthi, E.Meyer, A.Baratoff, J.Lü, M.Guggisberg, Ch.Gerber, L.Howald and H-J.Güntherodt, *Probe Microscopy*, **1**, 3 (1997).
- [27] E.Abbé *Archiv. Microscopische Anal.* **9**, 413 (1873).
- [28] "Principles of Optics", M.Born and E.Wolf, 6<sup>a</sup> edição, Cambridge University Press, 1987.
- [29] E.betzig, P.L.Finn and J.S.Weiner, *Applied Physics Letters*, **60**, 2484 (1992).

- [30] K.Karrai and R.D.Grober, Applied Physics Letters, **66**, 1842 (1995).
- [31] E.Betzig and J.Trautman, Science, **257**, 189 (1992).
- [32] T.Lacoste, T.Huser, R.Prioli and H.Heinzelmann, Ultramicroscopy, in press (1997).
- [33] T.Lacoste, T.Huser and H.Heinzelmann, Zeitschrift für Physik B, **104**, 183 (1997).
- [34] J.M.Vigoureux, F.Depasse and C.Girard, Applied Optics, **31**, 3036 (1992).
- [35] "Near Field Optics, theory, instrumentation and applications", M. Paesler and P.J.Moyer, Willey-Interscience publication, New York (1996).
- [36] H.-J.Butt, P.Siedle, K.Seifert, K.fendler, T.Seeger, E.Bamberg, A.L. Weisenhorn, K.Goldie and A.Engel, Journal of Microscopy, **169**, 75 (1992).
- [37] "Shock and Vibration Handbook", C.M.Harris e C.E.Crede, McGRAW-HILL, New York (1970).
- [38] J.E.Sader and L.White, Journal of Applied Physics, **74**, 1 (1993).
- [39] "Digital Image Processing", K.R.Castleman, Prentice Hall, New Jersey (1996).
- [40] J.D.Kiely and D. A. Bonnell, Journal of Vacuum Science and Technology B, **15**, 1483 (1997).
- [41] "Topometrix user's manual".
- [42] J.Robertson, Progress on Solid State Chemistry, **21**, 199 (1991).
- [43] R.Prioli, S.I.Zanette, A.O.Caride, D.F.Franceschini and F.L.Freire Jr., Journal of Vacuum Science and Technology A, **14**, 1 (1996).
- [44] F.L.Freire Jr., D.F.Franceschini and C.A.Achete, Nuclear Instrumental Methods B, **268** (1994).
- [45] C.A.J.Putman, M.Igarashi, and R.kaneko, Applied Physics Letters, **66**, 3221 (1995).



- [46] C.A.J.Putman, M.Igarashi, and R.kaneko, Japanese Journal of Applied Physics, **34**, L264 (1995).
- [47] D.F.Franceschini, F.L.freire Jr., C.A.Achete, and G.Mariotto, Diamond and Related materials (in press).
- [48] G.Mariotto, F.L.freire Jr. and C.A.Achete, Thin solid Films, **241**, 255 (1994).
- [49] F.L.freire Jr., C.A.Achete, R.S.Brusa,G.Mariotto, X.T.Teng and A.Zecca, Solid State Communications, **91**, 965(1994).
- [50] Y.Lifshitz, G.D.Lempert and E.Grossman, Physics Review Letters, **72**, 2753 (1994).
- [51] M.Bingelli and C.M.Mate, Applied Physics Letter, **65**, 415 (1994).
- [52] K.Jia,Y.Q.Li,T.E.Fischer and B.Gallois, Journal of Material Research, **10**, 1403 (1995).
- [53] C.M.Mate, Wear **168**, 17 (1993).
- [54] R.Prioli, S.I.Zanette, A.O.Caride, M.M.Lacerda and F.L.Freire Jr., submitted to Diamond and Relat.Mat.
- [55] M.M.Lacerda, D.F.Franceschini, F.L.Freire Jr., C.A.Achete and G.Mariotto, Journal of Vacuum Science and Technology A,**15**, 1970 (1997).
- [56] M.M.Lacerda, D.F.Franceschini, F.L.Freire Jr., C.A.Achete and G.Mariotto, Diamond and Related Materials, a ser publicado em (1998).
- [57] V.N.Koinkar and B.Bhushan, Journal of Applied Physics,**81**, 2472 (1997).
- [58] G.Baldacchini, M.Cremona, G.d’Auria, R.M.Montereali, M.Montecchi, S.Pelli, G.C.Righini, L.C.Scavarda do Carmo, Proceedings da SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference, Rio de Janeiro, Brasil, Vol.1, p.449.(1995).

- [59] R.M.Montereali, Material Science Forum, 711 (1997).
- [60] Leybold Univex 450-ESV6
- [61] J.Serra, "Image Analysis and Mathematical Morphology", Academic Press, London (1983).
- [62] Noesis, "A Tutorial on Image Processing", Noesis, Velizy, França (1991).
- [63] B. Hecht, PhD. Thesis, University of Basel, Basileia, Suíça, (1996).
- [64] Laser de  $Ar^+$  multilinha, Omnichrome.
- [65] Hamamatsu - H7502.

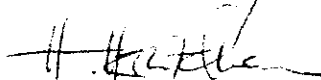
**“MEDIDAS EM ESCALA NANOMÉTRICA DE  
PROPRIEDADES MECÂNICAS E ÓTICAS”**

**Rodrigo Prioli Menezes**

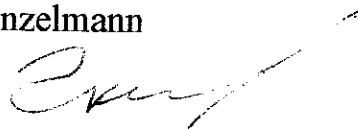
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Anibal Omar Caride - Presidente



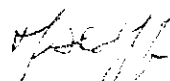
Harald Heinzelmann



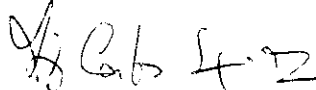
Galina Klimchitskaya



Aberto Passos Guimarães Filho



Marcio Portes de Albuquerque



Luis Carlos Sampaio Lima - Suplente

Rio de Janeiro, 14 de agosto de 1998