

TESE DE  
MESTRADO

ESTUDO DA DINÂMICA DO SISTEMA PONTA-SUPERFÍCIE NO MODO DE  
*TAPPING* EM UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA

**Valéria Batista Nunes**

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
RIO DE JANEIRO, ABRIL 2000

# Agradecimentos

- A minha orientadora Susana Zanette e ao professor Anibal Caride pela oportunidade de aprender muito com eles, pela troca de idéias e, acima de tudo, amizade conquistada.
- Ao amigo Rodrigo Prioli por toda a ajuda e paciência dadas e pelas boas discussões que sempre resultaram em boas idéias.
- Aos meus pais, Uriel Nunes Filho e Maria José Batista Nunes, e a minha irmã Valesca Batista Nunes por todo amor e confiança.
- A turma da *J.K*: Ana Paula C., Ana Paula P., Liseth, Jaime e Sérgio por serem os amigos maravilhosos que são e estarem sempre ao meu lado em qualquer momento.
- A Érica que sempre ajudou quando precisei e, principalmente, por ser uma grande amiga.
- Aos professores e colegas Alejandro Rivas, Marcos Maurício e Marco Cremona pela importante colaboração desenvolvida.
- As secretárias Miriam S. Coutinho da CFC e Rosângela do DCP pela assistência prestada.
- Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF e a Capes pelo suporte e apoio financeiro que me deram durante a elaboração deste trabalho.

# Resumo

Nesta tese, estudamos o modo de operação de contato intermitente de um microscópio de força atômica. As comparações de nossos dados experimentais com nossas simulações numéricas e com os dados reportados na literatura permitem chegar às seguintes conclusões: o movimento do *cantilever* é harmônico para *set points* maiores que 5% ( normalmente são usados *set points* de 50% em um microscópio de *AFM* ). A distância  $d_0$ , na qual aparece a instabilidade na curva de amplitude em função da distância ponteira-amostra ( $d$ ), depende fortemente da força de adesão. As descontinuidades no gráfico da fase em função de  $d$  aparecem nos mesmos valores que no caso da amplitude em função da distância  $d$ .

Para distâncias  $d > d_0$ , o microscópio trabalha no modo de não-contato. Para distâncias  $d < d_0$ , a ponteira penetra na amostra e, neste caso, o microscópio trabalha no modo de contato intermitente.

A descontinuidade que aparece nas curvas de aproximação à distância  $d_0$  é fortemente dependente do fator de qualidade  $Q$  e do valor do passo da variação da distância  $d$ . A inclinação da reta amplitude versus distância é igual a 1 para distâncias  $d > d_0$ . Este fato trivial nos permite calibrar a cerâmica piezelétrica que excita o *cantilever* usando apenas a calibração do *scanner*.

# Abstract

In this work the intermittent contact operation mode of an atomic force microscope is studied.

Comparing our experimental data with our numerical simulations and with the reported data of other authors we arrive to the following conclusions. The movement of the cantilever is harmonic for a set point greater than 5% ( in general the set points used in an AFM are about 50% ). There is an instability in the amplitude as a function of the distance  $d$  between the tip and the sample. This instability appears at a distance  $d_0$  which has a strong dependence on the adhesion force. The discontinuities identified in the plot of the phase as a function of  $d$  appear on the same values that as in the case of the amplitude as a function of  $d$ .

For distances  $d > d_0$  the operation of the microscope is in non contact mode. For distances  $d < d_0$  the tip penetrates the sample. In this region the operation is in intermittent contact mode.

The discontinuity that appears in the approach curves at the distance  $d_0$  is strongly dependent on the quality factor  $Q$  and on the value of the steps for varying  $d$ . The slope of the straight line amplitude versus distance is 1 for  $d > d_0$ . This trivial fact allows us to calibrate the piezoelectric ceramic that oscillates the cantilever using only the scanner's calibration.

# Índice

Agradecimentos . . . . .	i
Resumo . . . . .	ii
Abstract . . . . .	iii
Índice . . . . .	iv
Lista de figuras . . . . .	vi
<b>1 Microscopia de Força Atômica</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Curva de Força <i>versus</i> Distância . . . . .	3
1.3 Modos de Operação em <i>AFM</i> . . . . .	5
1.3.1 Modo de Contato . . . . .	5
1.3.2 Modo de Não-Contato . . . . .	7
1.3.3 Modo de Contato Intermitente ou <i>Tapping</i> . . . . .	11
<b>2 Curvas de Aproximação</b>	<b>12</b>
2.1 Introdução . . . . .	12
2.2 Curvas Experimentais de Amplitude <i>vs</i> Distância . . . . .	12
2.2.1 Curvas de Aproximação em <i>Tapping</i> . . . . .	17
<b>3 Métodos de Modulação em AFM - Soluções Algébricas</b>	<b>24</b>
3.1 Introdução . . . . .	24
3.2 Diferentes expressões para $f(z)$ . . . . .	26
3.2.1 A força de Lennard-Jones . . . . .	26

3.2.2	As forças elásticas . . . . .	30
3.3	A solução para pequenas amplitudes de oscilação . . . . .	31
3.4	Uma solução algébrica para $a(\Omega, z_0) < z_0$ e $\Omega \approx 1$ . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Método Numérico</b>	<b>42</b>
4.1	Introdução . . . . .	42
4.2	Resultados Numéricos . . . . .	44
4.3	Comentários . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>59</b>
<b>I</b>	<b>Apêndices</b>	<b>62</b>
<b>A</b>	<b>Programa em Maple</b>	<b>63</b>
<b>B</b>	<b>Programa em Fortran</b>	<b>65</b>

# Lista de Figuras

1.1	Curva de força <i>vs.</i> distância. . . . .	3
1.2	Esquema do circuito do modo de contato. . . . .	7
1.3	Esquema do modo de operação em não-contato. . . . .	8
1.4	Curva de amplitude <i>vs</i> frequência. . . . .	9
2.1	Ponteira de silício. . . . .	13
2.2	Sistema de detecção utilizado na experiência. . . . .	14
2.3	Imagem topográfica da superfície do filme de carbono. . . . .	15
2.4	Curva de amplitude <i>vs.</i> distância. . . . .	16
2.5	Curvas de aproximação para diferentes valores da amplitude de excitação $a_0$ , com $Q = 420$ . . . . .	18
2.6	Curvas de aproximação para diferentes valores da amplitude de excitação $a_0$ , com $Q = 666$ . . . . .	19
2.7	Curvas de aproximação para diferentes valores da frequência de excitação. .	21
2.8	Curvas de aproximação para diferentes valores da frequência de excitação. .	22
3.1	<i>Cantilever</i> no modo de modulação. . . . .	25
3.2	Parâmetros que definem a forma da ponta. . . . .	27
3.3	Gráfico das forças entre ponteira e superfície: extremidade da ponteira(vermelho), corpo da ponteira(azul), força total(preto). . . . .	28
3.4	Diferença em nN entre a força ponteira-superfície calculada e a expressão $f(z)$ dada pela equação (3.3). . . . .	29

3.5	Erro relativo das fórmulas que modelam a força para a interação de $LJ$ . . . . .	30
3.6	Comparação entre a força de Lennard-Jones e a força elástica. . . . .	31
3.7	Variação da amplitude de oscilação em função de $z_0$ e $\Omega$ . . . . .	33
3.8	Variação da amplitude de oscilação em função de $z_0$ para vários valores de $\Omega$ . . . . .	34
3.9	Amplitude de oscilação em função de $\Omega$ para três aproximações da ponteira, com <i>set point</i> de 50%. . . . .	35
3.10	Variação da fase em função de $z_0$ para $\Omega = 0.9, 0.95, 1, 1.05, 1.1$ . . . . .	36
3.11	Variação da amplitude com a frequência reduzida para a máxima amplitude de oscilação. . . . .	38
3.12	Gráfico da solução da equação $a(\Omega, z_0) = Ql$ . . . . .	39
3.13	Amplitude de oscilação em função de $z_0$ . . . . .	40
3.14	Variação da fase no modelo de grandes amplitudes para $a = 10 \text{ nm}$ . . . . .	41
4.1	Curva de aproximação obtida considerando apenas o potencial de Lennard-Jones. . . . .	44
4.2	Curva de aproximação obtida considerando a força elástica com $K = 10^{10} \text{ Pa}$ e $\chi = 0$ . . . . .	45
4.3	Curva de variação de fase com $K = 10^{10} \text{ Pa}$ e $\chi = 0$ . . . . .	46
4.4	Curva de aproximação com $K = 3 \times 10^{10} \text{ Pa}$ e $\chi = 0.2 \text{ N/m}$ . . . . .	47
4.5	Curva da variação da fase com $K = 3 \times 10^{10} \text{ Pa}$ e $\chi = 0.2 \text{ N/m}$ . . . . .	48
4.6	Curvas de aproximação com $K = 3 \times 10^{10} \text{ Pa}$ e $\chi = 0.8 \text{ N/m}$ . . . . .	49
4.7	Curva de aproximação com passo de $0.4 \text{ nm}$ . . . . .	50
4.8	Curva de força <i>vs</i> distância com passo de $0.4 \text{ nm}$ . . . . .	51
4.9	Curva de amplitude com passo de $0.41 \text{ nm}$ . . . . .	51
4.10	Curva de força <i>vs</i> . distância com passo de $0.41 \text{ nm}$ . . . . .	52
4.11	Espaço de fase para diferentes valores de $z$ . . . . .	53
4.12	Curva de amplitude <i>vs</i> frequência. . . . .	54
4.13	Curva de amplitude <i>vs</i> frequência com $10^{10} \leq K \leq 10^{11} \text{ Pa}$ . . . . .	55

4.14	Curva de aproximação para $Q = 555$ , $h = 111$ e $\chi = 0.2N/m$ . . . . .	56
4.15	Curva de aproximação para $Q = 555.1$ , $h = 111$ e $\chi = 0.2N/m$ . . . . .	56
4.16	Curva de aproximação para $Q = 555,1$ , $h = 113$ e $\chi = 0.2N/m$ . . . . .	57
4.17	Curva de aproximação para $Q = 555,2$ , $h = 113$ , $\chi = 0.2N/m$ . . . . .	57
4.18	Curva de aproximação para $Q = 555,2$ , $h = 113$ , $\chi = 0.8N/m$ . . . . .	58
4.19	Curva de aproximação para $Q = 555,2$ , $h = 113$ , $\chi = 1.3N/m$ . . . . .	58

# Capítulo 1

## Microscopia de Força Atômica

### 1.1 Introdução

Existem várias técnicas [1] para observar detalhes ampliados de superfícies como, por exemplo, com lentes, usando um microscópio ótico inventado no século XVIII. Os instrumentos óticos têm a limitação do comprimento de onda da luz visível e, portanto, podem resolver objetos só até aproximadamente  $0.2 \mu\text{m}$ .

Neste século foram inventadas novas formas para visualização de superfícies utilizando feixes de íons ou de elétrons. É possível obter imagens com resolução de  $10^{-10}\text{m}$  utilizando um microscópio eletrônico de varredura que pode ser de reflexão (*SEM*) ou de transmissão (*TEM*). As desvantagens destes equipamentos é que só trabalham em vácuo e provocam efeitos destrutivos na amostra devido aos feixes de elétrons utilizados.

O microscópio de força atômica (*AFM*), também chamado de microscópio de força por varredura (*SFM*), foi inventado por Binnig et al [2] em 1986, a partir da modificação de um microscópio de tunelamento (*STM*) [3]. O *AFM* consiste de uma ponteira, com raio de algumas dezenas de nanômetros, montada sobre um apoio que chamamos *cantilever*, uma cerâmica piezelétrica que move a amostra e faz a varredura, um circuito de realimentação que controla a separação entre ponteira e amostra e um computador com *software* apropriado para posicionar a ponteira, armazenar os dados e gerar as imagens.

A grande vantagem do *AFM* sobre o *STM* é que com ele podemos estudar não somente materiais condutores mas, também, todo o tipo de material isolante, já que ele não utiliza corrente de tunelamento para reconhecer a superfície.

As forças de interação entre a amostra e a ponteira causam uma deflexão do *cantilever* de acordo com a lei de Hooke,

$$F = -k \cdot \Delta z \quad (1.1)$$

onde  $\Delta z$  é a deflexão do *cantilever* e  $k$  a constante elástica da mola representativa do braço de apoio.

Com o *AFM* é possível obter imagens da superfície de uma amostra também com uma resolução de até  $10^{-10}$ m. Essa forma de microscopia permite a análise da amostra em ar, líquido ou vácuo sem causar maior ou nenhum dano à mesma e é a única com a qual são obtidas imagens tridimensionais.

Da equação (1.1) vê-se que as características do *cantilever* são muito importantes para as medidas de forças, já que, para obter alta sensibilidade é desejável ter uma grande deflexão. Então a constante de mola que representa o *cantilever* deve ser tão pequena quanto possível. Por outro lado, uma alta frequência de ressonância  $\omega_0$  do *cantilever* é necessária para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas externas durante a varredura pois, a transmissão de vibrações externas de frequência  $\omega$  é feita através do fator  $(\frac{\omega}{\omega_0})^2$ .

Como a frequência de ressonância do *cantilever* é dada por

$$\omega_0 = \left(\frac{k}{m_{ef}}\right)^{1/2} \quad (1.2)$$

sendo  $m_{ef}$  a massa efetiva do *cantilever*, fica claro que um alto valor de  $\omega_0$  para um pequeno valor de  $k$  é possível somente para uma massa muito pequena. Então, as dimensões geométricas do *cantilever* devem ser tão pequenas quanto possível.

## 1.2 Curva de Força *versus* Distância

Na figura 1.1 mostra-se a curva de força em função da distância quando se considera a interação do potencial de Lennard-Jones entre ponta e amostra [4].

A grandes distâncias (região 1) entre ponta e amostra nenhuma força de interação é sentida. Quando a ponteira se aproxima da amostra (região 2), ela primeiro é atraída na direção da superfície devido a uma variedade de forças atrativas de longo alcance, principalmente as forças de van der Waals, que provocam uma interação de dipolos entre as moléculas da ponteira e da superfície da amostra. Aproximando mais a ponteira, os orbitais eletrônicos dos átomos da ponta e da amostra começam a se repelir (região 3). Com a diminuição da distância, as forças repulsivas neutralizam as atrativas e acabam se tornando dominantes (região 4).

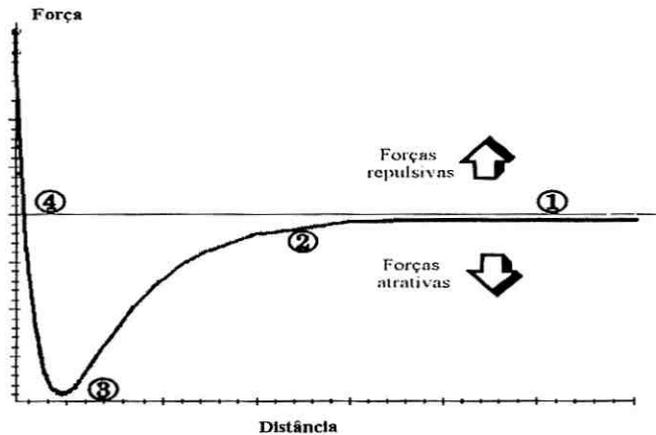


Figura 1.1: Curva de força *vs.* distância.

O *AFM* permite medir uma variedade de forças, tais como, forças repulsivas de curta distância, forças de van der Waals, forças eletrostáticas e magnéticas, forças de capilaridade, forças de adesão e forças de atrito. Até o advento dos microscópios de força atômica, isto não era possível. Note-se que, em todo o tipo de microscopia até então existente, as medidas realizadas eram de energia e não de forças, devido a que na Hamiltoniana dos

sistemas os termos representativos são os potenciais de interação.

Esta tese começou com o objetivo de fazer um estudo com uma outra modificação do microscópio de *AFM* que chama-se o microscópio de força elétrica (*EFM*) [5], [6], [7]. A idéia era investigar materiais ferroelétricos com o intuito de se observar os domínios e as paredes dos domínios ferroelétricos de tais materias [8], sendo que, para este fim foi desenvolvido um circuito de medida, externo ao microscópio, que além de permitir a realização de tal projeto tornaria possível uma melhor aquisição de imagem. Porém, com o decorrer do tempo, surgiu a necessidade de compreender melhor a interação existente entre ponteira e superfície no modo dinâmico de aquisição de imagens e foi assim que a idéia original foi substituída pelo estudo desenvolvido neste trabalho.

O uso do *AFM* nos permitiu desenvolver um estudo sobre tamanho de grãos em filmes finos de fluoreto de lítio [9], [10], uma análise teórica e experimental da curva de força por distância utilizando uma ponta piramidal em não-contato [11] e uma análise morfológica em filmes finos de titanato de bismuto [12].

As forças de van der Waals são predominantes entre dois corpos eletricamente neutros e não magnéticos que se encontram separados por uma distância entre um e algumas dezenas de nanômetros. Em geral, as forças de van der Waals são atrativas e crescem rapidamente quando as moléculas ou átomos se aproximam. A relação força-distância é normalmente descrita por

$$F_{vdW} \propto -\frac{1}{r^7} \quad (1.3)$$

onde  $r$  é a separação entre as partículas que interagem.

Na maioria das vezes as forças de van der Walls que agem entre ponta e superfície são calculadas modelando o sistema como uma ponta esférica de raio  $R$  sobre uma superfície plana. Para este sistema,

$$F_{vdW} = -\frac{2HR^3}{3z_0^2(z_0 + 2R)^2} \quad (1.4)$$

onde  $H$  é a constante de Hamaker que depende do material e  $z_0$  é a distância de separação entre ponta e superfície. Quando  $z_0 \ll R$ , a equação (1.4) reduz-se a

$$F_{vdW} \approx -\frac{HR}{6z_0^2}. \quad (1.5)$$

Novas técnicas na construção das ponteiros têm reduzido o radio da ponta de forma que se faz necessário levar em conta a contribuição do corpo da ponteira à força ponteira-superfície [13], [14].

## 1.3 Modos de Operação em *AFM*

Os modos de operação para obter de uma imagem com um *AFM* podem ser classificados como de contato, de não contato e *tapping* dependendo do regime de forças existentes entre ponteira e amostra de acordo com a distância entre elas e também de se o *cantilever* está ou não sendo modulado. O modo de operação a ser utilizado vai depender do tipo da amostra a ser analisada e da informação que se deseja adquirir dela.

### 1.3.1 Modo de Contato

Neste modo de operação a ponteira está em contato direto com a amostra. O *cantilever* utilizado é de baixa constante de elasticidade e as forças de interação são repulsivas, medindo-se diretamente a deflexão do *cantilever* causada por estas forças enquanto ele é varrido sobre a amostra. Há duas formas de trabalhar neste modo: força constante e força variável.

A condição de força constante é obtida mantendo a deflexão do *cantilever* constante por meio de um circuito de realimentação. As deflexões do *cantilever* são detectadas por um fotodetector, usando um feixe de luz incidente na extremidade do *cantilever* onde se encontra a ponteira. A luz do laser é refletida e bate no fotodetector, em geral, de quatro segmentos. A diferença de intensidade de luz entre a parte superior do fotodetector ( $A+B$ ) e a parte inferior ( $C+D$ ) é proporcional a deflexão normal do *cantilever*, enquanto

que a diferença de intensidade de luz entre o lado esquerdo ( $A + C$ ) e direito ( $B + D$ ) é proporcional à torção do *cantilever*. O sinal que sai do detetor é amplificado e comparado a um sinal de referência. A diferença entre os sinais, depois de ser convertida de analógica para digital por um conversor A/D, é utilizada pelo sistema de realimentação para ajustar a distância entre ponteira e amostra de forma tal que a força se mantenha constante. A voltagem aplicada a uma cerâmica piezelétrica que se encontra embaixo da amostra para manter a distância ponta-amostra constante é utilizada como dado na direção  $z$  para a obtenção de uma imagem topográfica da amostra.

Operado em força variável (ou altura constante), o circuito de realimentação é desligado ou é utilizada uma varredura muito rápida, não dando tempo a que o circuito de realimentação ajuste a distância ponta-amostra. Neste caso, o sinal de saída direto do detetor é utilizado para aquisição de dados. Este modo é mais utilizado para fazer imagens de áreas muito pequenas nas quais a amostra é muito lisa, como é o caso da obtenção de imagens de resolução atômica.

A técnica de contato é uma forma simples de obter imagens de superfícies. Um dos problemas mais comuns em contato trabalhando-se em condições ambientes é que a superfície é recoberta por uma camada de contaminação formada de vapor d'água condensado e outros resíduos. Então, quando a ponta toca esta camada, a ação das forças de capilaridade formam um menisco entre a ponta e a camada de contaminação que acaba puxando o *cantilever*. Estas forças aumentam a força total sobre a amostra e quando combinadas com forças laterais provocadas pelo arraste da ponta podem causar danos à superfície e distorcer as informações necessárias à aquisição de imagens. A figura 1.2 mostra o esquema do circuito utilizado no modo de contato.

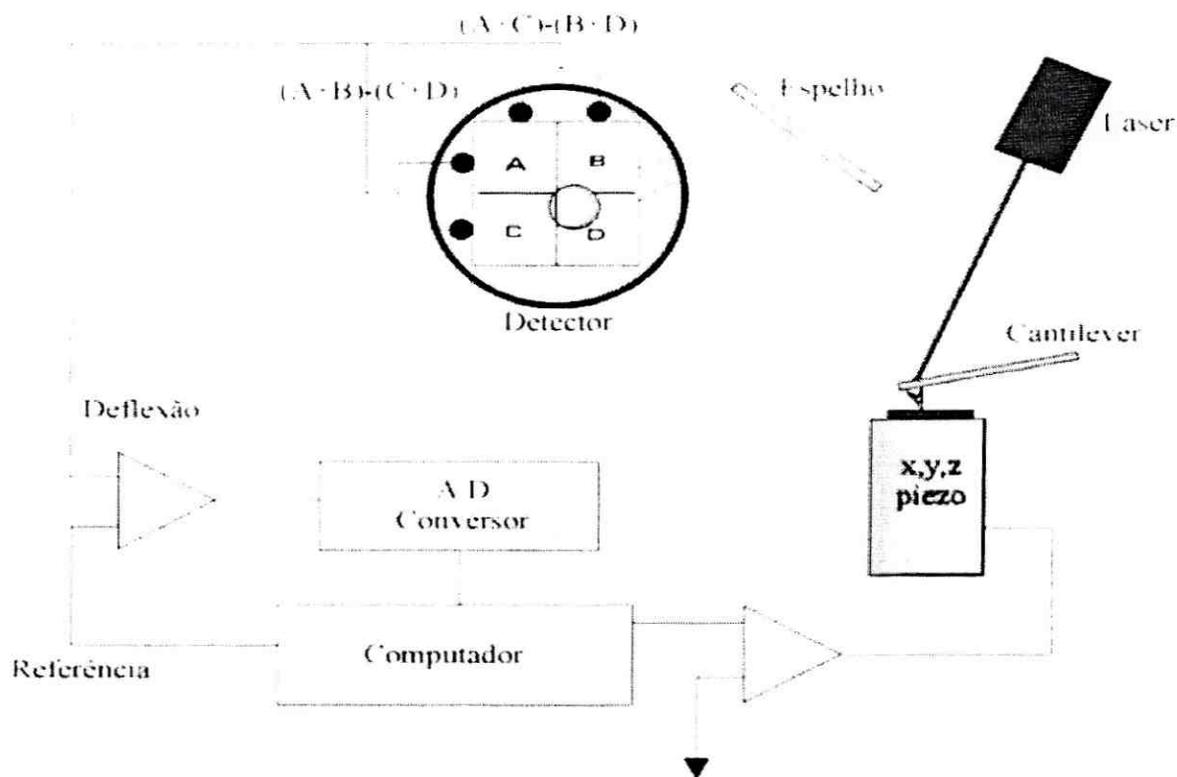


Figura 1.2: Esquema do circuito do modo de contato.

### 1.3.2 Modo de Não-Contato

Quando existe uma separação entre ponteira e superfície podem ser detectadas somente forças de interação de longo alcance como forças de van der Waals, forças eletrostáticas e forças magnéticas. Devido a que a grandeza das forças de longo alcance, a relativamente grandes distâncias de separação entre ponteira e amostra, em torno de 10 *nm* a 100 *nm*, é menor do que a grandeza das forças interatômicas de curto alcance, o método de detecção de forças de interação em não-contato é diferente daquele do modo de contato.

No modo de não-contato o *cantilever* é forçado a oscilar por meio da aplicação de uma voltagem senoidal sobre uma cerâmica piezelétrica que se coloca na extremidade não livre dele. Então, o *cantilever* é posto em ressonância, ou seja, obtêm a sua maior amplitude de vibração quando a frequência da voltagem aplicada fica próxima à sua frequência natural. Na figura 1.3 é apresentado um esquema do circuito do modo de não-contato.

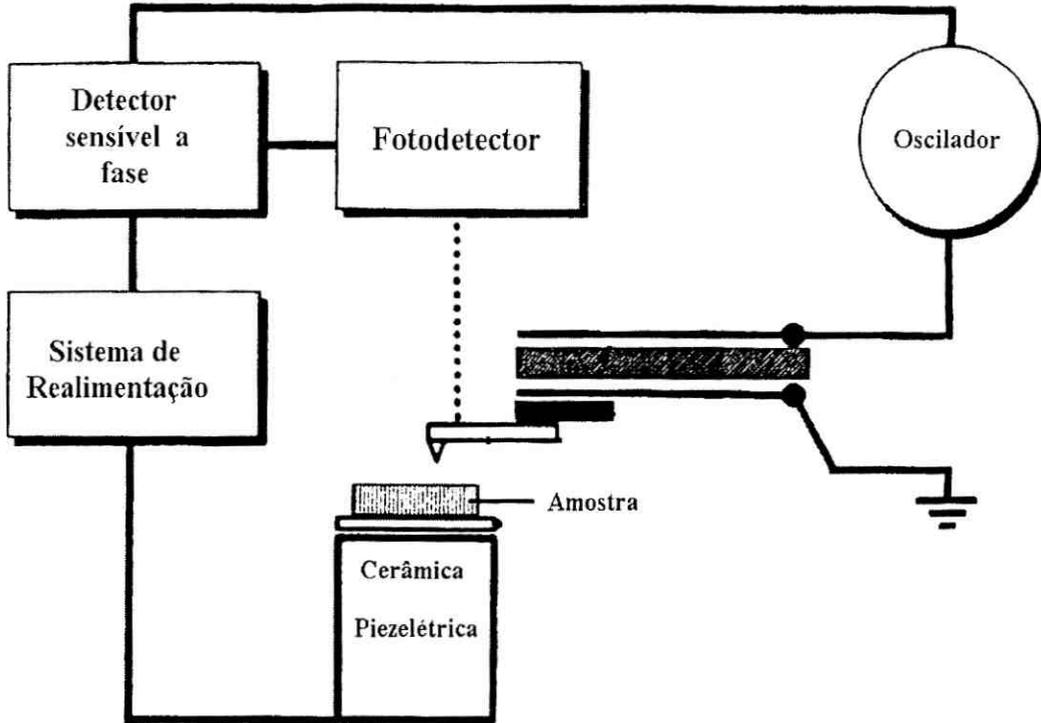


Figura 1.3: Esquema do modo de operação em não-contato.

Um aspecto muito importante no modo de não contato é que a amplitude e a fase de oscilação são sensíveis ao gradiente de força. Então, para realizar a medida, se detectam gradientes de forças em vez das forças de interação. A presença de um gradiente de força  $f' = \frac{df}{dz}$  resulta para pequenas amplitudes de oscilação, na modificação da constante elástica efetiva do *cantilever*, de acordo com

$$k_{ef} = k - f' \quad (1.6)$$

sendo  $k$  a constante elástica do *cantilever* na ausência de interação. Uma interação entre ponteira e superfície com gradiente  $f' > 0$  suavizará a constante de mola efetiva ( $k_{ef} < k$ ); uma interação com gradiente  $f' < 0$  endurecerá a constante efetiva ( $k_{ef} > k$ ). A mudança na constante de elasticidade causa um deslocamento da frequência de ressonância  $\omega$  do *cantilever* de acordo com

$$\omega = \left(\frac{k_{ef}}{m}\right)^{1/2} = \left[\frac{(k - f')}{m}\right]^{1/2} = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \cdot \left(1 - \frac{f'}{k}\right)^{1/2} \quad (1.7)$$

ou

$$\omega = \omega_0(1 - f'/k)^{1/2}, \quad (1.8)$$

onde  $m$  é a massa efetiva do *cantilever* e  $\omega_0$  a frequência de ressonância na ausência de gradiente de força.

Uma força atrativa com um gradiente de força  $f' > 0$  levará a uma diminuição da frequência de ressonância ( $\omega < \omega_0$ ) e uma interação de forças com  $f' < 0$  terá como resultado um aumento na frequência ( $\omega > \omega_0$ ).

Na detecção de gradiente de força o *cantilever* oscila a uma frequência  $\omega'_0$  próxima a sua frequência de ressonância  $\omega_0$ . O deslocamento da frequência de ressonância devido a variações no gradiente de força entre ponteira e amostra resultará em aumento ou diminuição da amplitude de vibração a  $\omega_D$  como mostra a figura 1.4 da curva de amplitude em função da frequência.

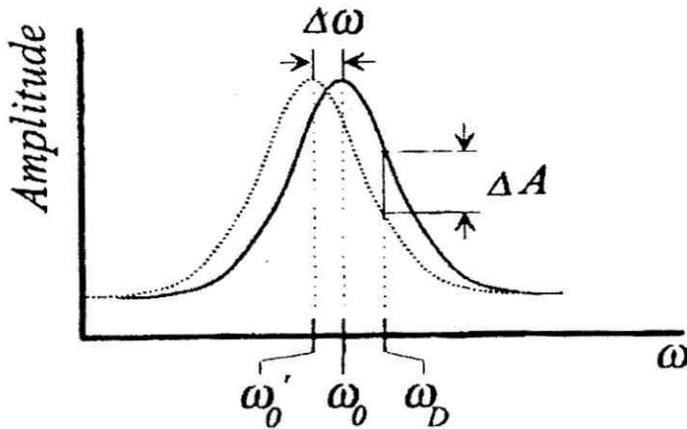


Figura 1.4: Curva de amplitude *vs* frequência.

A variação da amplitude é detectada pelo fotodetector e medida por um detector sensível a fase como mostrado na figura 1.3. Obtêm-se uma imagem a gradiente de

força constante controlando a distância entre ponteira e amostra através de uma cerâmica piezelétrica e um circuito de realimentação, cujo objetivo é manter a variação da amplitude ou o deslocamento da fase a valores constantes.

Com a finalidade de obter o máximo de sensibilidade na medida do gradiente de força, a frequência  $\omega'$  é escolhida no ponto da curva de ressonância de maior inclinação [15]. Isso ocorre a

$$\omega' \approx \omega_0(1 \pm \sqrt{8}Q) \quad (1.9)$$

onde  $Q$  é o fator de qualidade do *cantilever* definido como

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega(1/\sqrt{2})}, \quad (1.10)$$

onde  $\Delta\omega(1/\sqrt{2})$  é a largura da curva de ressonância a  $A_0/\sqrt{2}$ , sendo  $A_0$  a amplitude de ressonância.

Neste modo são detectadas forças atrativas de van der Waals atuando entre ponta e amostra e as imagens de topografia da superfície são obtidas varrendo a ponta sobre a amostra. O modo de não-contato geralmente oferece uma resolução mais baixa do que em contato. Na prática, a ponta é freqüentemente puxada na direção da amostra devido à camada de contaminação, podendo gerar uma aquisição de dados errada e danos à amostra, similares àqueles causados em contato.

### 1.3.3 Modo de Contato Intermitente ou *Tapping*

Este modo de operação foi desenvolvido para obter uma alta resolução de imagens sem forças de atrito na amostra. Como em não-contato, o *cantilever* oscila próximo a sua frequência de ressonância. A ponteira é aproximada da superfície até que comece a tocar periodicamente a amostra. A interação leva a uma variação na amplitude ou na fase de oscilação. Essas grandezas podem ser mantidas constantes por meio do sistema de realimentação que ajusta a separação entre ponta e superfície. A variação na amplitude, ou na fase, de vibração é utilizada para obter a imagem da superfície.

Ao contrário dos modos de contato e não-contato, em contato intermitente a ponteira entra na camada de contaminação, mas possui energia suficiente para vencer as forças de adesão e, então, oscilar penetrando e saindo da camada sem causar danos à amostra e sem correr o risco de obter uma imagem da própria camada ao invés da imagem da amostra. O *tapping* é recomendável para amostras que são deformadas ou danificadas facilmente como é o caso de amostras biológicas.

Modelando o sistema ponteira-*cantilever* como um oscilador forçado trabalhando a baixas e altas amplitudes de oscilação e realizando as medidas experimentais correspondentes, fizemos o estudo das curvas de amplitude e de fase em função da aproximação da ponteira para tentar compreender melhor a dinâmica do sistema.

O objetivo do estudo deste sistema dinâmico é responder a perguntas tais como: quais os melhores valores da amplitude e frequência de excitação a serem utilizados para a aquisição de dados; a que distância entre ponta e superfície o regime de forças é atrativo ou repulsivo; quais os pontos de instabilidade do sistema e qual o melhor valor do *set point* para realizar a aproximação da ponteira, com a finalidade de obter uma melhor resolução da imagem e otimizar o contraste.

# Capítulo 2

## Curvas de Aproximação

### 2.1 Introdução

Para estudar o comportamento dinâmico do sistema *cantilever*-superfície em *tapping* foram feitas curvas de amplitude *versus* distância. Estas curvas refletem a interação entre ponteira e superfície e são uma medida direta da amplitude média de oscilação do *cantilever* em função da distância relativa entre ponteira e amostra.

Este capítulo está reservado a mostrar, juntamente com os procedimentos experimentais realizados nas medidas, as curvas de aproximação obtidas experimentalmente em dois conjuntos de medidas onde, na primeira série, as curvas foram feitas variando a amplitude de excitação e, na segunda série, variando a frequência de excitação.

### 2.2 Curvas Experimentais de Amplitude *vs* Distância

#### Procedimento Experimental

As curvas de amplitude *versus* distância foram obtidas no microscópio de força atômica, Nanoscope III, do laboratório de Microscopia de Força Atômica da Pontifícia Universidade Católica (PUC/Rio). As medidas foram feitas a temperatura ambiente, variando entre 25 e 30°C, e a aproximadamente 40% de umidade relativa do ar.

Para a experiência foram utilizados *cantilevers* retangulares comerciais com ponteira de silício (*Si*) como mostra a figura 2.1. As dimensões deles são  $t=3.5 \mu\text{m}$ ,  $w=24 \mu\text{m}$ ,  $l=116 \mu\text{m}$  e  $h=10 \mu\text{m}$ , sendo,  $t$ ,  $w$ ,  $l$ , e  $h$  a espessura, largura, comprimento e altura respectivamente.

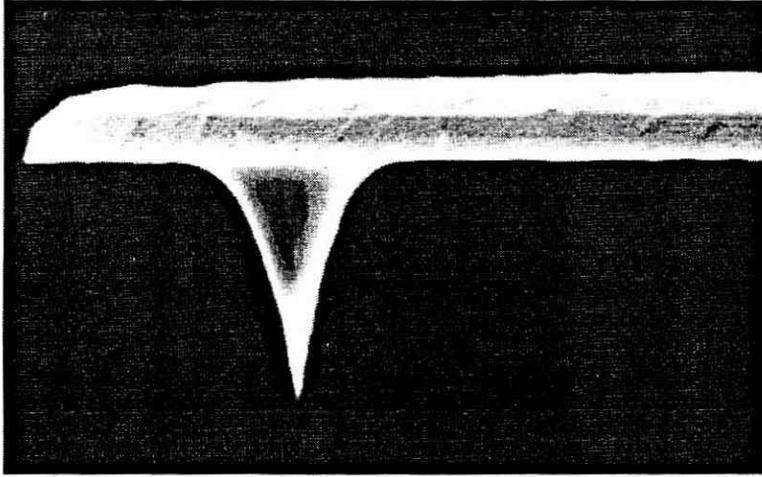


Figura 2.1: Ponteira de silício.

O valor da constante elástica de um *cantilever* pode ser medida em função da sua dimensão geométrica ou da sua frequência de ressonância [16]. Nestas experiências, obteve-se o cálculo de  $k$  em função das suas dimensões geométricas

$$k(t) = \frac{Ewt^3}{2l^3}, \quad (2.1)$$

onde  $E=1,79 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$  é valor do módulo de Young para o *Si*. Os valores da constante elástica dos *cantilevers* utilizados variaram entre  $60$  e  $70 \text{ N/m}$ , valores comparáveis aos fornecidos pelos fabricantes.

Nas experiências, os *cantilevers* foram forçados a oscilar por meio de uma cerâmica piezométrica, colada na extremidade oposta àquela onde se encontra a ponteira, com uma determinada amplitude de excitação. Utilizando um oscilador de varredura como fonte de excitação e um detector sensível a fase para medir a amplitude, como mostra o circuito

da figura 2.2, é obtida a curva de amplitude em função da frequência.

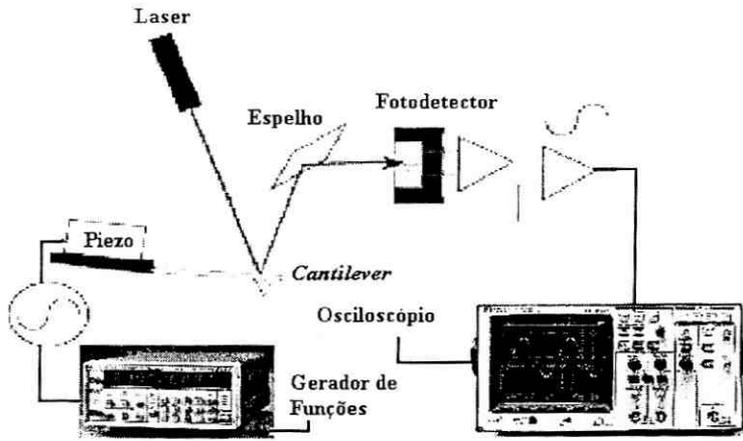


Figura 2.2: Sistema de detecção utilizado na experiência.

A partir da curva de amplitude *versus* frequência, escolheu-se uma frequência de oscilação para o *cantilever*, igual à frequência de ressonância ou próxima dela. A seguir, foi feita uma aproximação da ponteira a 90% da amplitude de vibração livre do *cantilever* e foram obtidas imagens de topografia da superfície de um filme de carbono depositado sobre *Si* (100), como mostra a figura 2.3, com a finalidade de verificar se o microscópio estava funcionando corretamente e se a ponta estava apta a ser utilizada, ou seja, se não tinha sido danificada devido ao manuseio ao colocá-la no seu suporte.

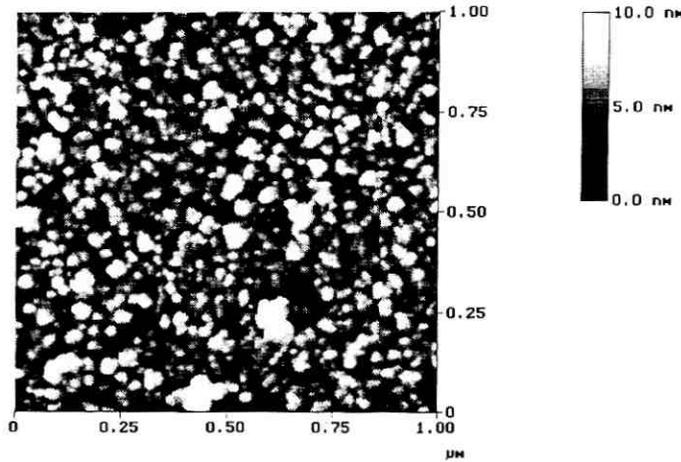


Figura 2.3: Imagem topográfica da superfície do filme de carbono.

Foram obtidas curvas de aproximação, tanto de ida quanto de volta, aproximando e afastando a amostra da ponta por meio da cerâmica piezelétrica, que é estendida e contraída, respectivamente, na direção do eixo  $z$ , aplicando-lhe uma voltagem. A velocidade com que a ponta se aproximava e afastava da amostra foi de  $100 \text{ nm/s}$  e, em cada ponto da curva, a interação entre ponta e superfície foi medida durante  $2 \text{ ms}$ . Todos os pontos da curva foram gravados em um arquivo de dados no computador do microscópio e graficados com o programa *Origin 5.0*. O eixo das coordenadas representa a distância média entre ponta e superfície, em nanômetros, e o eixo das abscissas a amplitude de vibração do *cantilever*, em nanômetros.

Foram feitas curvas no modo de *tapping*. Para cada forma de medida foram realizadas várias séries de curvas, primeiro variando a amplitude de excitação do piezelétrico e depois variando a frequência de excitação, como será mostrado abaixo.

A figura 2.4 mostra a curva de amplitude *versus* distância. As setas apontando para a esquerda indicam o movimento de aproximação e as setas apontando para a direita o movimento de retração. As posições (1) e (6) caracterizam a situação em que o *cantilever* está oscilando livremente longe da superfície em um regime de forças desprezíveis. Nas posições (2) e (5) as forças de interação modificam as condições de ressonância do *cantilever* que

sofre, então, variações no valor da amplitude. Nas posições (3) e (4) o *cantilever* está suficientemente próximo à superfície de tal modo que a ponta é impedida de vibrar ficando presa.

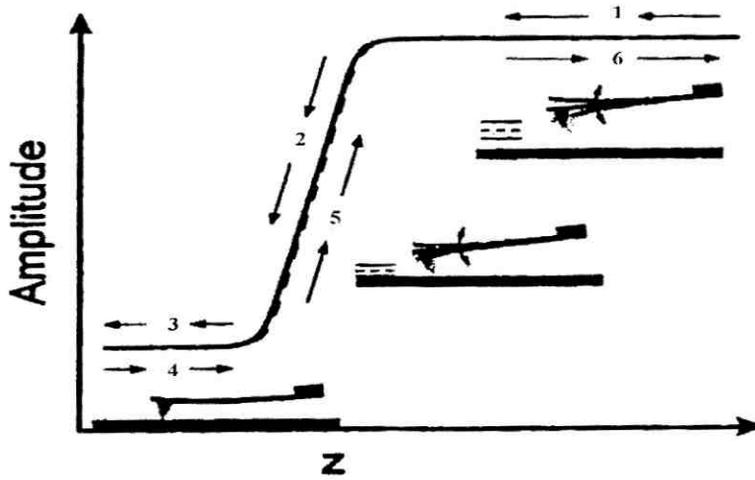


Figura 2.4: Curva de amplitude *vs.* distância.

### 2.2.1 Curvas de Aproximação em *Tapping*

As curvas mostradas na figura 2.5 foram obtidas variando a amplitude de excitação  $a_0$  do *cantilever*, que tinha um fator de qualidade  $Q = 420$ , uma constante elástica  $k \approx 67 \text{ N/m}$  e uma frequência de ressonância  $f_0 = 243,098 \text{ kHz}$ . Observa-se que diminuindo a voltagem de excitação de  $300 \text{ mV}$  para  $25 \text{ mV}$  há uma diminuição da amplitude de oscilação do *cantilever*. Na curva onde  $a_0$  corresponde a  $300 \text{ mV}$ , a ponta começa a interagir a uma distância de aproximadamente  $45 \text{ nm}$  enquanto a um  $a_0$  equivalente a  $25 \text{ mV}$  a ponta começa a interagir a  $z \cong 8 \text{ nm}$ .

Em todas as curvas é possível ver histerese, ou seja, a curva de volta não percorre o mesmo caminho que a curva de ida. Nas curvas com amplitude  $a_0$  semelhante aos valores  $200 \text{ mV}$ ,  $100 \text{ mV}$  e  $50 \text{ mV}$  observa-se ainda um pulso no final das curvas de volta. Esse pulso indica que nas curvas de ida o *cantilever* aumentou a sua amplitude em relação a amplitude de vibração livre e nas curvas de volta a amplitude de oscilação aumenta até um valor máximo onde acontece um pulso e depois decai para a sua amplitude livre de vibração.

Nas curvas mostradas na figura 2.6 o *cantilever* utilizado tinha um  $Q = 666.0$  e  $k = 67 \text{ N/m}$ . O *cantilever* foi excitado a uma frequência  $f = 257,858 \text{ kHz}$ , próxima a sua frequência de ressonância  $f_0 = 257,948 \text{ kHz}$ . Apresentam-se curvas com diferentes valores da amplitude  $a_0$ . Nas curvas para  $a_0 = 18 \text{ nm}$  se observa que quase toda a variação na amplitude ocorre a uma distância da superfície de aproximadamente  $10 \text{ nm}$ . Nas curvas para  $a_0 = 60 \text{ nm}$  e  $a_0 = 75 \text{ nm}$  é possível perceber pequenas descontinuidades tanto na ida quanto na volta, fenômeno observado também nas curvas para  $a_0 = 18 \text{ nm}$ . A diferença com as anteriores é que as descontinuidades aparecem em lugares das curvas bem distintos para a ida do que para a volta e, também observado por outros trabalhos [17], [18].

Percebe-se, principalmente nas curvas para  $a_0 = 75 \text{ nm}$  e  $a_0 = 60 \text{ nm}$  um comportamento bastante linear entre a amplitude de vibração do *cantilever* e a distância  $z$ , entre ponteira e amostra.

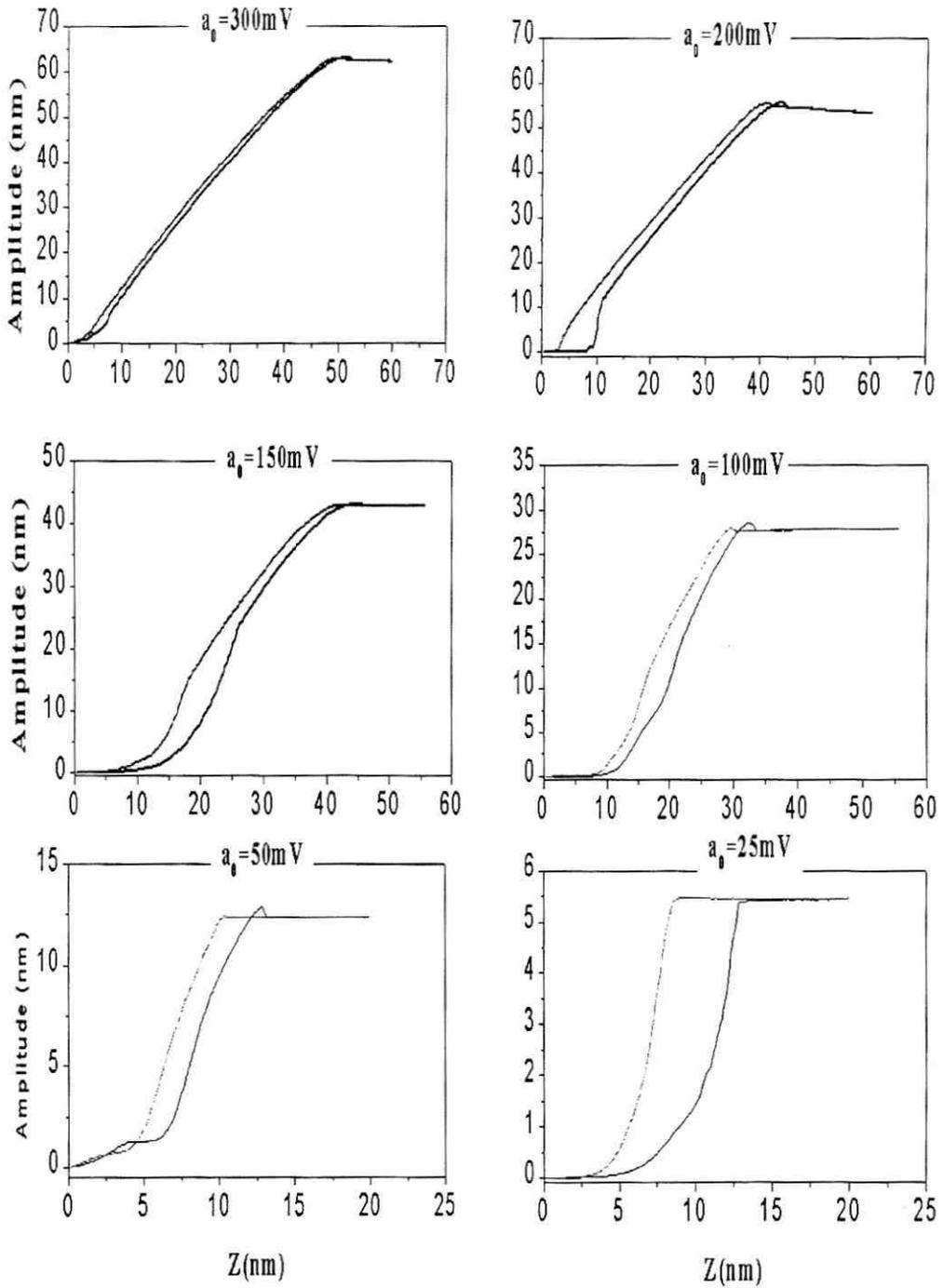


Figura 2.5: Curvas de aproximação para diferentes valores da amplitude de excitação  $a_0$ , com  $Q = 420$ .

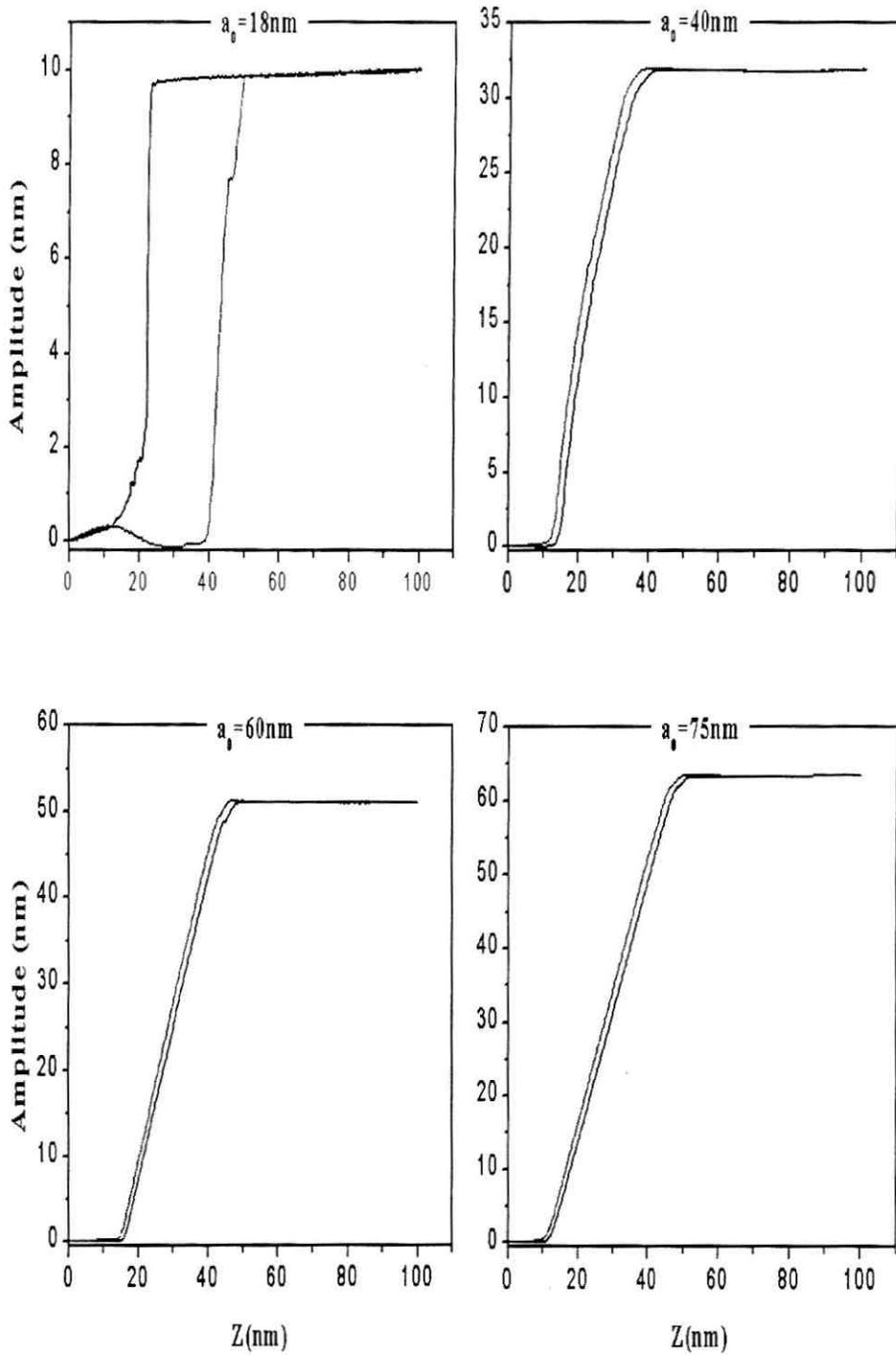


Figura 2.6: Curvas de aproximação para diferentes valores da amplitude de excitação  $a_0$ , com  $Q = 666$ .

No grupo de medidas mostrado na figura 2.7, as curvas de amplitude foram obtidas a  $a_0$  correspondente a 188 mV ou, o equivalente,  $a_0 = 76,5 \text{ nm}$ , com *cantilevers* de  $Q = 555,1$  e  $k = 67 \text{ N/m}$ .

Na seqüência, a freqüência de excitação tomou valores maiores e menores do que a freqüência de ressonância  $f_0 = 232,595 \text{ kHz}$ , como mostra-se nas curvas da figura 2.7.

Observa-se o surgimento de descontinuidades para diferentes valores de  $z$ , nas curvas de ida e de volta com o *cantilever* oscilando a sua freqüência de ressonância. Para a freqüência  $f = 232,711 \text{ kHz}$ , na curva de ida aparece a descontinuidade e, na de volta, o pulo onde a amplitude toma valores acima da amplitude de vibração livre, não tornando a aparecer as descontinuidades e/ou pulos para amplitudes com valores acima desta freqüência. Para valores abaixo da freqüência de ressonância, as descontinuidades aparecem a  $f = 232,548 \text{ kHz}$  e  $232,502 \text{ kHz}$  e há pequenos pulos a  $f = 232,409 \text{ kHz}$ . Todas as curvas apresentadas mostrando o surgimento de histerese entre ida e volta.

Uma outra série de curvas foi obtida trabalhando com uma amplitude de excitação  $a_0$  correspondendo a 804 mV, abaixo e acima da freqüência de ressonância  $f_0 = 247,212 \text{ kHz}$  como mostra a figura 2.8.

Percebe-se o surgimento de descontinuidades nas curvas de ida e volta trabalhando a  $f_0$  e a  $f = 247,330 \text{ kHz}$  não sendo observada descontinuidades para freqüências maiores a esta. Nas curvas obtidas abaixo da freqüência de ressonância não é observado descontinuidades mas, pulos a  $f = 246,989 \text{ kHz}$  e a  $f = 246,878 \text{ kHz}$  sendo os pulos maiores a esta última freqüência.

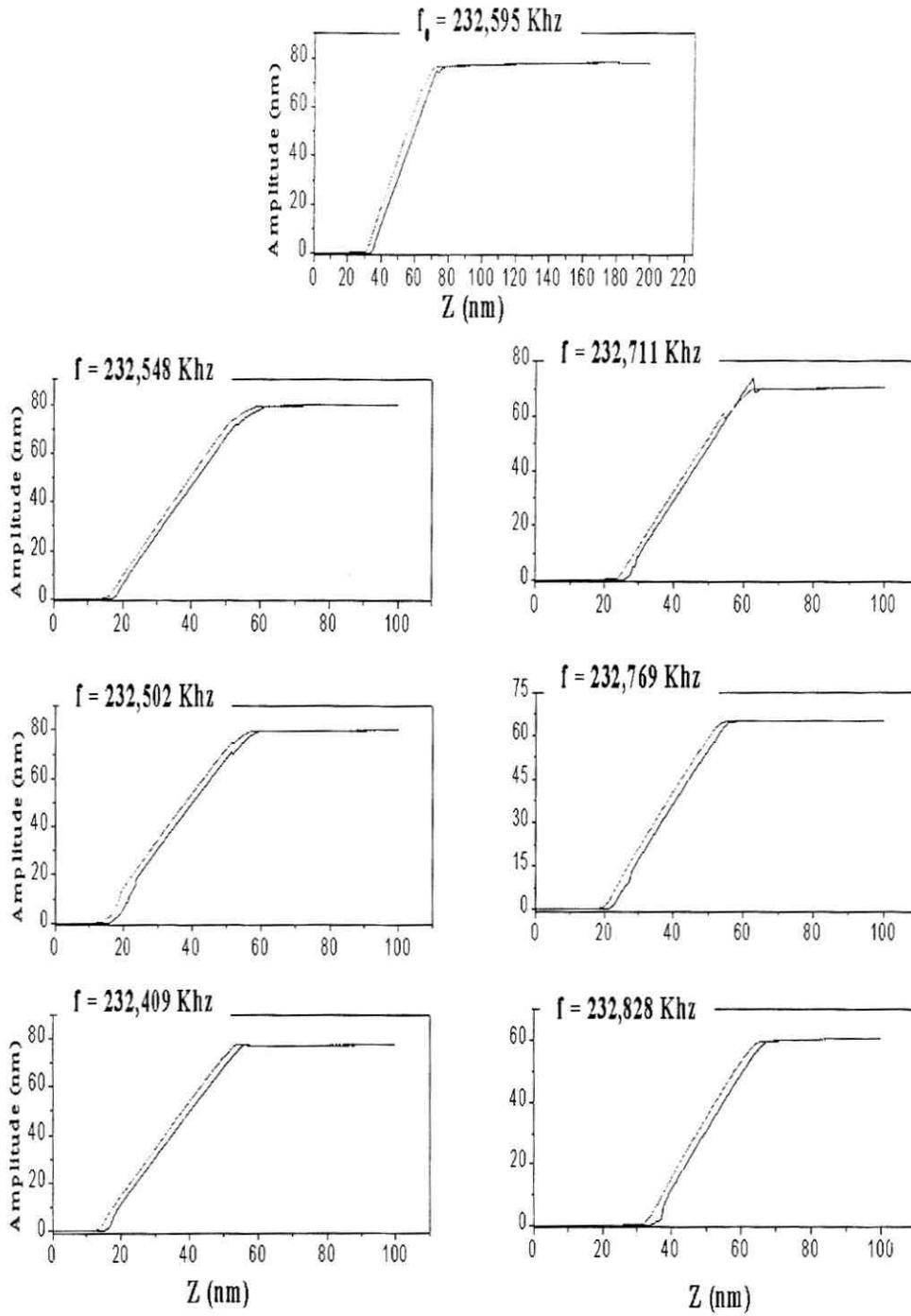


Figura 2.7: Curvas de aproximação para diferentes valores da frequência de excitação.

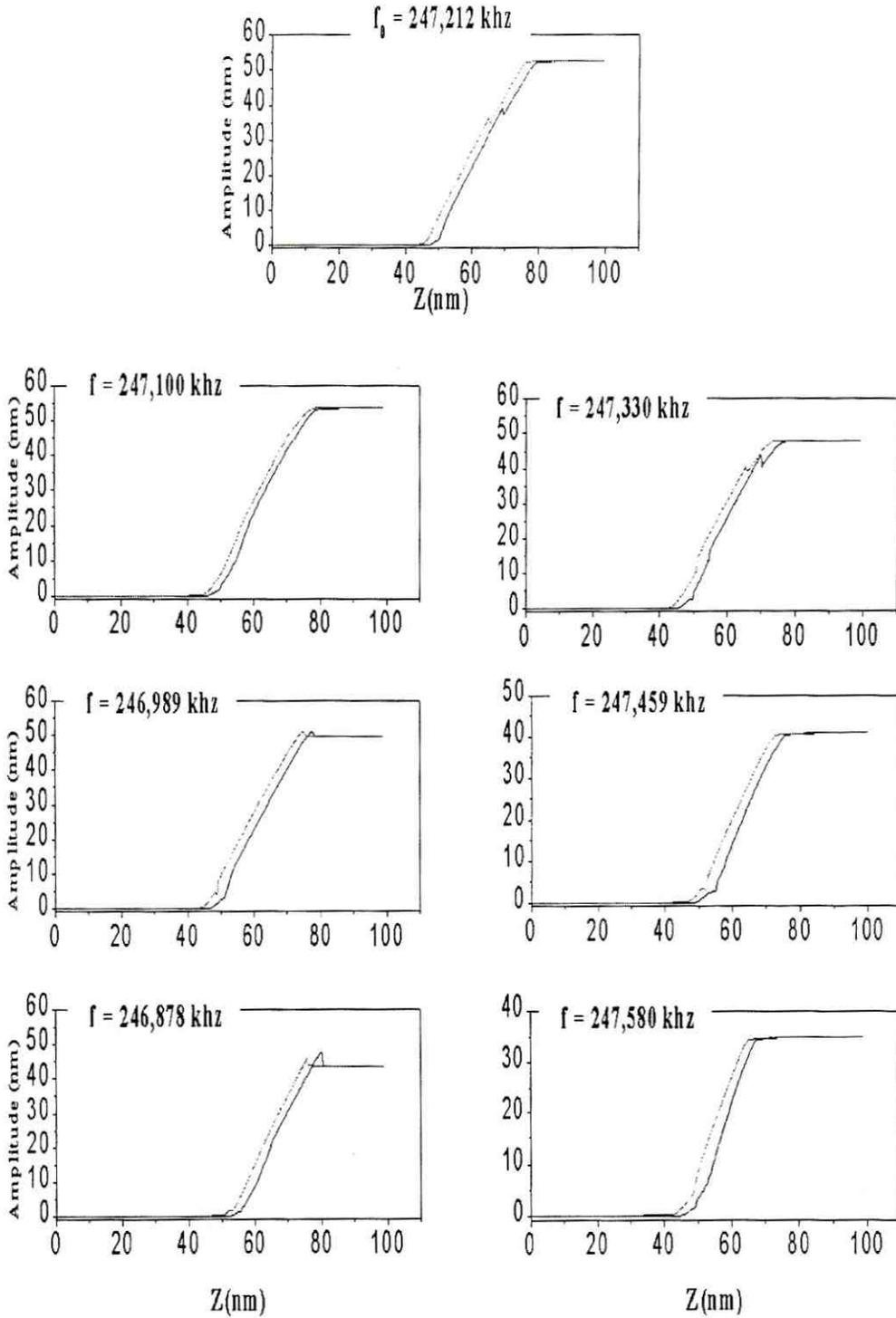


Figura 2.8: Curvas de aproximação para diferentes valores da frequência de excitação.

A análise das curvas de aproximação coloca algumas questões fundamentais: qual o tipo de interação entre ponteira e superfície capaz de provocar o surgimento de descontinuidades ou pontos de instabilidade citados nas curvas mostradas? Por que esses pontos de instabilidade parecem se deslocar sobre as curvas obtidas a diferentes frequências de ressonância? quais parâmetros, como frequência de excitação e fator de qualidade, são importantes para realizar os experimentos e evitar os pontos de instabilidade? A resposta a essas perguntas virá com a análise de simulações apresentadas no capítulo 4.

## Capítulo 3

# Métodos de Modulação em AFM - Soluções Algébricas

### 3.1 Introdução

Na microscopia de contato as forças interatômicas de curto alcance são estudadas medindo as deflexões quase estáticas do *cantilever*. Apesar de as forças de van der Waals de longo alcance estarem também presentes no modo de contato, elas não contribuem para fazer a imagem. Aumentando a separação entre a ponteira e a amostra para distâncias maiores que 10 nm permanecem só as forças de interação de longo alcance, isto é, as de van der Waals propriamente ditas, as eletrostáticas e as forças dipolares magnéticas. Quando obrigamos o *cantilever* a vibrar perto de sua frequência de ressonância  $\omega_0$  por meio do piezelétrico, como já foi dito, medimos as variações na amplitude e/ou na fase da oscilação que resultam da interação das forças entre a ponteira e a amostra. Na figura 3.1 mostramos a definição das variáveis necessárias à descrição do movimento do *cantilever*.

Chamando  $f(z)$  à força entre a ponteira e a amostra, a equação de movimento do *cantilever* [19] é:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + k[z - (u - h)] = f(z), \quad (3.1)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência de ressonância do *cantilever*,  $m$  sua massa,  $Q$  seu fator de qualidade e  $k$  sua constante de elasticidade. Para obter soluções algébricas da equação (3.1) usaremos dois métodos diferentes:

- Desenvolvimento de  $f(z)$  em série de potências de  $|z - z_0| \ll 1$ , válido para todo  $\omega$ .
- Um método perturbativo válido no caso em que a amplitude do movimento é menor que  $z_0$  e  $\omega \approx \omega_0$ .

Desenvolvemos também um método numérico para resolver a equação anterior cujos resultados são apresentados no capítulo 4.

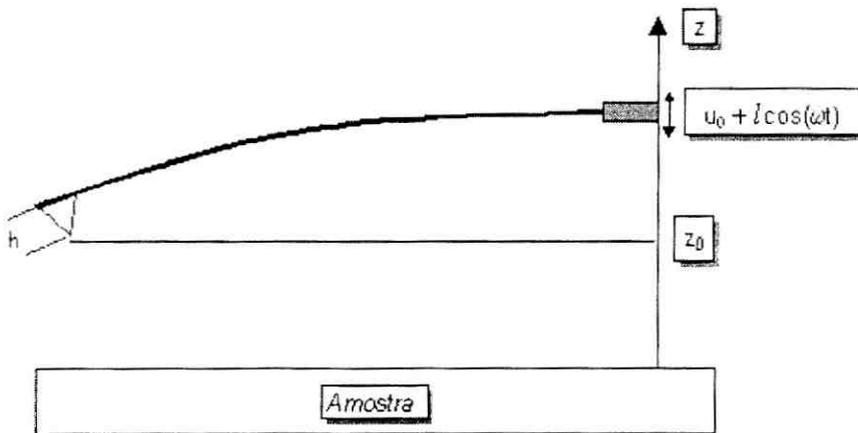


Figura 3.1: *Cantilever* no modo de modulação.

## 3.2 Diferentes expressões para $f(z)$

A experiência mostra que a força entre a ponteira e a superfície tem dois comportamentos. Um repulsivo para pequenas distâncias amostra-superfície, e outro atrativo para médias e longas distâncias. A pequenas distâncias podemos identificar forças repulsivas elásticas e forças atrativas de adesão e de capilaridade. Estas forças definem a superfície e jogam um importante papel no atrito e no desgaste. As forças a médias e longas distâncias podem provir da interação de van der Waals, de forças elétricas e de interações dipolares magnéticas. É esta a razão de sua modelagem ser fundamental para a análise dos resultados obtidos pelos métodos de modulação do *cantilever*. Um modelo muito usado para a interação ponta-*cantilever* que incorpora os dois comportamentos é como já vimos, o potencial de interação de Lennard-Jones entre pares de moléculas, integrado sobre todas as moléculas da ponteira e da superfície. Este modelo deve ser modificado para materiais moles, já que, nesse tipo de amostra a ponta penetra na superfície modificando-a e exercendo forças que dependem dos módulos de elasticidade da ponteira e da superfície. Neste capítulo desenvolveremos somente estes dois modelos.

### 3.2.1 A força de Lennard-Jones

Para materiais muito duros podemos usar o potencial de Lennard-Jones ( $V_{LJ}$ ) como responsável pela interação entre os átomos da ponteira e a superfície.

$$V_{LJ} = 4\varepsilon_{LJ}\left[\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^6\right], \quad (3.2)$$

onde  $\varepsilon_{LJ}$  é a energia de ligação entre as moléculas e  $\sigma$  a distância média da ligação entre essas mesmas moléculas.

A componente atrativa de  $-\nabla V_{LJ}$  é a força de van der Waals e a componente repulsiva corresponde à aplicação do princípio de exclusão de Pauli entre os elétrons dos orbitais da ponteira e da superfície. A integração do potencial dado pela equação (3.2) é feita sobre os átomos de uma superfície plana e de toda a ponteira e depende fundamentalmente da

geometria desta última [20].

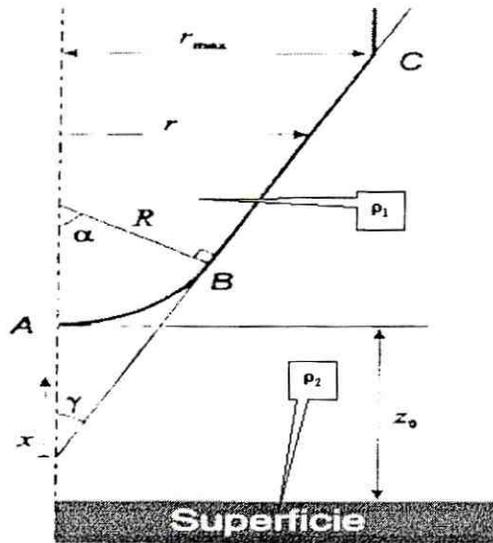


Figura 3.2: Parâmetros que definem a forma da ponta.

Como as ponteiros utilizadas em nossas experiências têm simetria de revolução e uma extremidade esférica, apresentamos o resultado da integração da equação (3.2) somente para esta geometria.

Um dos aspectos mais importantes na modelagem da força ponteira-superfície, é estabelecer a contribuição relativa do corpo em relação à extremidade da ponteira. Isto se deve a que as novas técnicas de construção têm produzido ponteiros com raios  $R$  da ordem de  $10 \text{ nm}$  ou menores. Na figura 3.2 mostramos a definição das variáveis de integração para uma ponteira que tem dois parâmetros desconhecidos,  $R$  (define a ponta) e  $\gamma$  (define o corpo). Nas figuras 3.3a e 3.3b comparamos as contribuições da extremidade da ponteira com as do corpo e graficamos também a força total para  $R = 10 \text{ nm}$  e  $R = 1 \text{ nm}$  respectivamente.

Note-se que na figura 3.3(a) a força do corpo é nula.

Então, dessa figura, podemos concluir que, para raios de ponteiros maiores ou iguais

a 10 nm não precisamos levar em conta a contribuição do corpo na força total.

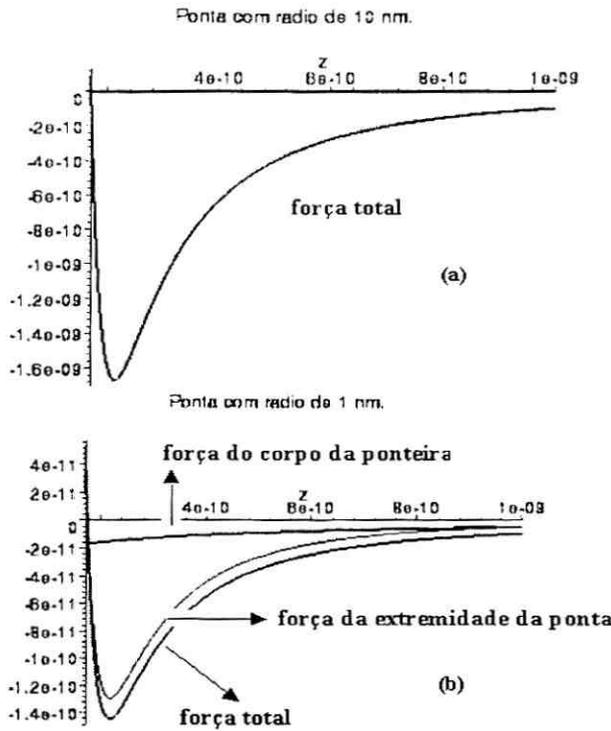


Figura 3.3: Gráfico das forças entre ponteira e superfície: extremidade da ponteira(vermelho), corpo da ponteira(azul), força total(preto).

Outra questão importante é poder usar uma expressão algébrica simples da força ponteira-superfície para o modelo de Lennard-Jones. Com este propósito, na figura 3.4 mostramos o gráfico da diferença, em nano-Newtons, entre a força calculada  $F(z)$  a partir da geometria da figura 3.2 e a expressão

$$f(z) = \frac{HR}{6z^2} \left[ \frac{1}{30} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 - \frac{4R^2}{(z + 2R)^2} \right], \quad (3.3)$$

que é usada comumente para este tipo de força.

No cálculo usamos os seguintes valores dos parâmetros:  $R = 10 \text{ nm}$ ,  $\gamma = \pi/6$  radianos,  $\sigma = 0,25 \text{ nm}$ ,  $\rho_1 = \rho_2 = 1/\sigma^3$  ( número de moléculas por metro cúbico na ponta e na superfície respectivamente ) e a constante de Hamaker  $H = 4\epsilon_{LJ}\pi^2\rho_1\rho_2 \approx 0,6 \cdot 10^{-19}$  Joules.

A análise da figura 3.4 nos permite concluir que a expressão  $f(z)$  é uma excelente

aproximação para a força de Lennard-Jones entre a ponteira e superfície esquematizados na figura 3.2.

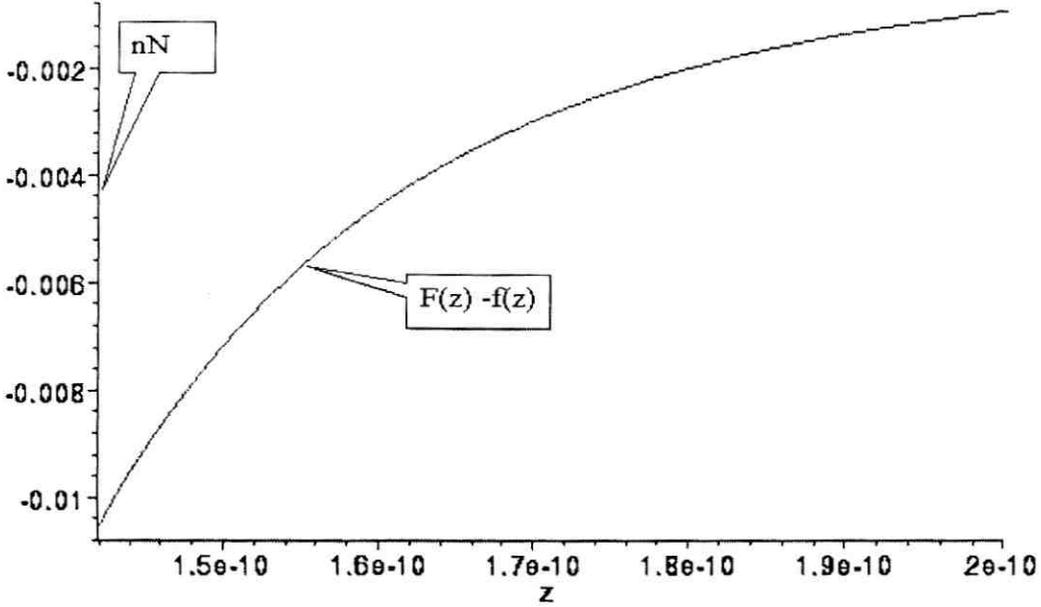


Figura 3.4: Diferença em nN entre a força ponteira-superfície calculada e a expressão  $f(z)$  dada pela equação (3.3).

Outro ponto importante no estabelecimento de fórmulas simples para modelar a força ponteira-superfície na interação de Lennard-Jones é comparar os resultados da equação (3.3) com aqueles da equação (3.4) embaixo. Esta equação (3.4) é a aproximação da equação (3.3) para  $z \ll R$ , usada em geral na literatura:

$$f_p(z) = \frac{HR}{6z^2} \left[ \frac{1}{30} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 - 1 \right]. \quad (3.4)$$

Na figura 3.5 apresentamos o erro relativo entre (3.3) e (3.4) em função da variável  $x = z/R$ . Como se pode ver, os valores recentes de  $R = 10 \text{ nm}$  obrigam a usar a equação (3.4) até para  $x \approx 0,2$ .

No final da tese, apresentamos o programa em Maple que permite fazer a integração da fórmula (3.2), para todo  $z$ , e permite construir as figuras 3.3(a), 3.3(b) e 3.4.

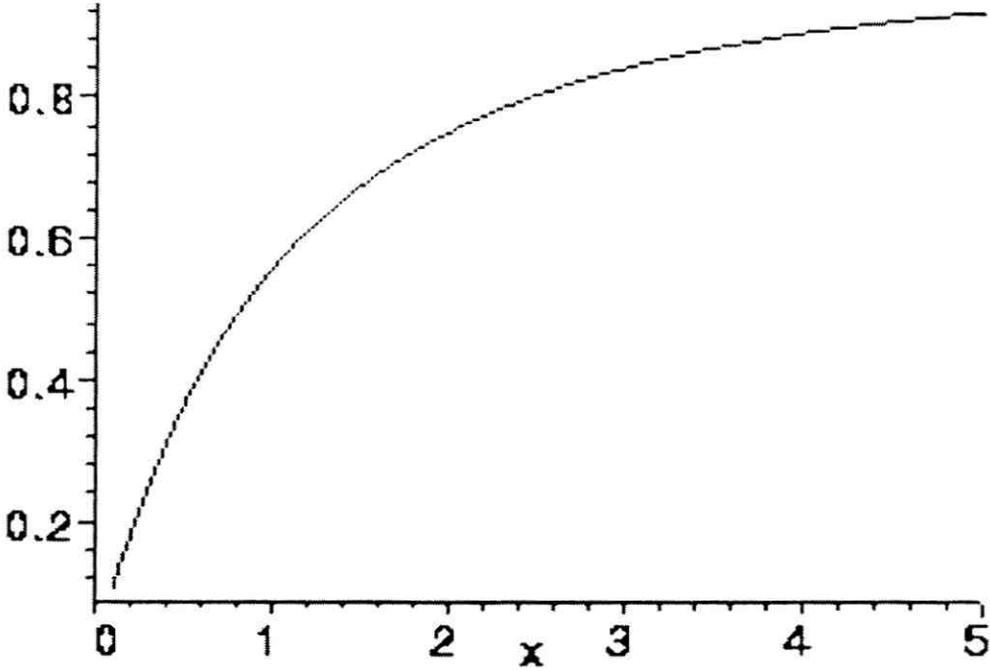


Figura 3.5: Erro relativo das fórmulas que modelam a força para a interação de  $LJ$ .

### 3.2.2 As forças elásticas

No caso de materiais moles as forças serão modeladas pela seguinte fórmula [21]

$$f(z) = -\frac{HR}{6z^2}, \quad z > a_0 \quad (3.5)$$

$$f(z) = -\frac{HR}{6a_0^2} + K\sqrt{R}(a_0 - z)^{1.5} - 2\pi R\chi, \quad z \leq a_0 \quad (3.6)$$

onde  $a_0 = \sigma/\sqrt[6]{30}$ ,  $H$  é a constante de Hamaker,  $R$  é o raio da ponta e  $\chi$  a energia de adesão de Dupré.  $K$  é dado pela relação:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left[ \frac{1 - \nu_{ponta}}{E_{ponta}} + \frac{1 - \nu_{amostra}}{E_{amostra}} \right], \quad (3.7)$$

onde  $\nu$  é a razão de Poisson e  $E$  o módulo de Young. Valores típicos para amostras de mica e ponteiros de silício são:  $H = 0,6 \times 10^{-19}$  Joules,  $a_0 \cong 1.4 \text{ nm}$ ,  $R = 10 \text{ nm}$ ,  $\nu = 0,217$ ,

$\chi=0.3 \text{ N/m}$  e  $K = 3 \times 10^{10}$  Pascal. Na figura 3.6 comparamos a força para a interação de Lennard-Jones com a força elástica. Dela vemos que a força elástica é descontínua para pequenas distâncias ponta-superfície e sua parte repulsiva é muito menor que aquela dada pela equação (3.3). Este comportamento da parte repulsiva indica que a ponta deformará a superfície tanto no modo contacto como no modo de *tapping*. Neste último modo, devido a deformação da superfície, o movimento do *cantilever* é aproximadamente harmônico para  $d \geq 1 \text{ nm}$ .

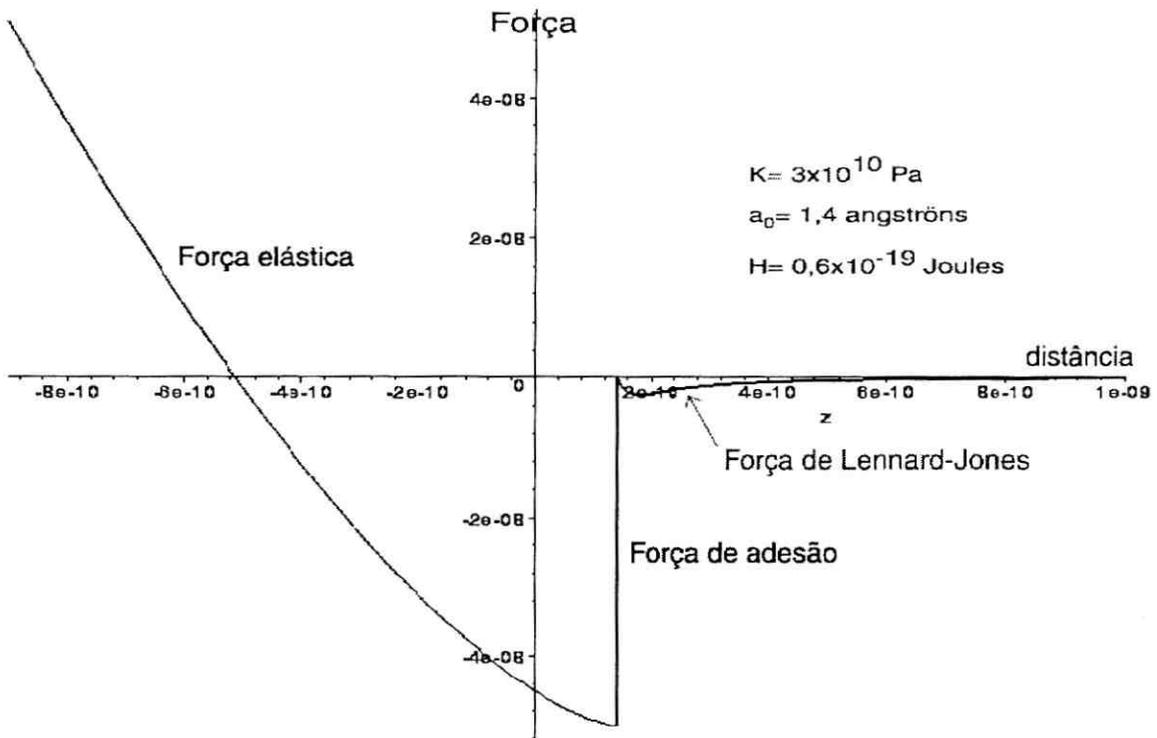


Figura 3.6: Comparação entre a força de Lennard-Jones e a força elástica.

### 3.3 A solução para pequenas amplitudes de oscilação

É possível propor uma solução para a equação (3.1) supondo que a amplitude de oscilação do *cantilever* é muito menor que a distância amostra-*cantilever* [22]. Fazendo as substituições:  $u = u_0 + \lambda \cos(\omega t)$  e  $f(z) \approx f(z_0) + a \cos(\omega t + \phi) f'(z_0)$ ,  $|z - z_0| \approx a \ll 1$  na equação (3.1), resulta:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + k_n z + k(-u_0 + h) = f(z_0) + k\lambda \cos(\omega t) \quad (3.8)$$

onde  $k_n = k(1 - f'(z_0)/k)$ .

Supondo que nesta equação  $z = z_0 + a \text{sen}(\omega t + \phi)$ , obtemos a seguinte equação algébrica válida para todo  $t$ :

$$a \{ (\omega_n^2 - \omega^2) \cos(\phi) - \frac{\omega\omega_0}{Q} \text{sen}(\phi) \} \text{sen}(\omega t) + a \{ (\omega_n^2 - \omega^2) \text{sen}(\phi) + \frac{\omega\omega_0}{Q} \cos(\phi) - \omega_0^2 \lambda \} \cos(\omega t) + k_n z_0 + [k(h - u_0) - f(z_0)]/m = 0, \text{ sendo } \omega_n^2 = \omega_0^2(1 - f'(z_0)/k).$$

As três relações dadas pelos coeficientes nulos na equação anterior nos permitem obter as seguintes soluções:

$$\text{tg}(\phi) = \frac{1 - f'(z_0)/k - \Omega^2}{\Omega} Q, \quad (3.9)$$

$$a = \frac{Ql}{\sqrt{Q^2(1 - f'(z_0)/k - \Omega^2)^2 + \Omega^2}}, \quad (3.10)$$

$$k_n z_0 + k(h - u_0) = f(z_0). \quad (3.11)$$

Na figura 3.7 mostramos a variação da amplitude em unidades de  $Ql$  em função da distância  $z_0$  (amostra/ponteira) e da frequência angular reduzida  $\Omega = \omega/\omega_0$ , onde tomamos  $f'(z_0) = HR/3z_0^3$ .

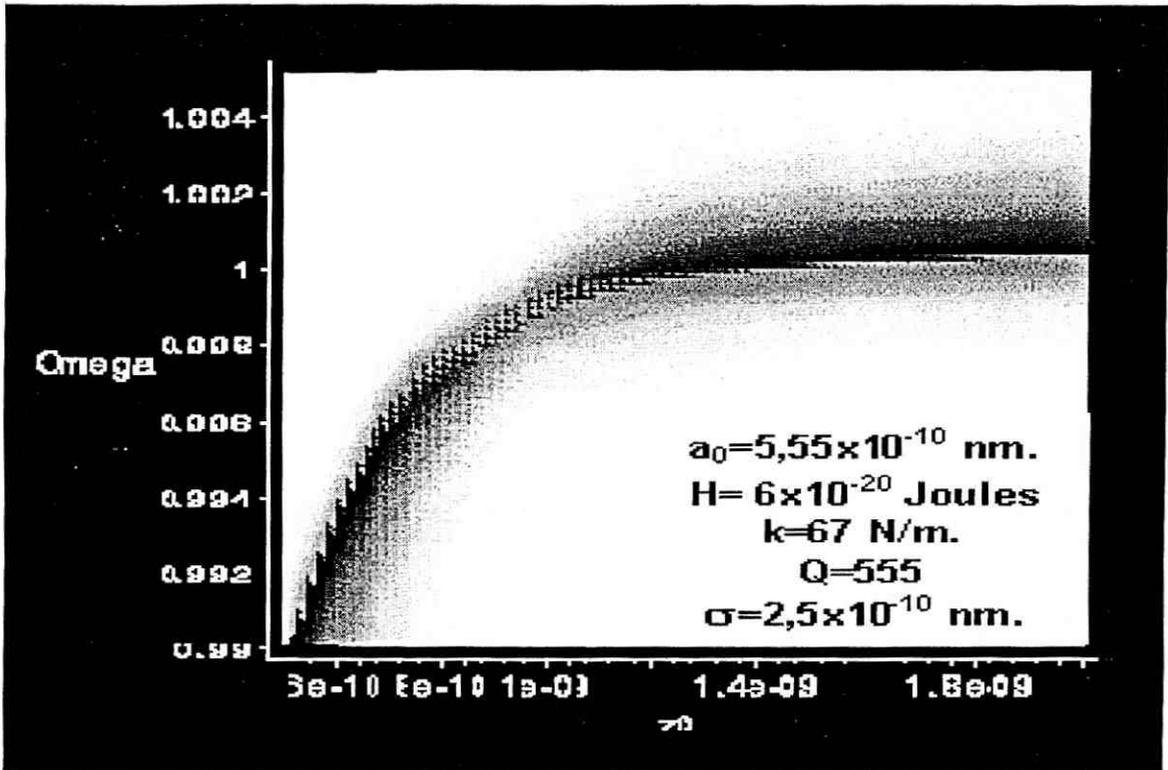


Figura 3.7: Variação da amplitude de oscilação em função de  $z_0$  e  $\Omega$ .

Na figura 3.8 apresentamos cortes para diferentes valores de  $\Omega$ . Esta figura mostra que para frequências  $\omega$ , menores que a frequência de ressonância  $\omega_0$ , a variação da amplitude  $a$  de oscilação, em função de  $z_0$ , tem um máximo.

A existência de máximos relativos na amplitude em função da distância ponteira-superfície gera dois pontos de estabilidade, um quando a ponteira sobe, e outro quando a ponteira desce. Esta bi-estabilidade é indesejável e, para evitá-la, é conveniente fixar a frequência  $\omega$  a valores maiores que  $\omega_0$ . Na referência [8] os autores propõem fixar a frequência  $\omega$  no valor  $\omega_0 (1 \pm 1/\sqrt{8Q})$ . Para os valores típicos usados neste trabalho, ela resulta  $\Omega \cong 1 \pm 0,001$ . Nossa análise mostra que devemos tomar  $\Omega > 1$ .

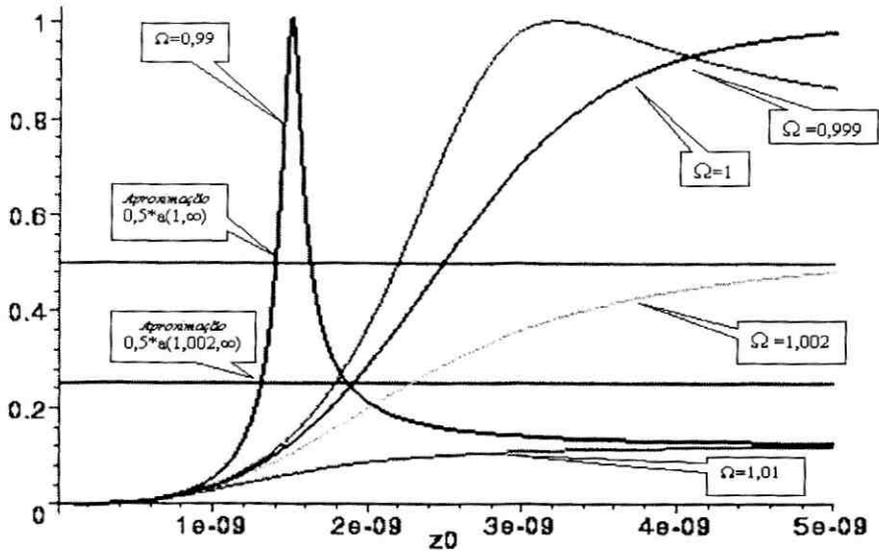


Figura 3.8: Variação da amplitude de oscilação em função de  $z_0$  para vários valores de  $\Omega$ .

Com o propósito de obter um procedimento que permita escolher o melhor valor de  $\Omega$ , graficamos  $a(\Omega, z_0)$  onde  $z_0$  é calculado da equação  $a(\Omega, z_0) = a(\Omega, \infty)/2$ , para os valores de  $\Omega = 1$ ,  $\Omega = 1,002$  e  $\Omega = 1,003$ . Os resultados são mostrados na figura 3.9.

Da figura 3.9 podemos concluir que a variação da amplitude de vibração do *cantilever* em função de  $\Omega$ , para qualquer um dos *set points* especificados tem o mesmo comportamento, isto é, para pequenas amplitudes de oscilação todos estes *set points* são equivalentes.

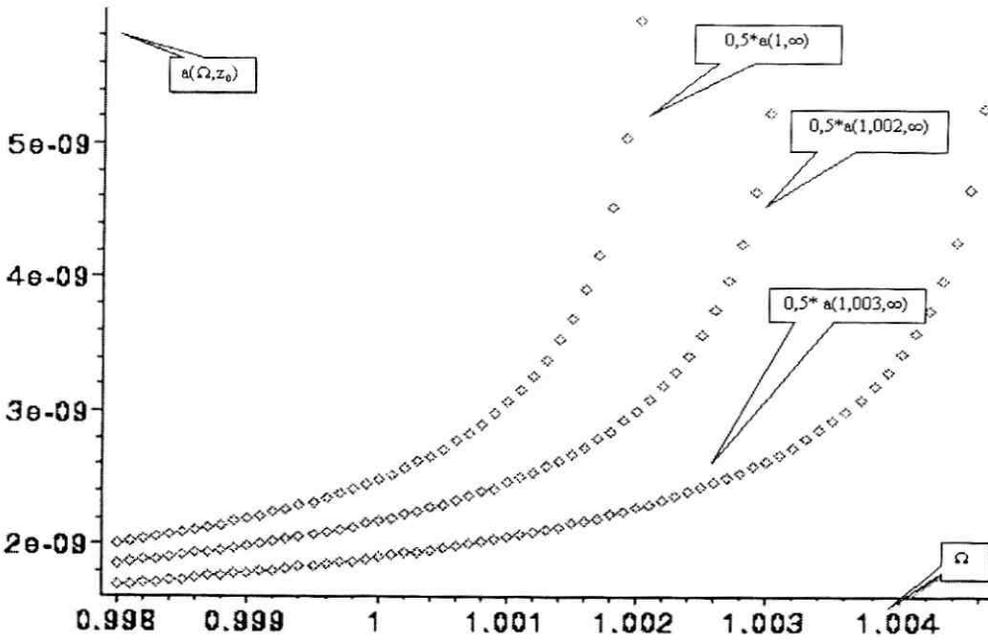


Figura 3.9: Amplitude de oscilação em função de  $\Omega$  para três aproximações da ponteira, com *set point* de 50%.

A fórmula (3.9) dá a variação da fase  $\varphi$  em função de  $z_0$ , que é mostrada na figura 3.10. Um detalhe importante do gráfico é que a variação de fase acontece dentro de uma variação da distância de somente 1 *nm*, em forma suave e sem máximos relativos. Este fato, se confirmado com os modelos de grandes amplitudes de oscilação, mostrará que usar realimentação por variação de fase é mais conveniente que a popular realimentação por variação da amplitude.

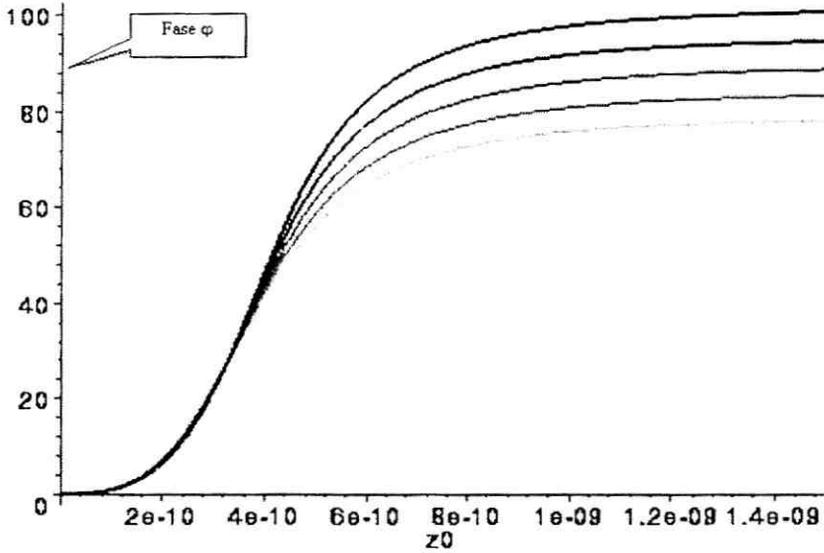


Figura 3.10: Variação da fase em função de  $z_0$  para  $\Omega = 0.9, 0.95, 1, 1.05, 1.1$

### 3.4 Uma solução algébrica para $a(\Omega, z_0) < z_0$ e $\Omega \approx 1$

Na seção anterior apresentamos uma solução para pequenas amplitudes. Nesta seção, seguindo [23] apresentaremos uma solução perturbativa para o movimento do *cantilever*, válida para  $a(\Omega, z_0) < z_0$  e  $\Omega \cong 1$ .

A obtenção destas soluções perturbativas é simples. Fazem-se as seguintes substituições na equação (3.1):  $z = u + z_0(u_0)$  e  $t = \tau/\omega_0$ , resultando a seguinte equação:

$$\frac{d^2u}{d\tau^2} + u = \varepsilon f\left(u, \frac{du}{d\tau}\right) + \varepsilon B \cos(\Omega\tau), \quad (3.12)$$

onde definimos:

$$f\left(u, \frac{du}{d\tau}\right) = -2\frac{du}{d\tau}\mu - C_0 + C_1 f(z),$$

$$\mu = \frac{1}{2Q\varepsilon}, \quad C_0 = z_0(u_0) - u_0 + h, \quad C_1 = \frac{1}{\varepsilon k}, \quad A = \frac{\lambda}{\varepsilon}.$$

É possível propor uma solução da equação (3.12) usando como parâmetro perturbativo o coeficiente  $0 < \epsilon \ll 1$ . Usando o método *KBM* [24] propomos que  $u$  e  $\dot{u}$  tenham sempre a forma:

$$u = a \cos(\Omega\tau - \Phi) + O(\epsilon) \quad (3.13)$$

$$\dot{u} = -a\Omega \sin(\Omega\tau - \Phi) + O(\epsilon) \quad (3.14)$$

Se supomos que  $a$  e  $\Phi$  são funções que variam lentamente com o tempo, podemos substituir  $f(u, \dot{u})$  pelo termo independente do tempo de seu desenvolvimento em série de Fourier, substituindo então as equações (3.13) e (3.14) em (3.12) obtemos:

$$\frac{da}{d\tau} = -\epsilon u a + \frac{l}{2} \sin(\Phi) \quad (3.15)$$

$$\frac{d\Phi}{d\tau} = \Omega - 1 + \epsilon g(a, z_0) + \frac{\lambda}{2a} \cos(\Phi) \quad (3.16)$$

sendo

$$\epsilon g(a, z_0) = \frac{1}{2\pi k a} \int_0^{2\pi} f_z[z_0 + a \cos(\Psi)] \cos(\Psi) d\Psi.$$

Se reescrevermos as (3.15) , (3.16) na forma das equações (3.9) e (3.10) para o estado estacionário  $\frac{da}{d\tau} = \frac{d\Phi}{d\tau} = 0$  obtemos:

$$tg(\Phi) = \frac{1}{2Q[1 - \Omega - \epsilon g(a, z_0)]} \quad (3.17)$$

$$a = \frac{Ql}{\sqrt{1 + 4Q^2[\Omega - 1 + \epsilon g(a, z_0)]^2}}. \quad (3.18)$$

Como a amplitude  $a$  nas relações (3.17) e (3.18) está definida por uma equação implícita, limitamos a apresentação de  $a(\Omega, z_0)$  ao valor máximo possível de  $z_0$  e  $\Omega \approx 1$ .

É importante definir com precisão o máximo de  $z_0$  para a aproximação. Primeiro devemos fazer uma definição de superfície. Definiremos que a superfície está situada à distância  $\sigma/(30)^{1/6}$ , valor que corresponde à coordenada na qual a força de Lennard-Jones é nula. Portanto, a amplitude máxima de oscilação permitida pela aproximação será  $z_0 - \sigma/(30)^{1/6}$ .

O valor correspondente de  $u_0$  deve ser calculado da equação implícita de equilíbrio  $u_0 = z_0 + h - f(z_0)/k$ . Tomando  $h=0$  para facilitar os cálculos, resulta  $u_0 \approx 10 \text{ nm}$  e  $u_0 \approx 20 \text{ nm}$  para a máxima amplitude. Na figura 3.11 mostramos a assimetria que  $a(\Omega, z_{0max})$  apresenta para amplitudes nas quais a ponta começa a fazer contato com a superfície.

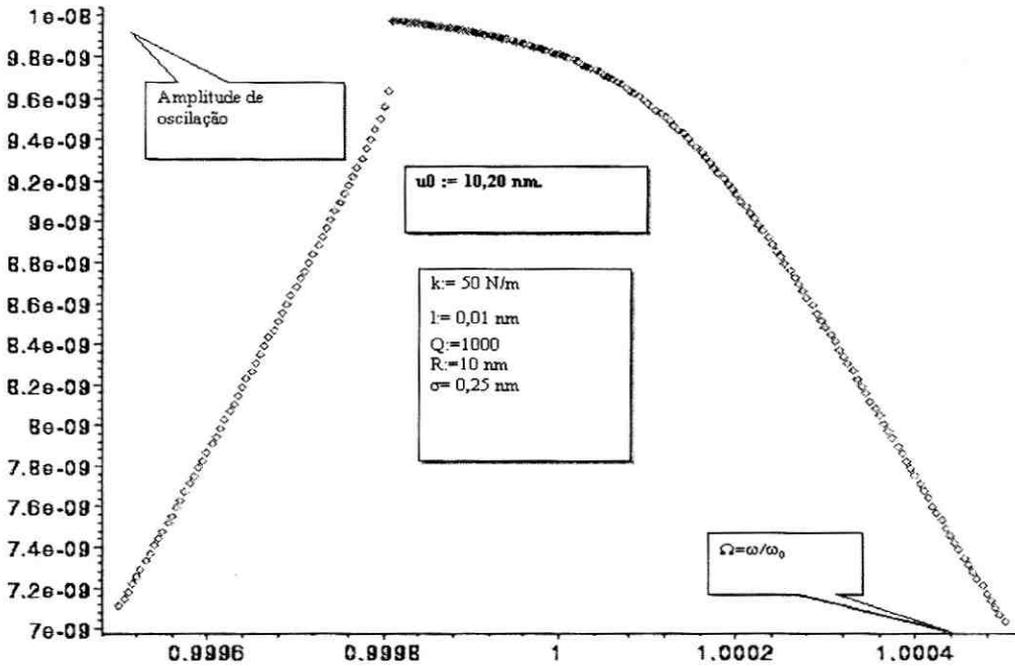


Figura 3.11: Variação da amplitude com a frequência reduzida para a máxima amplitude de oscilação.

Da expressão da amplitude  $a(\Omega, z_0)$  nas equações (3.17) e (3.18) concluímos que a amplitude de oscilação é máxima se  $\Omega_{max} = 1 - \varepsilon g(Q\lambda, z_{0max})$ . Na figura 3.12 mostramos a relação entre  $\Omega_{max}$  e  $z_0$  para esta aproximação, que é similar ao comportamento apresentado pela aproximação para pequenas oscilações, como pode ser visto comparando

esta figura 3.12 com a figura 3.7.

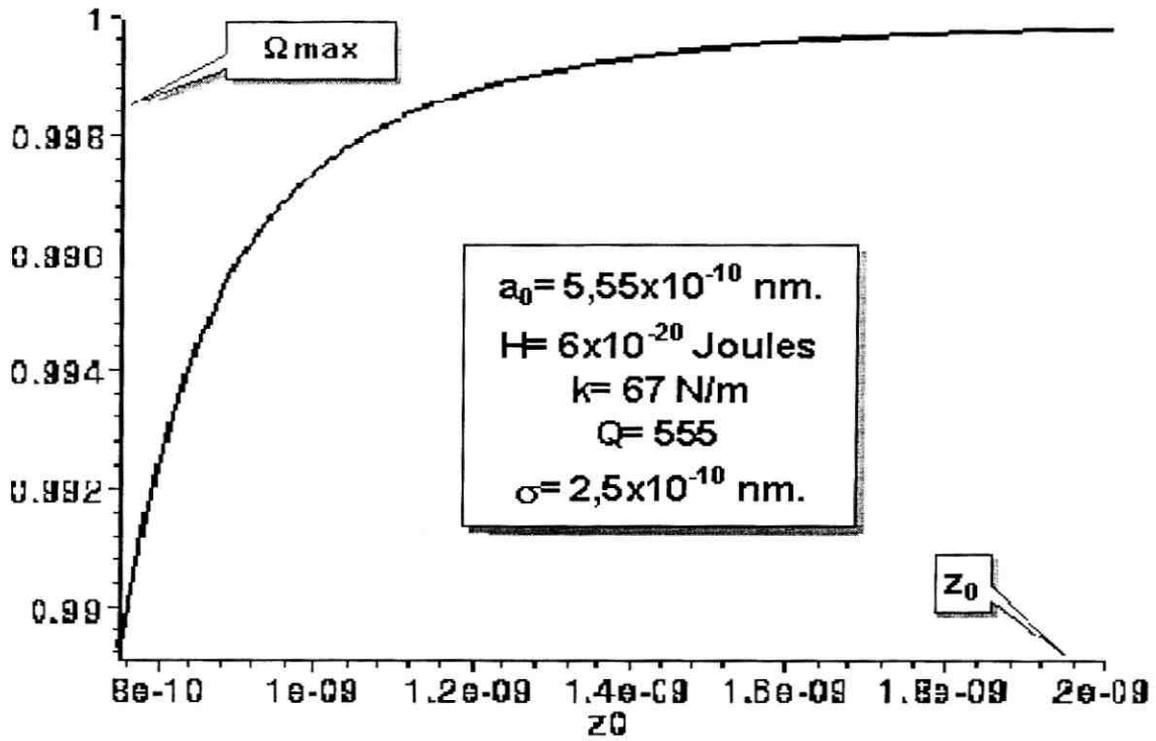


Figura 3.12: Gráfico da solução da equação  $a(\Omega, z_0) = Ql$ .

Seguindo o mesmo desenvolvimento realizado na aproximação de pequenas oscilações, calculamos  $a(\Omega, z_0)$  para valores fixos de  $\Omega$  usando as relações (3.17) e (3.18). Os resultados são mostrados na figura 3.13.

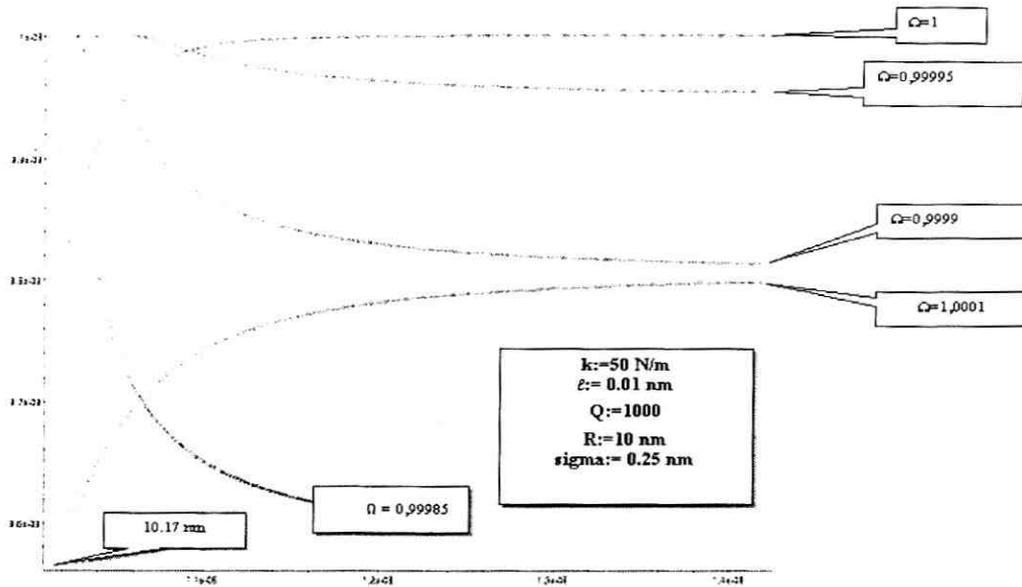


Figura 3.13: Amplitude de oscilação em função de  $z_0$ .

Como podemos observar, o comportamento da amplitude da oscilação com a distância ponteira-amostra tem as mesmas características observadas na aproximação de pequenas amplitudes da figura 3.8.

Para finalizar, apresentamos na figura 3.14 a variação da fase em função da distância amostra-ponteira que, como no caso de pequenas oscilações, varia muito rapidamente quando a ponta toca a superfície. Os máximos relativos mostram que seria conveniente usar como ponto de aproximação o valor de fase igual a 40 graus e não o de máxima fase.

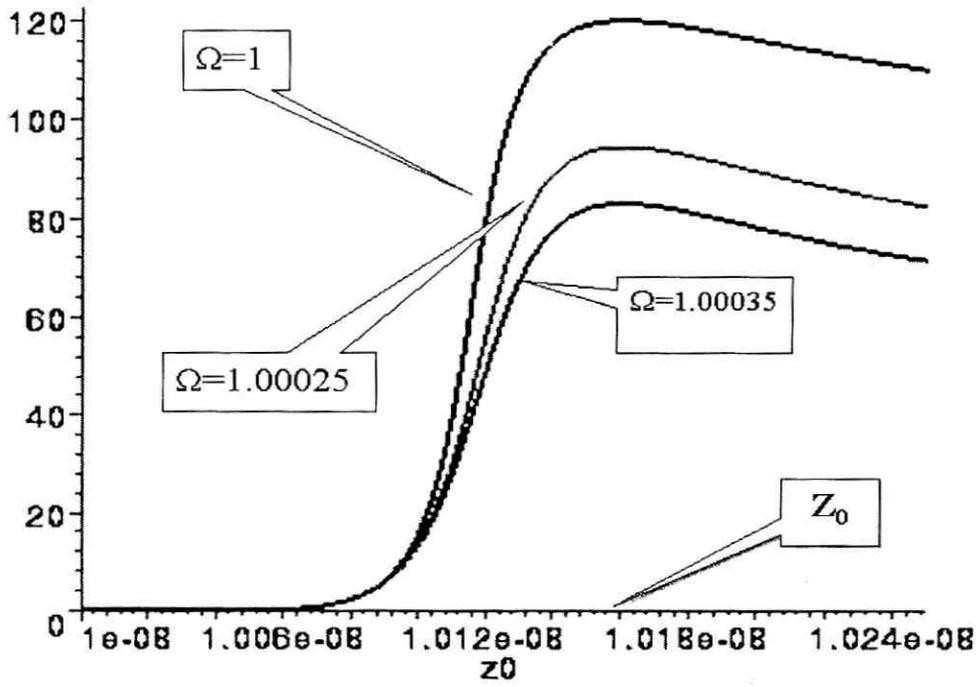


Figura 3.14: Variação da fase no modelo de grandes amplitudes para  $a = 10 \text{ nm}$ .

# Capítulo 4

## Método Numérico

### 4.1 Introdução

No caso em que a amplitude de oscilação do *cantilever* é maior que a distância entre a amostra e a posição média do *cantilever*, situação de operação em modo de *tapping*, não é possível obter uma solução algébrica da equação diferencial (3.1) apresentada no capítulo anterior. Faz-se então necessário resolver esta equação numericamente [25].

A equação diferencial (3.1) pode ser reescrita como duas equações diferenciais simultâneas, de primeira ordem, na forma  $y' = f(x, y)$ , sendo  $y'$  a derivada de  $y(x)$  em relação a  $x$ . Para desenvolver uma equação a diferenças finitas que permita calcular o valor da função  $y_{k+1} = y(x_{k+1})$  a partir do valor de  $y_k = y(x_k)$  fazemos as seguintes definições:

$$y_{k+1} = y_k + \sum_{i=1}^{\nu} \omega_i K_i \quad (4.1)$$

$$K_i = hf(x_k + hc_i, y_k + \sum_{j=1}^{i-1} a_{i,j} K_j), \quad (4.2)$$

onde os coeficientes  $\omega_i$  são os chamados pesos e  $\nu$  é a ordem de precisão do método.

Com o propósito de determinar os coeficientes desconhecidos nas equações (4.1) e (4.2),

$y_{k+1}$ ,  $y_k$  e  $K_i$  devem ser desenvolvidos em série de Taylor até a potência  $\nu$ . Se igualarmos os coeficientes de igual potência de  $h$ , em ambos os membros, podemos obter  $\nu$  relações entre as derivadas de  $f$  e os coeficientes  $w$ ,  $a$  e  $c$ . Este procedimento não permite obter todos os coeficientes; por este motivo diferentes autores têm escolhido valores particulares para os coeficientes indeterminados.

As equações (4.1) e (4.2), com todos os coeficientes fixados de uma certa forma, permitem obter soluções numéricas com erro menor que  $h^{\nu+1}$  e são conhecidas como as equações do método de Runge-Kuta [26] de ordem  $\nu$ .

Um aperfeiçoamento do método de Runge-Kuta é fazer  $h$  variável. Pode acontecer que em algumas regiões da variável  $x$ , a solução  $y(x)$  varie lentamente com  $x$ , o que permite escolher um passo  $h$  maior, para diminuir o esforço computacional sem aumentar o erro do cálculo. Obviamente que um algoritmo com  $h$  variável, deve ser capaz de diminuir  $h$  no caso de uma rápida flutuação de  $y(x)$  com  $x$ . O método mais popular de passo variável é o chamado RKF 45. Este método compara a diferença entre os resultados obtidos para um passo usando o método de Runge-Kuta com  $\nu = 4$  e  $\nu = 5$ , com uma dada tolerância. Se a diferença é menor que a tolerância deve-se aumentar  $h$  no passo seguinte ou diminuí-lo se for maior. Este procedimento é devido a E.Fehlberg [27] e será usado neste capítulo utilizando as subrotinas em Fortran 90 do *software IMLS* da *IBM*, nas estações gráficas *SUN*, e do *Numerical Recipes*, em um Pentium II 500 MHz.

No final da tese apresentamos os programas que permitem determinar a amplitude de oscilação em função da frequência reduzida  $\Omega$  e da distância  $d$  amostra-ponteira.

No programa mencionado, a amplitude e a fase de oscilação são calculadas assumindo que a solução estacionária obtida é harmônica. Para verificar se esta suposição é verdadeira, a cada variação de  $d$  graficamos no espaço das fases  $y'/\omega$  em função de  $y$ , para checar se a trajetória é circular como será visto na figura 4.4. Mas quanto tempo temos que esperar para que a solução seja estacionária? Uma forma de ter uma estimativa do tempo de relaxação das soluções transitórias é usá-las para  $d = \infty$ . Neste caso, a equação (3.1) corresponde a um oscilador forçado com atrito e o tempo de relaxação pode ser

estimado em  $2Q$  períodos.

Os resultados mais significantivos de nossas simulações são apresentados na seguinte seção.

## 4.2 Resultados Numéricos

Inicialmente, os cálculos numéricos foram feitos considerando o potencial de Lennard-Jones como a única interação existente entre ponteira e amostra. A figura 4.1 mostra que para o potencial de Lennard-Jones, e no caso em que o *cantilever* está oscilando na sua frequência de ressonância, um ponto de instabilidade surge quando a ponta está se afastando da amostra.

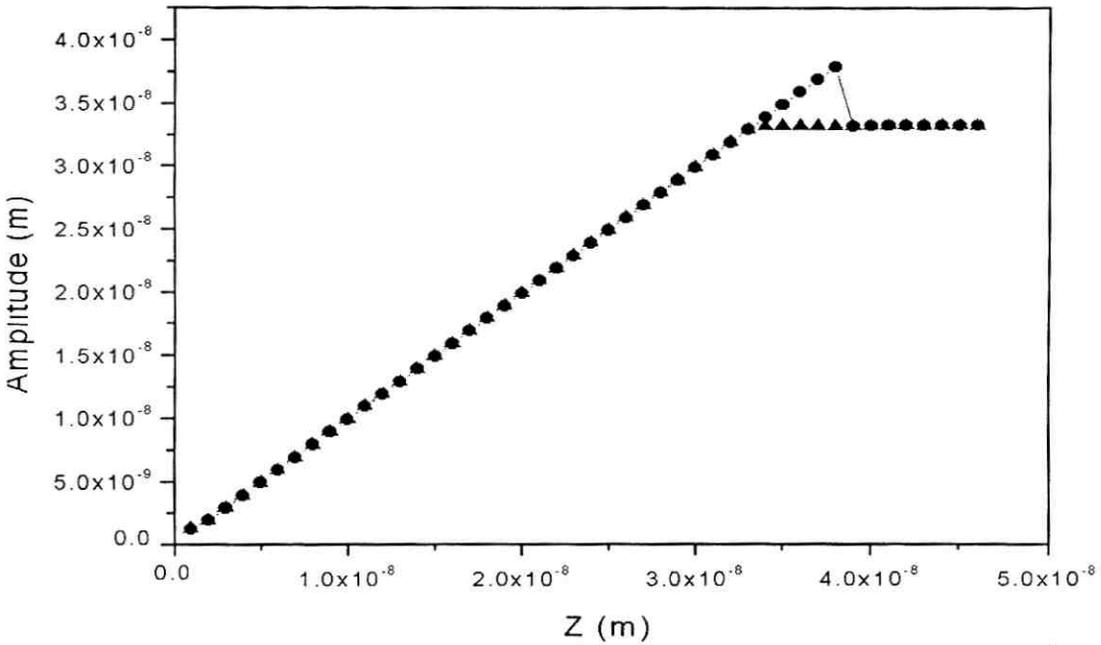


Figura 4.1: Curva de aproximação obtida considerando apenas o potencial de Lennard-Jones.

Foi observado que, em outros resultados equivalentes a este, independentemente dos parâmetros como fator de qualidade ou frequência de vibração, a descontinuidade sempre

aparece no final das curvas de volta, mas nenhuma descontinuidade é registrada nas curvas de ida.

Como em nossas experiências são observadas instabilidades, tanto na aproximação como no afastamento da ponteira, acrescentamos as forças elásticas à equação de movimento do *cantilever*, com o propósito de fazer a simulação para um modelo mais realista. Nossa proposta feita na seção 3.2.2 é que, a partir do ponto  $a_0$  onde a força de Lennard-Jones é nula, a força que a ponteira experimenta é dada por

$$f(z) = \omega_0^2 [K\sqrt{R}(a_0 - z)^{1.5} - 2\pi R\chi], \quad z \leq a_0. \quad (4.3)$$

Assumindo que  $K = 10^{10} \text{ Pa}$  e  $\chi = 0 \text{ N/m}$  [28], ou seja, somente levando em conta o termo elástico da equação (4.3) observa-se, como vemos na figura 4.2, o aparecimento da descontinuidade na curva de amplitude tanto na aproximação como no afastamento.

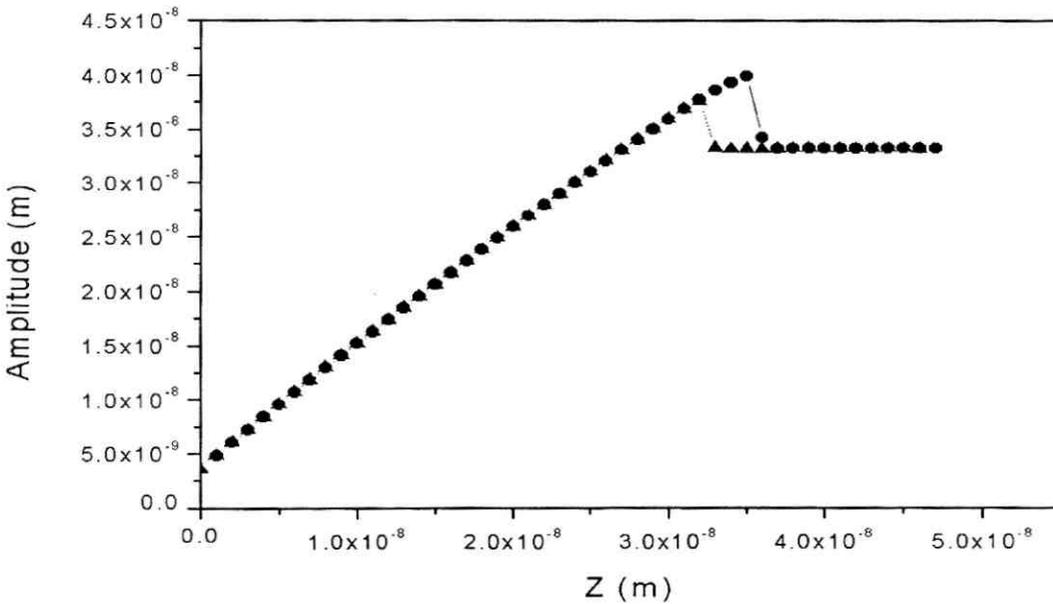


Figura 4.2: Curva de aproximação obtida considerando a força elástica com  $K = 10^{10} \text{ Pa}$  e  $\chi = 0$ .

Fazendo o gráfico da variação da fase em função da distância ( figura 4.3 ) percebe-se

que a descontinuidade aparece também em ambas as curvas e no mesmo ponto  $z$  em que aparecem as descontinuidades nas curvas de amplitude da figura 4.2. Esta é a razão de não ser necessário estudar experimentalmente as curvas da variação de fase em função de  $d$ .

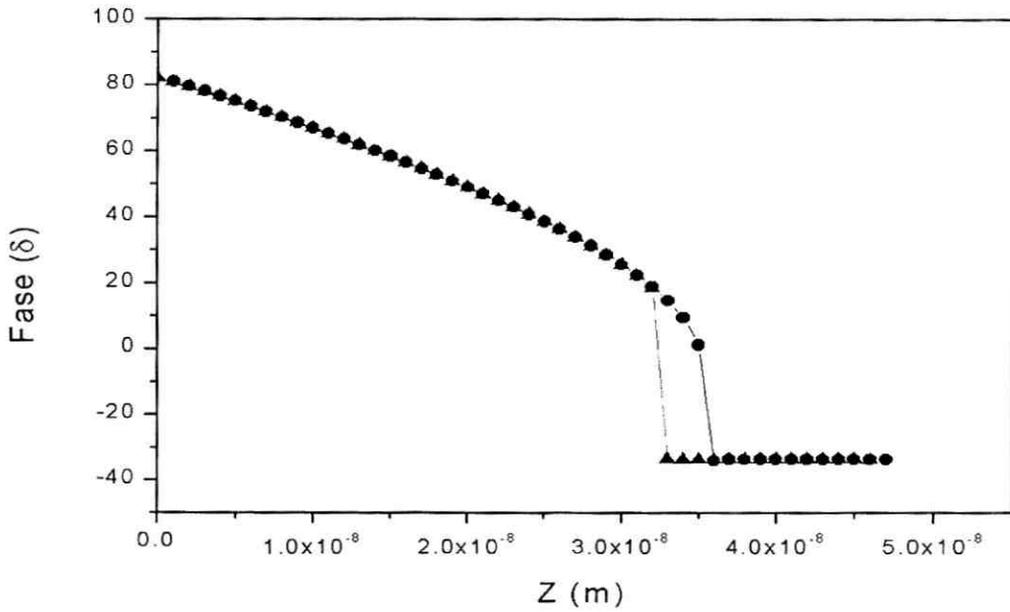


Figura 4.3: Curva de variação de fase com  $K = 10^{10}$  Pa e  $\chi = 0$ .

Variando na simulação o valor de  $\chi$  para  $\chi = 0.2$  N/m e mantendo  $K$  e os outros parâmetros constantes, foi possível observar pela primeira vez o surgimento dos pontos de instabilidade na curva para valores da amplitude menores que o da amplitude livre de vibração, como mostra a curva de aproximação da figura 4.4.

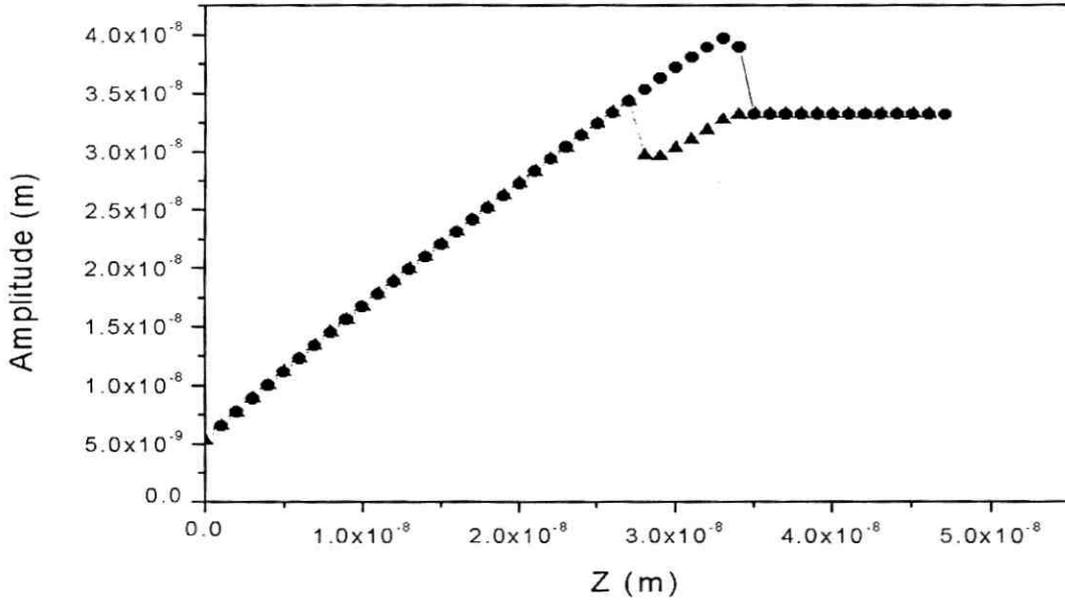


Figura 4.4: Curva de aproximação com  $K = 3 \times 10^{10}$  Pa e  $\chi = 0.2N/m$ .

A figura 4.5 apresenta a curva de variação de fase para os valores de  $K$  e  $\chi$  mencionados anteriormente e, como podemos ver, os pontos de instabilidade aparecem nas curvas de fase no mesmo ponto  $z$  que as discontinuidades na apresentação de amplitude em função de  $d$ .

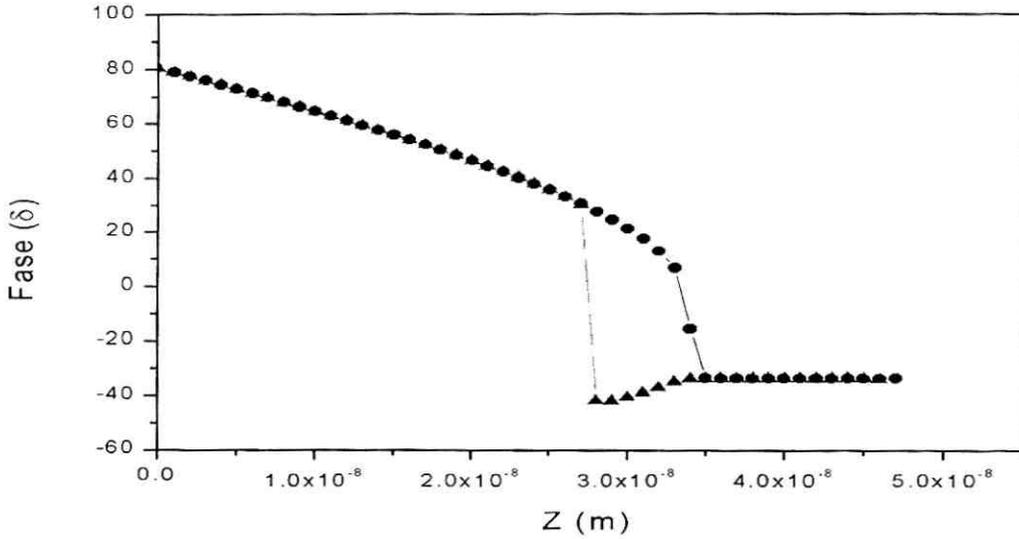


Figura 4.5: Curva da variação da fase com  $K = 3 \times 10^{10} Pa$  e  $\chi = 0.2 N/m$ .

Para reproduzir as curvas experimentais apresentadas na figura 2.5 utilizamos os valores medidos  $Q = 555,1$  e  $k = 60 N/m$  e estimamos a adesão em 50 nano-Newtons, correspondente a  $\chi = 0.8 N/m$  que reproduz aproximadamente a adesão entre a ponta de silício e a amostra de carbono e tomamos  $K = 3 \times 10^{10} Pa$ . Com estes dados variamos a frequência de excitação  $\omega$ . Os resultados são apresentados na figura 4.6.

Comparando a figura 4.6 com a figura 2.5 observa-se que as curvas obtidas através da simulação caracterizam, com boa precisão, as curvas obtidas experimentalmente. Note-se que na frequência de ressonância  $f_0 = 232,595 kHz$  os pontos de instabilidade surgem em ambas as curvas e para valores abaixo da amplitude livre de vibração.

É muito interessante notar que os pontos de instabilidade aparecem em diferentes pontos da curva de aproximação da ponteira dependendo do valor utilizado para a frequência de oscilação do *cantilever*, tanto nos experimentos quanto na simulação.

As curvas obtidas na simulação também apresentam o mesmo comportamento linear da amplitude em relação à distância ponteira-amostra, como é possível verificar nas curvas apresentadas neste capítulo e no capítulo 2.

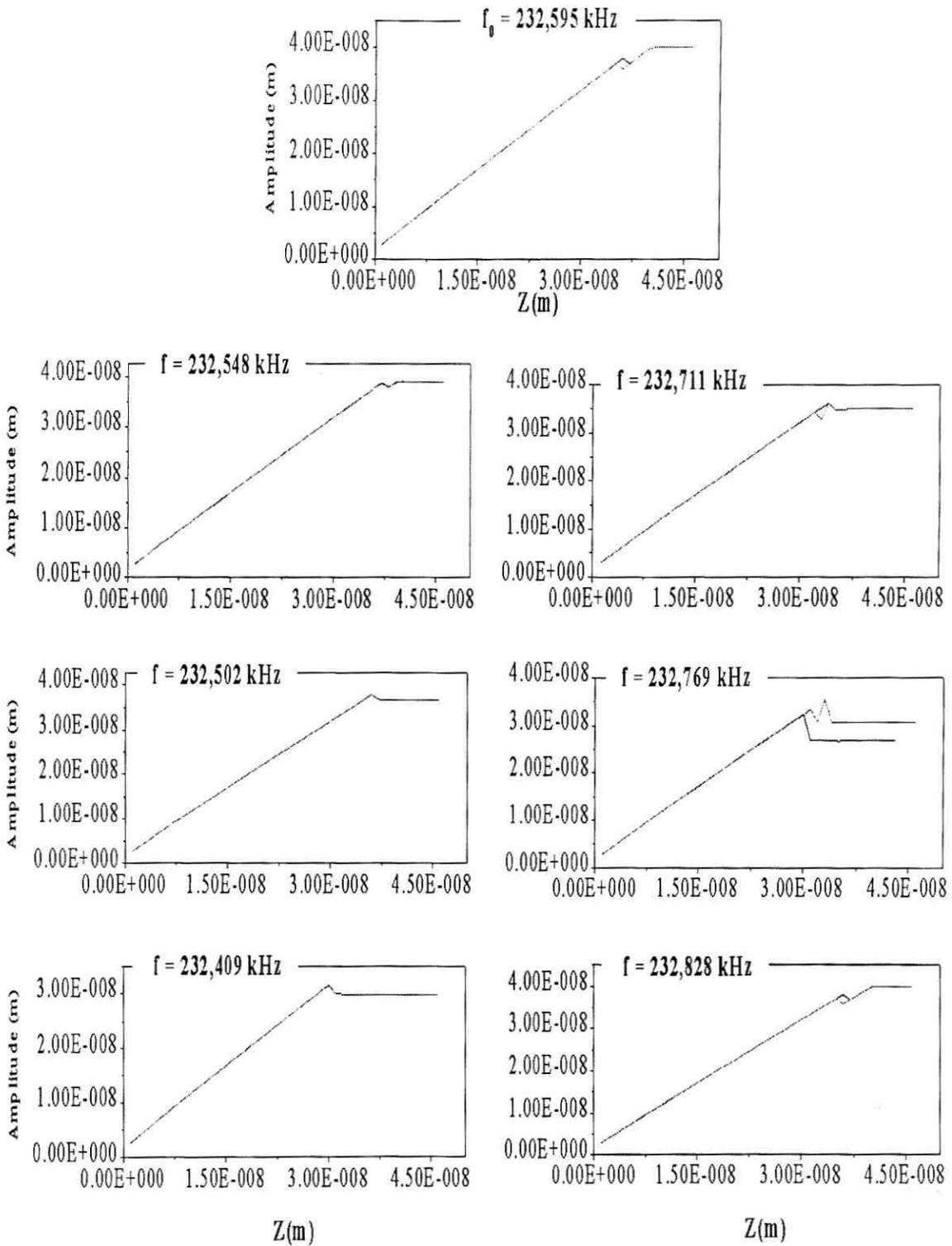


Figura 4.6: Curvas de aproximação com  $K = 3 \times 10^{10} Pa$  e  $\chi = 0.8N/m$ .

Note-se que é necessário tomar cuidado com a escolha do tamanho do passo em  $d$  quando se realizam cálculos numéricos. Dependendo do tamanho do passo utilizado, é possível mudar todo o resultado já encontrado anteriormente. Um exemplo disto é dado nas figuras 4.7 e 4.8, que mostram a curva de aproximação e a curva da força no ponto máximo de aproximação da ponteira em função da distância para  $Q = 555$ ,  $K = 3 \times 10^{10}$  Pa e  $\chi = 0.2N/m$ , com um passo de  $0.4 \text{ nm}$ .

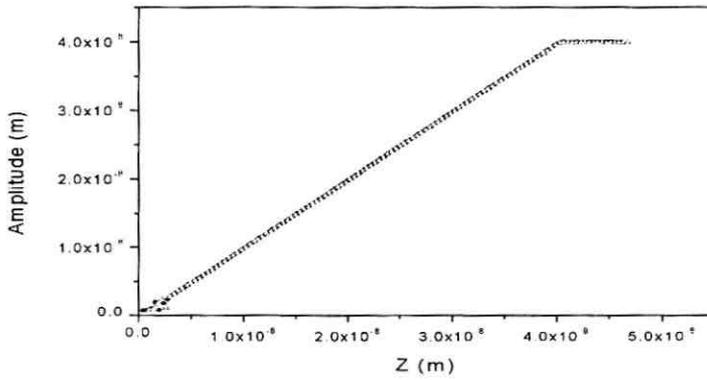


Figura 4.7: Curva de aproximação com passo de  $0.4 \text{ nm}$ .

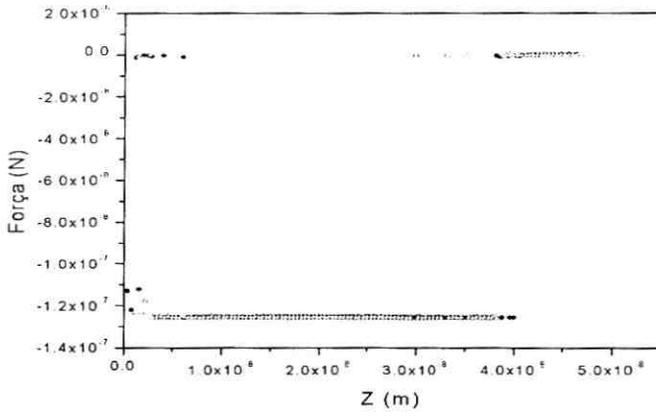


Figura 4.8: Curva de força *vs* distância com passo de 0.4 *nm*.

Nas curvas de amplitude e força das figuras 4.9 e 4.10 respectivamente é possível ver a mudança que ocorre quando o passo muda de 0.4 para 0.41 *nm*, apesar dos valores de  $Q$ ,  $K$  e  $\chi$  permanecerem os mesmos.

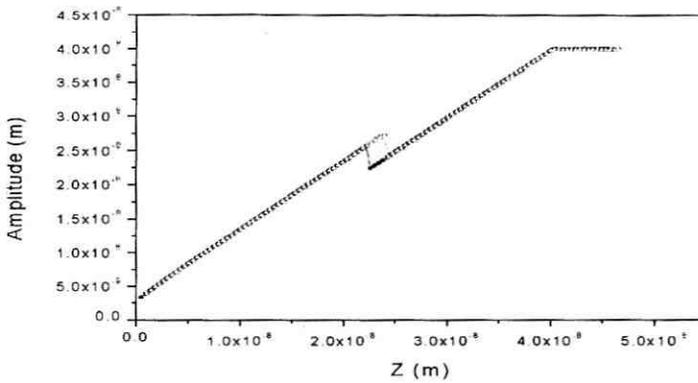


Figura 4.9: Curva de amplitude com passo de 0.41 *nm*.

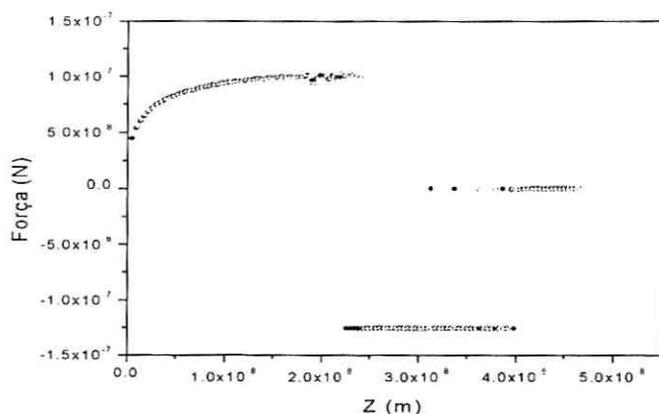


Figura 4.10: Curva de força *vs.* distância com passo de 0.41 nm.

É possível fazer uma interpretação das curvas de força em função da distância ponta-amostra. Note-se que na figura 4.8, para grandes valores de  $z$ , a força entre ponteira e superfície é nula. Quando a ponteira se aproxima da superfície começa a sentir uma interação de forças atrativas até fazer contato. Ao ser puxada, a ponta de novo penetra no regime de forças atrativas, até ser afastada o suficiente para não sentir mais forças de interação.

Na figura 4.10 o comportamento da ponta é o mesmo, até o momento em que surge o ponto de instabilidade. Neste ponto, há a mudança descontínua do regime de forças atrativas para o regime de forças repulsivas quando a ponta é puxada na direção da amostra até tocar nela. Quando afastada, a ponteira primeiro sofre a influência das forças repulsivas e, ao passar pelo ponto de instabilidade, a interação muda para atrativa.

Se chamarmos  $d_0$  a distância  $d$  em que aparece a descontinuidade na curva  $a(d)$ , a análise das figuras 4.7 e 4.8 nos permite concluir que o microscópio trabalha no modo de não-contato para  $d > d_0$  e no modo de *tapping* se  $d < d_0$ .

### 4.3 Comentários

Na figura 4.11 apresentam-se os espaços de fase para diferentes valores da distância  $z$  (ponteira-amostra) obtidos por meio de cálculos numéricos. Observe-se que para  $z \geq 1.0$  nm, o sistema *cantilever*-ponta comporta-se harmonicamente. A evidência disto é o aspecto elíptico apresentado quando se faz um gráfico da  $v(x)$ , enquanto que para valores de  $z < 1.0$  nm, o sistema não mais se comporta harmonicamente.

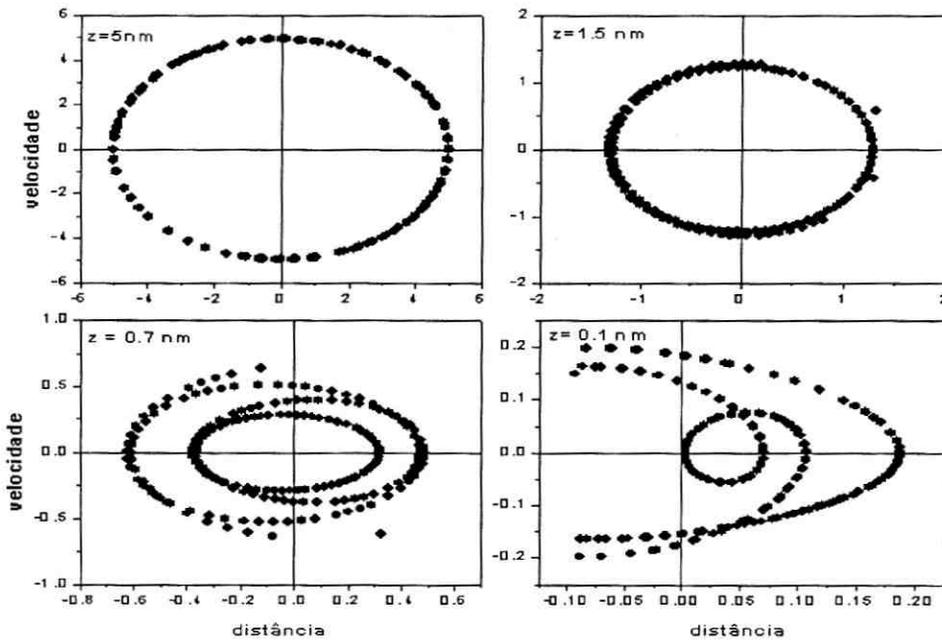


Figura 4.11: Espaço de fase para diferentes valores de  $z$ .

Foram obtidas soluções numéricas para curvas de amplitude *vs.* frequência, para distintas amplitudes de vibração, com a finalidade de assegurar a validade dos cálculos numéricos. Com elas foi provado que as curvas de amplitude estão em pleno acordo com os resultados algébricos obtidos no capítulo 3 como aparece se fizermos a comparação da figura 4.12, de amplitude *vs* frequência, com a figura 3.11.

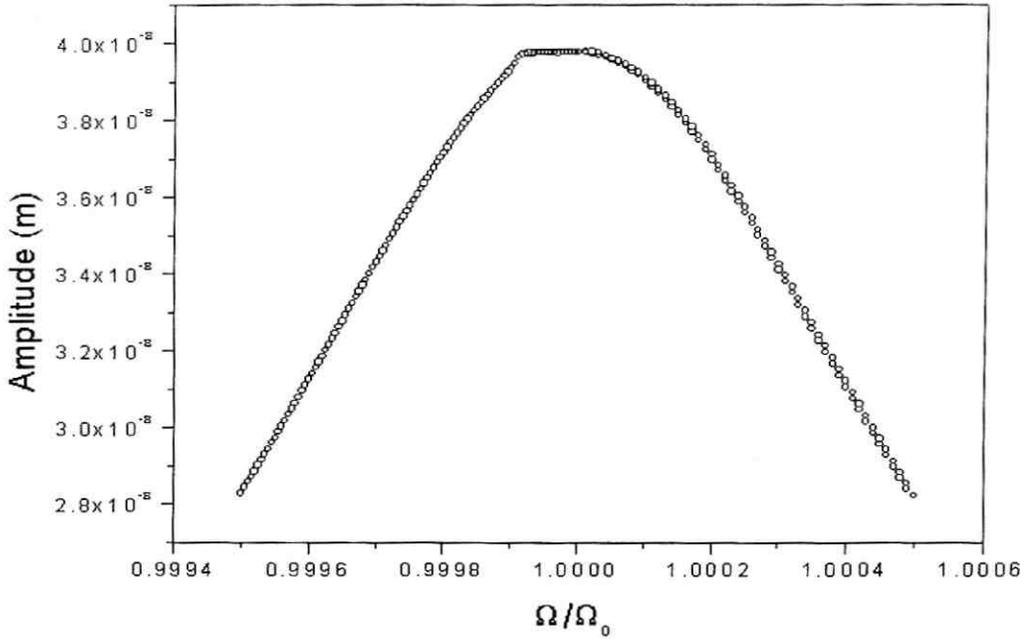


Figura 4.12: Curva de amplitude *vs* frequência.

Na figura 4.13 mostramos a superposição das curvas de amplitude de oscilação *vs.* o aumento e a diminuição da frequência. Todas as curvas são calculadas para um approach 50% (20 nm), uma adesão de 50 nN e para  $10^{10} \leq K \leq 10^{11}$  Pa. A comparação de nossos resultados com as referências [29], [30] nos permite concluir que a forma das curvas é independente da força de adesão e que a frequência de operação do microscópio deve ser escolhida para posicionar a instabilidade da curva de amplitude *vs.* distância, em baixo do *set point*. Esta escolha minimizará os danos e a deformação da amostra, melhorando o contraste.

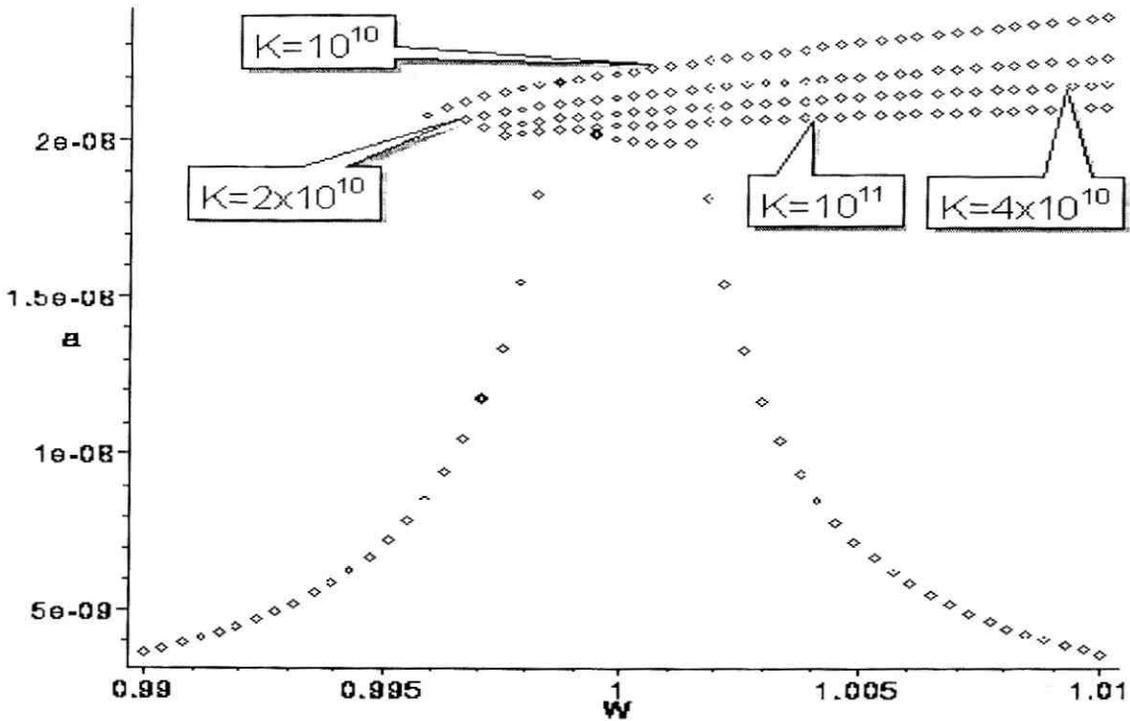


Figura 4.13: Curva de amplitude *vs* frequência com  $10^{10} \leq K \leq 10^{11}$  Pa.

A análise das soluções numéricas obtidas em torno do ponto definido pelos parâmetros  $Q = 555,1$ , com o número de passos igual a 112 e  $\chi = 0.2 \text{ N/m}$ , mostra a extrema complexidade da dependência das soluções com estes parâmetros. Por outro lado, esta sensibilidade nos permite compreender o porquê da aparição e desaparecimento da descontinuidade para similares valores experimentais. Nossa simulação mostra que mudanças radicais na solução da equação podem ocorrer com mudanças menores a um por mil no valor do parâmetro  $Q$  e a um por cento no número de passos, assim como, para diferentes valores de  $\chi$ . As curvas de amplitude das figuras 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19 mostram os resultados obtidos para diferentes valores de  $Q$  e  $h$  para o mesmo valor de  $\chi$ .

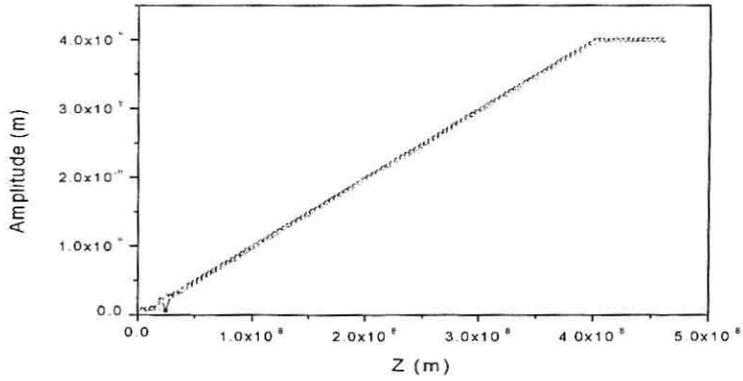


Figura 4.14: Curva de aproximação para  $Q = 555$ ,  $h = 111$  e  $\chi = 0.2N/m$ .

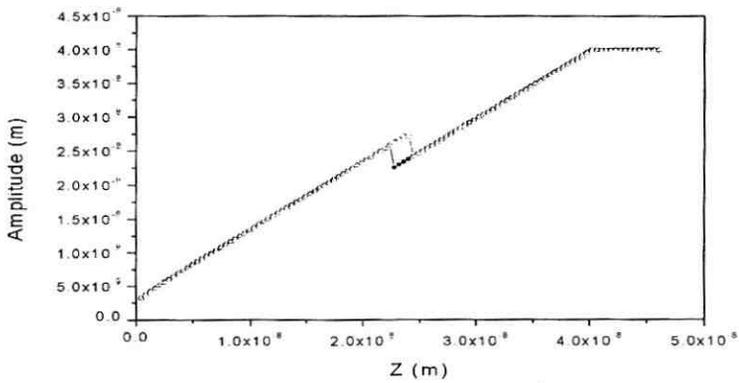


Figura 4.15: Curva de aproximação para  $Q = 555,1$ ,  $h = 111$  e  $\chi = 0.2N/m$ .

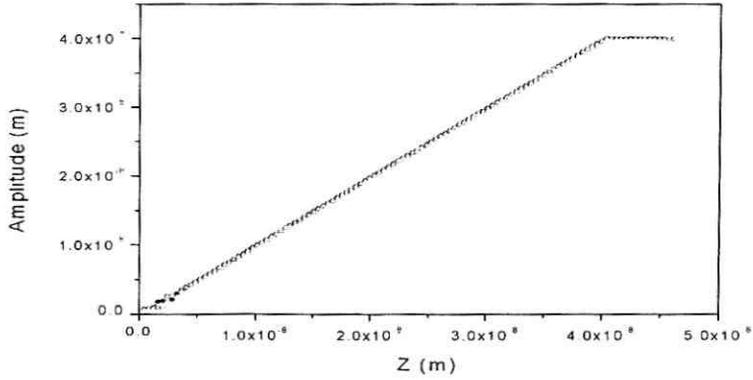


Figura 4.16: Curva de aproximação para  $Q = 555,1$ ,  $h = 113$  e  $\chi = 0.2N/m$ .

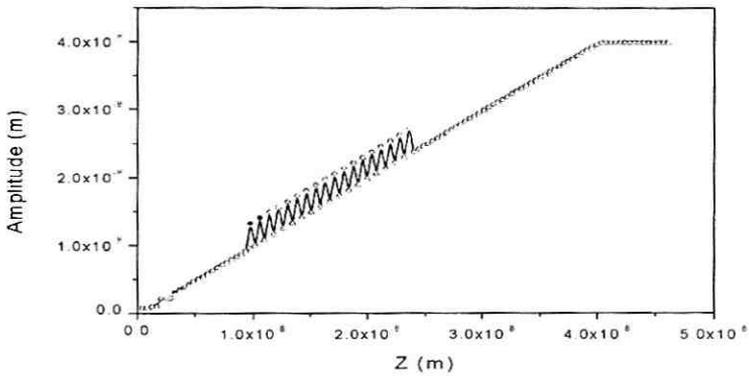


Figura 4.17: Curva de aproximação para  $Q = 555,2$ ,  $h = 113$ ,  $\chi = 0.2N/m$ .

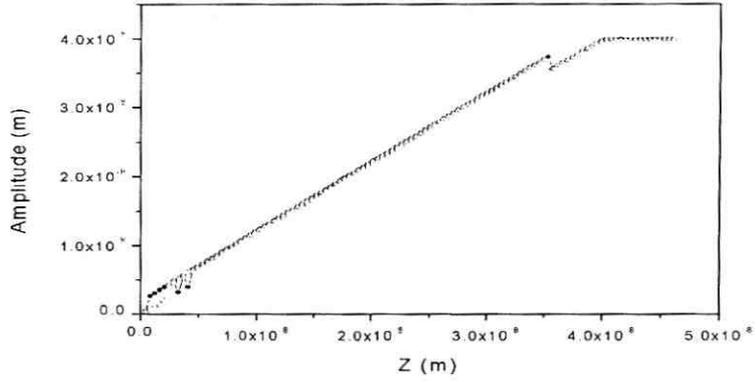


Figura 4.18: Curva de aproximação para  $Q = 555,2$ ,  $h = 113$ ,  $\chi = 0.8N/m$ .

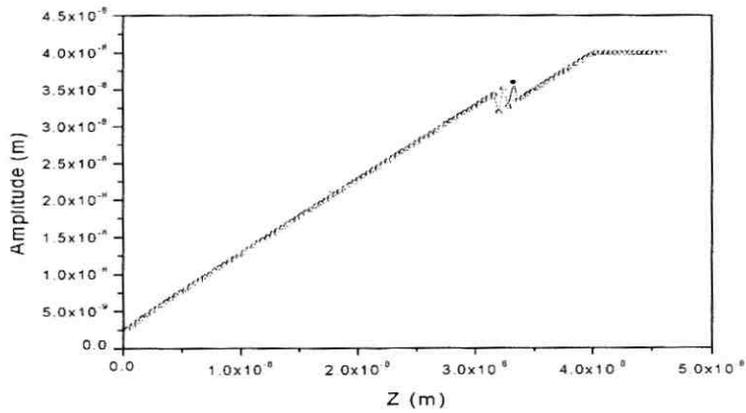


Figura 4.19: Curva de aproximação para  $Q = 555,2$ ,  $h = 113$ ,  $\chi = 1.3N/m$ .

# Capítulo 5

## Conclusões

A análise dos resultados obtidos nesta tese permite fazer um conjunto de interpretações sobre o funcionamento de um microscópio de *AFM* quando operado nos modos de não-contato e de *tapping*.

A primeira conclusão é que as equações apresentadas no capítulo 3 são suficientes para interpretar o funcionamento do microscópio no modo de não-contato. A solução algébrica para  $a(z) < z$ , sendo  $z$  a distância ponteira-amostra, mostra que a amplitude e a fase são funções contínuas de  $z$ , sem apresentar pontos de instabilidade. O controle da altura da ponteira pode ser feito usando a variação da amplitude ou da fase com  $z$ . Nossos resultados mostram que é mais conveniente usar controle de variação de fase do que de amplitude. A razão disto é que, para assegurar que nos mantemos no modo de não-contato, devemos usar aproximações com *set points* de 90% ou maiores para a amplitude, o que pode nos levar a pontos de bi-estabilidade, como é possível ver na figura 3.8. Não podemos deixar de chamar a atenção para o fato de que a obtenção de uma imagem a uma aproximação de 90%, às vezes torna-se muito difícil, pois o circuito de realimentação fica muito instável.

A semelhança entre os resultados para pequenas e grandes amplitudes de vibração no modo de não-contato explica porque a literatura só apresenta a solução de pequenas amplitudes para explicar o funcionamento do microscópio neste modo.

Por outra parte, nossos resultados mostram que o funcionamento do microscópio de *AFM* é completamente diferente no modo de *tapping* do que no modo de não-contato.

Os resultados experimentais mostram o surgimento de pontos de instabilidade nas curvas de amplitude, fato este também reportado por outros grupos[31]. Porém, o que nos consta é que, esta é a primeira vez que estes pontos de instabilidade dependem da frequência de oscilação do *cantilever* e podem aparecer para amplitudes menores que aquelas para  $d = \infty$

A integração numérica das equações diferenciais no modo de *tapping* mostra que tanto a variação de amplitude como a de fase, em função de  $z$ , apresentam pontos de instabilidade. Como estas instabilidades na amplitude e na fase aparecem para um mesmo  $z$ , basta estudar o comportamento de uma delas. Os resultados numéricos mostram que se considerarmos como interação ponteira/superfície o potencial de Lennard-Jones aparecem pontos de instabilidade somente ao final da curva de aproximação, quando a ponta se afasta da amostra.

Devido ao nosso interesse em compreender o comportamento da amplitude de vibração em função de  $z$  foram adicionadas à força de Lennard-Jones, as forças elásticas e as forças de adesão por capilaridade e adesão química em um único termo. As simulações, também pela primeira vez mostram o surgimento de pontos de instabilidade para valores de  $z$  tais que a amplitude é menor que a amplitude livre. Utilizamos valores para a adesão de Dupré em um intervalo de  $0.1 \leq \chi \leq 0.8$ . Estes valores correspondem a uma força de adesão variando aproximadamente entre  $10 nN$  a  $50 nN$ .

Nossos dados experimentais e nossas simulações mostram que os pontos de instabilidade surgem para as mesmas condições de elasticidade e adesão, mas variam de posição em função da frequência de excitação do *cantilever*. Este resultado não havia sido antes reportado por outros grupos e mostra a necessidade de escolher uma frequência adequada de modo a que o *set point* fique longe dos pontos de instabilidade.

Pela análise das curvas da força no ponto de distância mínima entre ponteira e amostra obtidas na simulação verificamos que o limite entre o modo de não-contato e o modo de

*tapping* é fixado pela distância  $d$  na qual aparece a instabilidade na solução. Este fato permite escolher o modo de operação fixando o *set point* do microscópio.

É possível também verificar através das curvas experimentais e das obtidas na simulação, que quando se trabalha em *tapping* há uma dependência linear entre a amplitude e a distância de separação ponteira-amostra, fato este importante, pois permite calibrar em  $nm$  a amplitude de excitação do *cantilever*, usando a calibração do movimento em  $z$  do *scanner* de varredura.

A solução com várias descontinuidades não foi observada experimentalmente. A falta de observação destas descontinuidades pode ter as seguintes razões: em um *approach* dinâmico as descontinuidades são integradas pelo *PID* do microscópio apresentando uma barriga na reta de aproximação. Já no caso em que o *approach* é estudado ponto a ponto, possivelmente o ruído mascare as descontinuidades.

A análise do valor da força no ponto de máxima aproximação em função de  $d$ , mostra que para distâncias maiores do que as correspondentes à descontinuidade, a ponteira não penetra na amostra e  $a(d) = d$ . Já para valores de  $d$  menores que o correspondente à descontinuidade, a ponteira penetra aproximadamente a quantidade  $d_0 = 4\pi RD/k$ , resultando  $a(d) = d + d_0$ . Para valores menores do que  $d = 1\ nm$ , as soluções numéricas não são harmônicas e, portanto, nossa determinação de  $a(d)$  é imprecisa.

No futuro incorporaremos, além das forças de capilaridade, as forças magnéticas e elétricas nas nossas simulações, com o propósito de estudar a variação do contraste nas imagens de densidade superficial de carga elétrica ou momento magnético, em função dos parâmetros do modelo.

A importância deste trabalho reside em que as experiências e cálculos realizados nos permitem ter uma melhor compreensão da interação que ocorre entre ponta e amostra quando utilizamos os modos de não-contato e de *tapping*. Isto é possível através de análise das curvas de aproximação. Conseguimos assim um aprimoramento na obtenção de imagens escolhendo as condições experimentais que maximizem a relação sinal ruído em nossos experimentos.

# Parte I

## Apêndices

# Apêndice A

## Programa em Maple

\*\*\*\*\*

Cálculo da força entre uma ponta cônica e um plano

\*\*\*\*\*

```
> restart:
> # -----> CÁLCULO DE H(Z) (a integração é feita a
> partir G= C*x/((3-m)*(x.x)^(m/2) fórmula (9))
> VLJ:=(r,z)->4*epsilon*z*r*( (sigma^6)/(3*(r^2+z^2)^3) -
> (sigma^12)/(3*(r^2+z^2)^6) ):
> FJL:=(r,z)->-diff(VLJ(r,z),z):
> Hsc:=z->2*d1*d2*Pi*int(VLJ(r,z),r=0..infinity):
> # -----> CONTRIBUICAO DA PARTE ESFERICA DA PONTA (sc)
> Hsc1:=theta->subs(z=(z0+R*(1-cos(theta))),Hsc(z)):Hsc1(theta):
> ds2sc:=2*Pi*R^2*sin(theta):
> dHsc:=theta->-cos(theta)*Hsc1(theta)*ds2sc:dHs(theta):
> Fsc:=unapply(int(dHsc(theta),theta=0..alpha),R,z0):
> #-----> CONTRIBUICAO DA PARTE CONICA (co)
> Hcol:=r->subs(z=z0+R*(1-cos(alpha))+(r-R*sin(alpha))*tan(alpha),
Hsc(z)):
> ds2co:=2*Pi*r/cos(alpha):
> dHco:=r->-cos(alpha)*Hcol(r)*ds2co:dHco(r):
> Fco:=unapply(int(dHco(r),r=R*sin(alpha)..infinity),R,z0):
> #->Aproximação: Esfera frente a um Plano infinito(parte atrativa)
> ds2sc:=2*Pi*R^2*sin(theta):
> VLJ1:=(r,z)->4*epsilon*z*r*(sigma^6)/(3*(r^2+z^2)^3):
> FJL1:=(r,z)->-diff(VLJ1(r,z),z):
> Hsc1:=z->2*d1*d2*Pi*int(VLJ1(r,z),r=0..infinity):
> Hscla:=theta->subs(z=(z0+R*(1-cos(theta))),Hsc1(z)):
> dHsca:=theta->-cos(theta)*Hscla(theta)*ds2sc:
> Fsca:=(R,z0,alpha)->int(dHsca(theta),theta=0..alpha):
Fsca(R,z0,Pi):
> F:=(R,z0)->Fsc(R,z0)+Fco(R,z0):
```

```
> # Simplificando obtemos a fórmula de Hamaker
> -2*H*R^3/(3*z0^2*(z0+2*R)^2);válida para uma esfera (alpha=Pi)
> # Observemos que para R>>z0 obtemos a conhecida
fórmula -H*R/(6*z0^2) fórmula (11)
> # Aproximação de uma Esfera frente um Plano infinito
(partes repulsiva)
> VLJ2:=(r,z)->-4*epsilon*z*r*(sigma^12)/(9*(r^2+z^2)^6):
> FJL2:=(r,z)->-diff(VLJ2(r,z),z):
> Hsc2:=z->2*d1*d2*Pi*int(VLJ2(r,z),r=0..infinity):
> Hsc2r:=theta->subs(z=(z0+R*(1-cos(theta))),Hsc2(z)):
> dHscr:=theta->-cos(theta)*Hsc2r(theta)*dS2sc:
> Fscr:=(R,z0,alpha)->int(dHscr(theta),theta=0..alpha):
Fscr(R,z0,Pi):
> Ft:=unapply(Fsca(R,z0,Pi)+Fscr(R,z0,Pi),R,z0):
> #-----> VALOR DAS CONSTANTES

> alpha:=Pi/3:chi:=0.1:d1:=(4/1e-9)^3:d2:=d1:epsilon:=1.602e-21:sig
ma:=2
> .5e-10:
> H:=evalf(4*epsilon*sigma^6*Pi^2*d1*d2):K:=1e11:
R:=10e-9:a0:=sigma/((30 )^(1/6)):
> x*(1+x/4)/((1+x/2)^2)*(1-(sigma/(x*R))^6/30);
> #
> #
> # Gráficos dos resultados obtidos
> # Comparação das forças experimentadas pela ponta, o corpo e
a força total para R= 1 e 10 nm.
> plot([F(R,z),Fsc(R,z),Fco(R,z)],z=1.7e-10..1e-9,color=[black,red,
blue]
> ,thickness=2,title=`Ponta com radio de 10 nm.`);
> plot([F(1e-9,z),Fsc(1e-9,z),Fco(1e-9,z)],z=1.7e-10..1e-9,color=[b
lack,
> red,blue],thickness=2,title=`Ponta com radio de 1 nm.`);
> # Comparação da Força total Ft para uma ponta esférica com a fórm
ula
> (H*R/6*z0^2)*(sigma^6/(30*z0^6)-4*R^2/(z0+2*R)^2)
> # a diferença é dada em nano-Newtons
> plot( 1e9*(
> Ft(10e-9,z)-(H*R/(6*z^2))*(sigma^6/(30*z^6)-4*R^2/(z+2*R)^2))
> ,z=a0..2e-10,color=[black,red] );
> (-H*R/(6*z^2))*(1/(1+z/(2*R))^2),-H*R/(6*z^2);
> # Comparação da força de Lennard-Jones com -HR/(6z0^2) para z0>R
> plot([x*(1+x/4)/((1+x/2)^2)*(1-(sigma/(x*R))^6/30)],
x=0..5,color=[black,red]);
> #-----
> # Comparação da força de Lennard-Jones (linha azul) com a força
elástica mais a adesão de Dupré (linha vermelha),
para superfícies moles.
> #-----
> Felast:=(R,z0)->(K*sqrt(R)*(a0-z0)^(1.5)+Ft(R,a0)-2*Pi*R*chi)*
Heavisid
> e(a0-z0)+Ft(R,z0)*Heaviside(z0-a0):
> plot([Ft(R,z*Heaviside(z-1e-10)),Felast(R,z)],z=0e-10..2e-10,
color=[black,red],thickness=2);
```

# Apêndice B

## Programa em Fortran

```
C*****
C * Calcula até 23 gráficos da amplitude, da fase da oscilação do *
C * cantilever e a força a distância mínima em função de d.      *
C   Cada cálculo corresponde a distintos número de passos entre  *
C *   dmax e zero.                                               *
C *           Do 30 m=1,... fixa o número de gráficos.          *
C*****

      INTEGER KMAXX,NMAX,NVAR
      PARAMETER (KMAXX=200,NMAX=50,NVAR=2)
      INTEGER i,kmax,kount,nbad,nok,nrhs
      REAL*8 dxsav,eps,h1,hmin,x1,x2,x,y,ystart(NVAR)
      COMMON /path/ kmax,kount,dxsav,x(KMAXX),y(NMAX,KMAXX)
      REAL*8 a0,Amp,Chi,ctek,d,FactQ,HR,omega,Pi,R,sigma,T,VK
      COMMON /Dados/ a0,Amp,Chi,ctek,d,FactQ,HR,nrhs,
*                               omega,Pi,R,sigma,T,VK
      Real*8 a,fm,phi,ymax,ymin
      EXTERNAL derivs,rkqs

      CHARACTER(LEN=10)::Dir
      CHARACTER(LEN=2):: Nome_Arq
      CHARACTER(LEN=1):: Letra
      Dir='c:\TestP0\'

C   Constantes do problema
Chi   = 0.8           ! Constante de Dupré.
ctek  = 67.0         ! Constante k da mola.
dmax  = 46.0e-9      ! Valor máximo de d na varredura.
eps   = 1.0E-8       ! Tolerância na integração.
FactQ = 555.0        ! Fator de qualidade Q.
Amp   = 40.0E-9/FactQ ! Amplitude da oscilação livre é Amp*Q.
HR    = 1.0E-27      ! (Hamaker=1E-19)*(R=1E-8).
Omega = 1.0          ! Freqüência reduzida W=w/w0.
Pi    = 3.14159265358979 !
R     = 1.0E-8       ! Raio da extremidade da ponteira.
Sigma = 0.25E-9      ! Constante da força de Lennard-Jones.
a0    = Sigma/1.762734383 ! Coordenada da superfície da amostra.
T     = 2*Pi/omega    ! Período da solução harmônica.
VK    = 5.0E10        ! Constante elástica
ystart(1)=40.0e-9    ! Valor inicial de z(x=w0*t).
ystart(2)= 0.0       ! Valor inicial de V(x)=dz/dx.
```

```
C      Constantes das subrotinas do Numerical Recipes.
      nrhs=0
      h1=0.05
      hmin=0.0

      Do 30 m=1,10 ! Calcula com distintos valores de K.          30==>
      Letra=char(96+m) ! 97->a, 98->b, 99->c, 100->d, ....
      Nome_arq='8'//Letra
C      npasso é cambiado pelo Do 30 m=1,10
      npasso= 135+5*(m-1) ! Número de passos na varredura de d.
      vpasso= dmax/npasso ! Cálculo do passo da varredura em d.

C      Arquivos de dados podem ser lidos por Maple ou Origin.
      open(1,FILE=Dir//Nome_arq//'dnzx.txt') ! Amplitude vs. distância.
C      open(2,FILE=Dir//Nome_arq//'dnvz.txt') ! Espaço das fases 2D.
      open(3,FILE=Dir//Nome_arq//'dnfx.txt') ! Força no ponto mínimo.
      open(4,FILE=Dir//Nome_arq//'upzx.txt') ! Amplitude vs. distância.
C      open(5,FILE=Dir//Nome_arq//'upvz.txt') ! Espaço das fases 2D.
      open(6,FILE=Dir//Nome_arq//'upfx.txt') ! Força no ponto mínimo.

      -----
      open(7,FILE=Dir//Nome_arq//'dados.txt') ! Dados iniciais do prog..

C      Saída dos dados usados no cálculo de a(d), v(z), phi(d) e f(d).
      write(7,'(A38)')' zx amplitude vs. distância a(d)'
      write(7,'(A38)')' vz espaço das fases 2D v(z)'
      write(7,'(A38)')' fx força na distância mínima f(d)'
      Write(7,'(A12,F6.2)')' Chi=',Chi
      Write(7,'(A12,F6.2)')' k=',ctek
      Write(7,'(A12,F6.2)')' Q=',FactQ
      Write(7,'(A12,E10.5)')' Amp=',Amp*FactQ
      Write(7,'(A12,E10.5)')' HR=',HR
      Write(7,'(A12,E10.5)')' Omega=',Omega
      Write(7,'(A12,E10.5)')' R=',R
      Write(7,'(A12,E10.5)')' Sigma=',Sigma
      Write(7,'(A12,E10.5)')' a0=',a0
      Write(7,'(A12,E10.5)')' K=',VK
      Write(7,'(A12,E10.5)')' z(0)='ystart(1)
      Write(7,'(A12,E10.5)')' v(0)='ystart(2)
      Write(7,'(A12,E10.5)')' Tol=',eps
      Write(7,'(A12,I4)')' num_pas=',npasso
      Write(7,'(A12,E10.5)')' passo=',vpasso
      Close(7)

C      Loop para aproximar a ponteira da supefície da amostra.
      do 15 j=1,npasso ! ==>15
      d=dmax-(j-1)*vpasso ! Reduz a distância superfície/ponteira.
      kmax=0 ! Se kmax=0 o prog. não arquiva dados intermediarios.
      x1=0.0 ! Valor inicial de x=w0*t para a integração.
      x2=2.0*FactQ*T ! Valor final de x=w0*t para a integração.
      call odeint(ystart,NVAR,x1,x2,eps,h1,hmin,nok,nbad,derivs,rkqs)
```

```
kmax=200 ! Arquivo o máximo de 200 pontos para z(x) e V(x).
x1=x2          ! Valor inicial de x=w0*t.
x2=x1+5.0*T    ! Valor final de x=w0*t.
dxsav=(x2-x1)/150.0 ! Intervalo mínimo para arquivar dados.
call odeint(ystart,NVAR,x1,x2,eps,h1,hmin,nok,nbad,derivs,rkqs)
ymax=0        ! Cálculo da amplitude a em z(x)=a*cos(Wx+phi),
ymin=0        ! computando (ymax-ymin)/2.
do 11 i=1,kount !                                     11==>
  IF (y(1,i)>ymax) then
    ymax=y(1,i) ! Porque cos(x) é plano nos máximos
  ENDIF        ! e nos mínimos, as coordenadas
  IF (y(1,i)<ymin) then ! destes valores extremos não podem
    ymin=y(1,i) ! ser usadas para calcular a fase phi.
  ENDIF

C      Saída para teste dos resultados numéricos.
C      write(1,'(E12.6,2x,E12.6)') x(i),y(1,i) ! arquiva z(x)
C      write(2,'(E12.6,2x,E12.6)') y(1,i),y(2,i) ! arquiva V(z)
C      write(3,'(E12.6,2x,E12.6)') x(i),y(2,i) ! arquiva V(x)

11  continue !                                     11<==
    a=(ymax-ymin)/2.0 ! Amplitude a de z(x)=a*cos(Wx+phi).

    do 12 i=2,kount ! Cálculo da fase phi de z(x),          12==>
      IF ((y(1,i-1).ge.0.0).and.(y(1,i).le.0.0)) THEN
        phi=(y(1,i)*x(i-1)-y(1,i-1)*x(i))/(y(1,i)-y(1,i-1))
        exit ! A fase é determinada calculando a
      ENDIF ! posição dos zeros de cos(Wx+phi).

12  continue !                                     12<==
    phi=180-omega*(phi-x1)*180/Pi ! Cálculo da fase phi de z(x)

    IF ((d-a).GT.a0) THEN ! Cálculo da força
      fm=- (HR/(6*((d-a)**2)))*(1.0-(a0/(d-a))**6) ! superf./ponteira
    ELSE ! no valor mínimo
```

```

fm=(VK*sqrt(R)*(a0+a-d)**1.5-2*Pi*R*Chi)      ! da distancia
ENDIF                                           ! igual a d-a.

C      Saída na tela do monitor para controle do funcionamento do prog.
write(*,'(A5,E10.4,A7,E10.4,A7,E10.4,A4,E10.4,A4,E10.4)')
* ' d=',d,' a(0)=',ystart(1),' v(0)=',ystart(2),' a=',a,'fm=',fm

C      Estes arquivos de saída podem ser lidos com Maple ou Origin.
write(1,'(E14.7,2x,E14.7)') d,a      ! Arquiva a amplitude, a(d).
write(3,'(E14.7,2x,E14.7)') d,fm    ! Arquiva a força(d-a), f(d).
15  continue !                               15<==
close(1)
C      close(2)
close(3)

C      Loop para afastar a ponteira da superfície da amostra.
do 19 j=1,npasso !                               19==>
d=j*vpasso ! Incrementa a distância superfície/ponteira.
kmax=0      ! Se kmax=0 o prog. não arquiva dados intermediarios.
x1=0.0      ! Valor inicial de x=w0*t para a integração.
x2=2*FactQ*T ! Valor final de x=w0*t para a integração.

call odeint(ystart,NVAR,x1,x2,eps,h1,hmin,nok,nbad,derivs,rkqs)

kmax=200    ! Máximo de 200 pontos para z(x) e V(x).
x1=x2      ! Valor inicial de x=w0*t para a integração.
x2=x2+5*T  ! Valor final de x=w0*t para a integração.
dxsav=(x2-x1)/150.0 ! Intervalo mínimo para arquivar dados.

call odeint(ystart,NVAR,x1,x2,eps,h1,hmin,nok,nbad,derivs,rkqs)

ymax=0      ! Cálculo da amplitude a em z(x)=a*cos(Wx+phi),
ymin=0      ! computando (ymax-ymin)/2.
do 17 i=1,kount !                               17==>
  IF (y(1,i)>ymax) then
    ymax=y(1,i) ! Porque cos(x) é plano nos máximos
  ENDIF        ! e nos mínimos, as coordenadas

  IF (y(1,i)<ymin) then ! destes valores extremos não podem
    ymin=y(1,i) ! ser usadas para calcular a fase phi.
  ENDIF

C      Saída para teste dos resultados numéricos.
C      write(4,'(E12.6,2x,E12.6)') x(i),y(1,i) ! z(x)
C      write(5,'(E12.6,2x,E12.6)') y(1,i),y(2,i) ! v(z)
C      write(6,'(E12.6,2x,E12.6)') x(i),y(2,i) ! V(x)

17  continue !                               17<==
a=(ymax-ymin)/2.0 ! Amplitude a de z(t)=a*cos(Wx+phi).

do 18 i=2,kount ! Cálculo de phi em z(x)=a*cos(Wx+phi), 18==>
  IF ((y(1,i-1).ge.0.0).and.(y(1,i).le.0.0)) THEN
    phi=(y(1,i)*x(i-1)-y(1,i-1)*x(i))/(y(1,i)-y(1,i-1))
    exit ! A fase é determinada calculando a
  ENDIF ! posição dos zeros de cos(Wx+phi).
18  continue !                               18<==
phi=180-omega*(phi-x1)*180/Pi ! Cálculo da fase phi de z(t).

  IF ((d-a).GT.a0) THEN ! Cálculo da força
    fm=- (HR/(6*((d-a)**2)))*(1.0-(a0/(d-a))**6) ! ponteira/superf.
  ELSE ! para o valor
    fm=(VK*sqrt(R)*(a0+a-d)**1.5-2*Pi*R*Chi) ! mínimo de y(1)+d,

```

```
ENDIF ! igual a d-a.
C Saída na tela do monitor para controle do funcionamento do prog.
write(*, '(A5,E10.4,A7,E10.4,A7,E10.4,A4,E10.4,A4,E10.4)')
* ' d=',d,' a(0)=' ,ystart(1),' v(0)=' ,ystart(2),' a=' ,a,' fm=' ,fm
C Estos arquivos de saída podem ser lidos com Maple ou Origin.
write(4, '(E14.7,2x,E14.7)') d,a ! Arquiva a amplitude a(d).
write(6, '(E14.7,2x,E14.7)') d,fm ! Arquiva a força(d-a) fm(d).
19 continue ! 19<==
close(4)
C close(6)
30 continue
END ! Fim do programa principal (usa derivs,odeint,rkck e rkqs ).
```

SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)

```
INTEGER nrhs
REAL*8 x,y(*),dydx(*)
REAL*8 A0,Amp,Chi,ctek,d,FactQ,HR,omega,Pi,R,sigma,T,VK
COMMON /Dados/A0,Amp,Chi,ctek,d,FactQ,HR,,nrhs,
* omega,Pi,R,sigma,T,VK
nrhs=nrhs+1
```

```
C >>> A transformação da equação diferencial <<<
C  $m \cdot dv/dt = -k \cdot z - m \cdot \gamma \cdot v + A \cdot k \cdot \cos(w \cdot t) + f(z+d)$ ,  $v = dz/dt$ .
C dividindo por m e usando  $w_0^2 = k/m$  e  $\gamma = w_0/Q$ , resulta:
C  $dv/dt = -w_0^2 \cdot z - w_0 \cdot v/Q + A \cdot w_0^2 \cdot \cos(w \cdot t) + w_0^2 \cdot f(z+d)/k$ .
C definindo  $x = w_0 \cdot t$ ,  $W = w/w_0$ ,  $z = y(1)$  e  $V = y(2) = dy(1)/dx$  obtemos:
C  $dy(2)/dx = -y(1) - y(2)/Q + A \cdot \cos(Wx) + f(z+d)/k$ .
```

```
dydx(1)=y(2) !veloc
IF (((y(1)+d)).GT.a0) THEN !
dydx(2)=-y(1)-y(2)/FactQ+Amp*dcos(omega*x) !força
* - (HR/(6*((y(1)+d)**2)))*(1.0-(a0/(y(1)+d))**6)/ctek !força
ELSE !
dydx(2)=-y(1)-y(2)/FactQ+Amp*dcos(omega*x) !força
* + (VK*sqrt(R)*(a0-Y(1)-d)**1.5-2*Pi*R*Chi)/ctek !força
ENDIF !
```

```
C return
END
```

```
C*****
C   * Calcula a Amplitude em função da frequência para distintos   *
C   * valores da constante elástica K.                             *
C*****

      INTEGER KMAXX,NMAX,NVAR
      PARAMETER (KMAXX=200,NMAX=50,NVAR=2)
      INTEGER i,kmax,kount,nbad,nok,nrhs
      REAL*8 dxsav,eps,h1,hmin,x1,x2,x,y,ystart(NVAR)
      COMMON /path/ kmax,kount,dxsav,x(KMAXX),y(NMAX,KMAXX)
      REAL*8 A0,Amp,Chi,ctek,d,FactQ,HR,omega,Pi,R,sigma,T,VK
      COMMON /Dados/ A0,Amp,Chi,ctek,d,FactQ,HR,nrhs,
      *                omega,Pi,R,sigma,T,VK
      REAL*8 a,phi,vpasso,ymax,ymin
      EXTERNAL derivs,rkqs

CHARACTER(LEN=9)::Dir
CHARACTER(LEN=2)::Nome_Arq
CHARACTER(LEN=1)::Letra
      Dir='c:\Teste\'

Do 30 m=1,10 ! Calcula com distintos valores de K.           30==>
      Letra=char(96+m) ! 97->a, 98->b, 99->c, 100->d, ....
      Nome_arq='K'//Letra

C   Arquivos de dados podem ser lidos por Maple ou Origin.
C   Arquivos de dados podem ser lidos por Maple ou Origin.
open(1,FILE=Dir//Nome_arq//'dnzx.txt') ! Amplitude vs. omega(down).
C   open(2,FILE=Dir//Nome_arq//'dnvz.txt') ! Espaço das fases 2D.
open(3,FILE=Dir//Nome_arq//'dnvx.txt') ! Angulo vs. omega(down).
open(4,FILE=Dir//Nome_arq//'upzx.txt') ! Amplitude vs. omega(up).
C   open(5,FILE=Dir//Nome_arq//'upvz.txt') ! Espaço das fases 2D.
open(6,FILE=Dir//Nome_arq//'upvx.txt') ! Angulo vs. omega(up).
open(7,FILE=Dir//Nome_arq//'dados.txt') ! Dados iniciais do prog.

C   Constantes do problema
Chi   = 0.8           ! Constante de Dupré.
      ctek  = 60.0     ! Constante k da mola.
d     = 20.0e-9      ! Valor de d na varredura de W=w/w0.
      eps=1.0E-8      ! Tolerância na integração.
      FactQ=555.0     ! Fator de qualidade Q.
      Amp  = 40.0E-9/FactQ ! Amplitude da oscilação livre é Amp*Q.
      HR   = 1.0E-27    ! (Hamaker=1E-19)*(R=1E-8).
npasso= 51           ! Número de pasos na variação de omega.
Wmax  = 1.01         ! Valor máximo de omega=w/w0.
vpasso= 2*(Wmax-1)/npasso ! Valor do passo de omega.
Pi    = 3.14159265358979 !
      R    = 1.0E-8     ! Raio da ponta da ponteira.
      Sigma = 0.25E-9   ! Constante da força de Lennard-Jones.
a0 = Sigma/1.762734383 ! Coordenada da superfície da amostra.
C   VK é cambiada pelo Do 30 m=1, 10
VK    = 1.0E10*m     ! Constante elástica.
C

ystart(1)=0.0E-9     ! valor inicial de z(x=w0*t).
ystart(2)=0.0       ! Valor inicial de V(x)=dz/dx.

C   Saída dos dados usados no cálculo de a(d), v(z), phi(d) e f(d).
write(7,'(A38)') ' zx amplitude vs. distância a(W)'
write(7,'(A38)') ' vz espaço das fases 2D v(z)'
write(7,'(A38)') ' vx phi em função de omega phi(W)'
```

```

Write(7, '(A12,F6.2)') ' Chi=', Chi
Write(7, '(A12,F6.2)') ' k=', ctek
Write(7, '(A12,E11.5)') ' Q=', FactQ
Write(7, '(A12,E11.5)') ' Amp=', Amp*FactQ
Write(7, '(A12,E11.5)') ' HR=', HR
Write(7, '(A12,E11.5)') ' d=', d
Write(7, '(A12,E11.5)') ' R=', R
Write(7, '(A12,E11.5)') ' Sigma=', Sigma
Write(7, '(A12,E11.5)') ' a0=', a0
Write(7, '(A12,E11.5)') ' K=', VK
Write(7, '(A12,E11.5)') ' z(0)=' , ystart(1)
Write(7, '(A12,E11.5)') ' v(0)=' , ystart(2)
Write(7, '(A12,E11.5)') ' Tol=' , eps
Write(7, '(A12,I4)') ' num_pas=' , npasso
Write(7, '(A12,E11.5)') ' passo=' , vpasso
Close(7)
write(*, '(A20)') Dir//Nome_arq//'dados.txt'

```

C Constantes das subrotinas do Numerical Recipes.

```

nrhs=0
hl=0.05
hmin=0.0

```

```

do 15 j=1,npasso+1 ! Omega é a frequencia relativa W=w/w0. ==>15
omega=Wmax-(j-1)*vpasso ! Diminue a frequencia relativa omega.
T=2*Pi/omega ! Período da solução harmônica.
kmax=0 ! Se kmax=0 o prog. não arquiva dados intermediarios.
x1=0.0 ! Valor inicial de x para a integração.
x2=2*FactQ*T ! valor final de x para a integração.
call odeint(ystart,NVAR,x1,x2,eps,hl,hmin,nok,nbad,derivs,rkqs)
kmax=200 ! Arquiva o máximo de 200 pontos para z(x) e V(x),
x1=x2 ! a partir do valor inicial x1 de x=w0*t.
x2=x2+5*T ! até o valor final x2 de x=w0*t.
dxsav=(x2-x1)/150.0 ! Intervalo mínimo para arquivar dados.
call odeint(ystart,NVAR,x1,x2,eps,hl,hmin,nok,nbad,derivs,rkqs)
ymax=0 ! Cálculo da amplitude a em z(x)=a*cos(W*x+phi),
ymin=0 ! computando (ymax-ymin)/2.

```

```

do 11 i=1,kount ! 11==>
IF (y(1,i)>ymax) then
ymax=y(1,i) ! Porque cos(x) é plano nos máximos
ENDIF ! e nos mínimos, as coordenadas
IF (y(1,i)<ymin) then ! destes valores extremos não podem
ymin=y(1,i) ! ser usadas para calcular a fase phi.
ENDIF

```

```

c write(1, '(E12.6,2x,E12.6)') x(i),y(1,i) ! z(x)
c write(2, '(E12.6,2x,E12.6)') y(1,i),y(2,i)/omega ! v(z)
c write(3, '(E12.6,2x,E12.6)') x(i),y(2,i)/omega ! v(x)/omega

```

```

11 continue ! 11<==
a=(ymax-ymin)/2.0 ! Amplitude a de z(x)=a*cos(W*x+phi).

```

```

do 12 i=2,kount ! Cálculo da fase phi de z(x). 12==>
IF ((y(1,i-1).ge.0.0).and.(y(1,i).le.0.0)) THEN
phi=(y(1,i)*x(i-1)-y(1,i-1)*x(i))/(y(1,i)-y(1,i-1))
exit ! A fase é determinada calculando a
ENDIF ! posição dos zeros de cos(W*x+phi).

```

```

12 continue ! 12<==
phi=180-omega*(phi-x1)*180/Pi ! Fase phi de z(x)=a*cos(W*x+phi).

```

C Saída na tela do monitor para controle do funcionamento do prog.

```

write(*, '(A5,E12.6,A7,E10.4,A7,E10.4,A4,E10.4,A4,f9.2)')
* ' W=', omega, ' a(0)=' , ystart(1), ' v(0)=' , ystart(2),
* ' a=', a, ' f=', phi

```

```
c      Estos arquivos de saída podem ser lidos com Maple ou Origin.
write(1, '(E12.6,2x,E12.6)') omega,a      ! Arquivo a(omega).
write(3, '(E12.6,2x,E12.6)') omega,phi   ! Arquivo phi(omega).

15     continue !                                     15<==

      do 19 j=1,npasso+1 ! Omega é a frequencia relativa W=w/w0. ==>19
omega=(2-Wmax)+(j-1)*vpasso ! Aumenta a freq. relativa omega.
T=2*Pi/omega                ! Período da solução harmônica.
kmax=0 ! Se kmax=0 o prog. não arquiva dados intermediarios.
x1=0.0                      ! Valor inicial de x=w0*t na integração.
x2=2*FactQ*T                ! Valor final de x=w0*t na integração.
call odeint(ystart,NVAR,x1,x2,eps,h1,hmin,nok,nbad,derivs,rkqs)
kmax=200                    ! Máximo de 200 pontos para z(x) e V(x).
x1=x2                      ! Valor inicial de x=w0*t na integração.
x2=x2+5*T                  ! Valor final de x=w0*t na integração.
dxsav=(x2-x1)/150.0        ! Intervalo mínimo para arquivar dados.
call odeint(ystart,NVAR,x1,x2,eps,h1,hmin,nok,nbad,derivs,rkqs)
ymax=0 ! Cálculo da amplitude a em z(x)=a*cos(W*x+phi),.
ymin=0 ! computando (ymax-ymin)/2.
do 17 i=1,kount !                                     17==>
  IF (y(1,i)>ymax) then
    ymax=y(1,i) ! Porque cos(x) é plano nos máximos
  ENDIF ! e nos mínimos, as coordenadas
  IF (y(1,i)<ymin) then ! destes valores extremos não podem
    ymin=y(1,i) ! ser usadas para calcular a fase phi.
  ENDIF

17     continue !                                     17<==
a=(ymax-ymin)/2.0 ! Amplitude a de z(x)=a*cos(W*x+phi),

      do 18 i=2,kount ! Cálculo da fase phi de z(x)a*cos(Wx+phi).18==>
  IF ((y(1,i-1).ge.0.0).and.(y(1,i).le.0.0)) THEN
    phi=(y(1,i)*x(i-1)-y(1,i-1)*x(i))/(y(1,i)-y(1,i-1))
    exit
  ENDIF

C      Saída para teste dos resultados numéricos.
C      write(1, '(E12.6,2x,E12.6)') x(i),y(1,i) ! arquiva z(x)
C      write(2, '(E12.6,2x,E12.6)') y(1,i),y(2,i) ! arquiva V(z)
C      write(3, '(E12.6,2x,E12.6)') x(i),y(2,i) ! arquiva V(x)

18     continue !                                     18<==

C      Saída na tela do monitor para controle do funcionamento do prog.
phi=180-omega*(phi-x1)*180/Pi ! fase de z(t).
write(*, '(A5,E12.6,A7,E10.4,A7,E10.4,A4,E10.4,A4,f9.2)')
* ' W=',omega,' a(0)=',ystart(1),' v(0)=',ystart(2),
* ' a=',a,' f=',phi

c      Estos arquivos de saída podem ser lidos com Maple ou Origin.
write(4, '(E12.6,2x,E12.6)') omega,a ! a(omega)
write(6, '(E12.6,2x,E12.6)') omega,phi ! phi(omega)

19     continue !                                     19<==

30     continue !                                     30<==

      END ! Fim do programa principal (usa derivs,odeint,rkck e rkqs).

SUBROUTINE derivs(x,y,dydx) ! CÁLCULO DAS DERIVADAS.

INTEGER nrhs
REAL*8 x,y(*),dydx(*)
```



# Referências

- [1] T. G. Rochow, P.A. Tucker: *Introduction to microscopy of light, electrons, x-rays or acustics*, 2º edição, Plenum Press - N.Y. and London, 1994.
- [2] G.Binnig and H.Rohrer, *Physic Review Letters* **56** (9), (1986).
- [3] C.J. Chen: *Introduction to scanning tunnelling microscopy*, 1º edição, Oxford University Press - N.Y., 1993.
- [4] J. Israelachvili: *Intermolecular Forces*, Academic Press, N.Y., 1997. Ed. 6, chapter 1.
- [5] J.E. Stern, B.D. Terris, H.J. Mamim, and D. Rugar, *J. Appl. Phys. Letters* **53** (26), (1988).
- [6] B.D. Terris, J.E.Stern, D.Rugar and H.J. Mamim, *Physic Review Letters* **63** (24), (1989).
- [7] C. Schönenberger and S.F. Alvarado, *Physic Review Letters* **65** (25), (1990).
- [8] R. Lüthi, H. Haefke, K. -P. Meyer, L.Howald and H. -J. Güntherodt, *J.Appl.Phys.* **74** (12), (1993).
- [9] M. Cremona, M. H. P. Maurício, L. C. Scavarda do Carmo, R. R. Avilez, R. Prioli, V. B. Nunes, S. I. Zanette, A. O. Caride and M. P. Albuquerque, *Acta Microscópica* **6**, 138, (1998).

- [10] M. Cremona, M. H. P. Maurício, L. C. Scavarda do Carmo, R. Prioli, V. B. Nunes, S. I. Zanette, A. O. Caride, *and* M. P. Albuquerque, *Journal of Microscopy* **197** (260), (2000).
- [11] S. I. Zanette, A. O. Caride, G. L. Klimchiskaya, V. B. Nunes *and* R. Prioli, *aceito na Surface Science*.
- [12] E. B. Araújo, J. A. Eiras, V. B. Nunes *and* S. I. Zanette, *submetido a Solid State Communications*.
- [13] C. Argento *and* H. French, *J. Appl. Phys. Letters* **80** (11), (1996).
- [14] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann *and* J. Berger, *Eur. Phys. J. B* **2** (1998).
- [15] Y. Martin, C.C. Williams *and* H.K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys. Letters* **61** (10), (1987).
- [16] Rodrigo Prioli, *Tese de Doutorado, CBPF, (1998)*.
- [17] B. Anczykowski, D. Krüger *and* H. Fuchs, *Physic Review B*, **53** (23), 15485, (1996 – I).
- [18] B. Anczykowski, J.P. Cleveland, D. Krüger, V. Elings, H. Fuchs, *Appl. Phys. A* **66**, S885-S889, (1998).
- [19] D. Sarid: *Scanning Force Microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces*, edição revisada, Oxford University Press, N.Y. - Oxford, 1994.
- [20] Franz J. Giessibl, *Physic Review B*, **56** (24), 16010, (1997).
- [21] M. Marth, D. Maier, J. Honerkamp, R. Brandsch *and* G. Bar, *J. Appl. Phys.*, **85** (10), 7030, (1999).
- [22] U. Dürig, J. K. Gimzewski *and* D. W. Pohl, *Physic Review Letters*, **57**, 2403, (1986).
- [23] N. Sasaki *and* M. Sukuda, *J. Appl. Phys.*, **37**, L533, (1998).

- [24] N.Bogoliubov, Y.A.Mitropolsky: *Asymptotic Methods in Theory of Non – Linear Oscillations*, Ed Hindustan Publ, N.Delphi, (1961).
- [25] N. A. Burnham, O. P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, P-J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. kulik, H. M. Pollock and G. A. D. Briggs. *Nanotechnology*, **8**, 67-75, (1997).
- [26] Richard H. Enns, George C. McGuire: *NonLinear Physics with Maple for Scientists and Enginners*, Birkhäuser, Boston, (1997).
- [27] E.Fehlberg, *Computing*, **6** (61), (1970).
- [28] J. Israelachvili: *Intermolecular Forces*, Academic Press, N.Y 1992. Ed 6, chapter 15.
- [29] M.Hoummady, E.Rochat and E. Farnaut, *Appl. Phys. A*, **66**, S935, (1998).
- [30] M.Marsh, D.Maier et al, *J.Appl.Phys.*, **37**(10), 7030, (1999).
- [31] Ricardo Garcia and Alvaro San Paulo, *Physic Review B*, **60** (7), 4961, (1999 – I).

**“ESTUDO DA DINÂMICA DO SISTEMA PONTE-SUPEFÍCIE NO  
MODO DE TAPPING EM UM MICROSCÓPIO DE FORÇA  
ATÔMICA”**

**VALERIA BAPTISTA NUNES**

Tese apresentada no Centro Brasileiro de  
Pesquisas Física, fazendo parte da Banca  
examinadora os seguintes Professores:

Suzana Izabel Zanete/CBPF

Rodugo Prioli Menezes/PUC-RJ

Marcio Portes de Albuquerque/CBPF

Anibal Omar Caride/CBPF