

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM PROTÓTIPO AFM/STM
PARA ELETRODEPOSIÇÃO LOCALIZADA**

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica

DANIEL HENRIQUE CAMARGO DE SOUZA

Florianópolis, Março de 2010

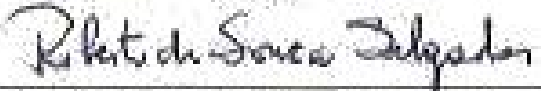
IMPLEMENTAÇÃO DE UM PROTÓTIPO AFM/STM PARA ELETRODEPOSIÇÃO LOCALIZADA

DANIEL HENRIQUE CAMARGO DE SOUZA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Elétrica, Área de
concentração Circuitos e Sistemas Integrados, e aprovada
em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em
Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa
Catarina.



Carlo Requião da Cunha, Phd.
Orientador



Roberto de Souza Salgado, Dr.
Coord. do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora:



Carlo Requião da Cunha, Phd.
Presidente



André Avellino Passa, Dr.



Samir Abrão Mussa, Dr.



Lia Silva de Oliveira, Dr^a.

Dedico este trabalho aos gigantes da ciência, nos quais em seus ombros me apoiei.

AGRADECIMENTOS

- A CAPES, pelo Apoio financeiro nesses dois anos de mestrado.
- Ao meu Orientador Prof. Phd. Carlo Requião da Cunha, pela sua orientação, conversas e conjecturas.
- Ao pessoal do LCI e do GruDE, pela companhia e amizade.
- Ao Amigo. Daniel Lohmann, pela sua parceria, ajuda, apoio e, pelo seu trabalho pioneiro desenvolvido anteriormente a este.
- Ao Amigo. José da Silva Junior, por sua contribuição com discussões, indicações de referências e revisão do texto.
- A Dra. Regina Rodrigues Camargo, Pela correção textual.
- A minha família, por acreditarem em minha capacidade e, por me apoiarem em todas as horas.
- A minha mãe Eloina Camargo de Souza, por sua Bravura, perseverança e, por ter ensinado-me o que sei.
- Ao meu irmão e Amigo de todas as horas Dionei Heloi de Souza, apenas pela sua existência.
- A Cristina Stein, se hoje sou um grande homem, certamente ela é a grande mulher ao meu lado.
- Ao pessoal do PGEEL_{TEX} e ao L_{TEX}, Por colocarem o "word" no chinelo.

Resumo da Dissertação apresentada à UFSC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

IMPLEMENTAÇÃO DE UM PROTÓTIPO AFM/STM PARA ELETRODEPOSIÇÃO LOCALIZADA

Daniel Henrique Camargo de Souza

Março / 2010

Orientador: Carlo Requião da Cunha, Phd..

Área de Concentração: Circuitos e Sistemas Integrados.

Palavras-chave: AFM, STM, LI, Eletrodeposição.

Número de Páginas: 108

O estado da arte em eletrônica, direciona os estudos para o desenvolvimento de técnicas de nanofabricação de dispositivos, sistemas e nanoestruturas eletrônicas. Assim sendo, Neste trabalho temos exposto o estudo da eletrodeposição de tetrafluoroborato em substrato de ouro por intermédio de um protótipo de AFM/STM. Construído e desenvolvido para atender as necessidades de caracterização desse estudo. Sendo que, como eletrólito usou-se o líquido iônico a temperatura ambiente (LI) tetrafluoroborato de 1-metil-3-butylimidazólio. Tal estudo contribui para o entendimento do processo de eletrodeposição via LI assistido com AFM/STM. Sendo um promissor método de nanofabricação de dispositivos eletrônicos, dopagem local, ou em processos secundários da fabricação de circuitos integrados. O desenvolvimento de um protótipo de AFM/STM, ferramenta crucial para quem deseja trabalhar em nanoescala e nanomanipulação, aparece no entendimento do controle das variáveis do sistema, sendo imprescindível para o domínio em tal nível de averiguação e enriquecedor para o entendimento em nanotecnologia.

Abstract of Dissertation presented to UFSC as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Electrical Engineering.

IMPLEMENTATION OF A AFM/STM PROTOTYPE FOR LOCALIZED ELECTRODEPOSITION

Daniel Henrique Camargo de Souza

Março / 2010

Advisor: Carlo Requião da Cunha, Phd..

Area of Concentration: Circuits and Integrated Systems.

Keywords: AFM, STM, LI, Electrodeposition.

Number of pages: 108

The state of the art of electronics science is rapidly moving towards the realm of nanotechnology. This work shows the study of electrodeposition of tetrafluorborate on substrates of gold. We achieve this through the use of a SPM prototype as an electrode acting on a room temperature ionic liquid (RTIL). In our case tetrafluorborate 1-methyl-3-butylimidazolium is used. It was found that clusters containing fluor are deposited with the technique and an electrochemical window of 3.6 Volts is achieved. We hope that this study enhances the understanding of the growth of structures at the nanoscale regime.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	AFM/STM	23
1.2	LI	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Microscopio de Varredura por Ponta de Prova	25
2.2	Interações entre a Sonda e a Superfície	25
2.2.1	Força Atômica	25
2.2.2	Corrente de Tunelamento	28
2.3	Sonda QTF	29
2.3.1	Modelagem da Sonda	30
2.4	Processos de Eletrodeposição	31
2.4.1	LI como eletrólitos	32
2.4.2	Eletrodeposição localizada	33
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	37
3.1	Construção da sonda QTF	37
3.1.1	Preparação da Ponta de Prova	39
3.2	Controle do SPM	40
3.2.1	Aproximação no eixo Z	40
3.2.2	Suporte Mecânico	44
3.2.3	Projeto Eletrônico	46
3.2.3.1	Controle da Frequência	46
3.2.3.2	Controle da aproximação da sonda	49
3.2.3.3	Acionamento dos nanomotores	51
3.2.3.4	Acionamento do PiezoTubo	52
3.2.4	Softwares de Controle	53
3.2.4.1	Frequência de Ressonância	54
3.2.4.2	Levantamento da curva de aproximação	54
3.2.4.3	Caracterização I/V	55
3.3	Líquidos iônicos	56
3.3.1	Síntese do LI	56
3.3.2	Caracterização por RMN	58
3.4	Eletrodeposição localizada	58
3.4.1	Voltametria Cíclica localizada	59

3.4.2	Visualização por MEV	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1	Ponta de prova	63
4.2	Caracterização da Sonda QTF	65
4.3	Curva de aproximação	66
4.3.1	Lennard-Jones ouro-ouro	67
4.3.2	Lennard-Jones ouro-LI	69
4.4	Eletrodeposição localizada	70
4.4.1	Voltametria Cíclica	72
4.4.2	MEV	73
5	APLICAÇÕES, CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FI- NAIS.....	77
5.1	Aplicações	77
5.2	Conclusões	77
5.2.1	Aprimoramentos e melhorias possíveis	79
5.2.2	Considerações Finais	80
	Apêndice A – Folhas de projeto do suporte mecânico.....	87
	Apêndice B – Fluxogramas dos Softwares.....	97
	Apêndice C – Espectros de RMN de tetrafluoroborato de 1- metil-3-butimidazol.....	101
	Anexo A – Folha de dados do Piezotubo.....	105

LISTA DE FIGURAS

1	Curva de Lennard-Jones, ou potencial 6-12	27
2	Modelo da sonda	30
3	Voltametria cíclica do $[BMim]^+PF_6^-$ em diferentes temperaturas. [1]	34
4	Sonda construída.	37
5	(a)Modelo Eletrico do QTF. (b)QTF Aberto.	38
6	Circuito para correção da C_p	39
7	Cisalhamento da placa de piezo	41
8	Bloco de piezos formando o nanomotor	42
9	Formato final do nanomotor	42
10	Funcionamento do piezotubo	43
11	Gráfico do Deslocamento do piezotubo	44
12	(a)Projeto do suporte mecânico elaborado em "Solid Woks". (b)Montagem do Suporte	45
13	Base do Protótipo	46
14	Fluxograma do Funcionamento do PLL	47
15	Circuito Comparador de Fase	48
16	Circuito Comparador da Amplitude	48
17	Fluxograma do Controle dos Piezos	49
18	Circuito da Fonte de +/-150VDC	50
19	Circuito do Amplificador	51
20	Circuito do oscilador exponencial.	52
21	Circuito Conversor I/V	56
22	(a)Cátion e Ânion. (b)Contra íons. -Figura extraída da referência [2]	57
23	Síntese de $Bmim.BF_4$	57
24	Modelagem da Voltametria Cíclica	60
25	Ponta de prova da sonda de tungstênio (W). O detalhe mostra a sonda conectada ao QTF.	63
26	Imagem aumentada da ponta de prova de Tungstênio (W). O detalhe mostra a mesma imagem em uma escala de 5 μ m e o sub-detalhe mostra a sonda conectada ao QTF.	64
27	Ponta de prova da sonda de ouro (Au). O detalhe mostra a sonda conectada ao QTF.	65

28	Imagem aumentada da ponta de prova de Ouro (Au). O detalhe mostra a mesma em uma escala de 10um e o sub-detalle mostra a sonda conectada ao QTF.	66
29	Caracterização da f_0 da Sonda de QTF	67
30	Curva de LJ para Au-Au	68
31	Curva de LJ com ponta de prova submersa no LI .	69
32	Caracterização da sonda fora do LI	70
33	Caracterização da sonda dentro do LI	71
34	Voltametria Cíclica	72
35	Caracterização da sonda Após a VC	73
36	Ponto eletrodepositado de tetrafluoroborato BF_4 . .	75
37	Espetro da análise de EDS no ponto observado . .	75
38	Fluxograma da Caracterização da f_0 da Sonda . .	97
39	Levantamento do Potencial de Lennard-Jones . . .	98
40	Rotina de resposta do PIC16F877	99
41	Janela do Software desenvolvido	100

LISTA DE TABELAS

1	Coefficientes de atrito - Safira.	43
2	Dimensões do Piezo Tubo	45
3	Comandos entre o computador e o PIC16F877 . . .	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

STM, Microscópio de varredura por tunelamento
SPM, Microscópio de varredura por ponta de prova
AFM, Microscópio de força atômica
LI, Líquidos Iônicos
QTF, Diapasão ressonador de cristal de quartzo
VC, Voltametria cíclica
[BMim], 1-Butil-3-Metilimidazólio
PF₆⁻, Hexafluorofosfato
KOH, Hidróxido de Potássio
MEV, Microscopia Eletrônica de Varredura
Å, Angstroms
PLL, Laço fechado de Fase
DDS, Sintetizador Digital de Frequência
AmpOps, Amplificadores Operacionais
XOR, Porta ou-exclusivo
A/D, Conversor Analógico Digital
Db, Decibéis
D/A, Conversor Digital Analógico
CI, Circuito Integrado
JAVA, Linguagem de programação orientada a objetos
I/V, Curva de resposta de Corrente *versus* Tensão
Bmim.BF₄, Tetrafluoroborato de 1-butil-3-Metilimidazólio
KBF₄, Tetrafluoroborato de Potássio
RMN, Ressonância Magnética Nuclear
EDS, Energia Dispersiva de Raio-x
CVD, Chemical Vapor Deposition
FPGA, Arranjo de Portas Programável em Campo

1 INTRODUÇÃO

A busca pelo conhecimento é uma das características mais surpreendentes da humanidade, principalmente nos últimos séculos em que se tornou mais intensa nas atividades do homem, refletindo diretamente nos aspectos sociais, convívio, cultura e em vários outros pontos de sua personalidade. Isso acarretou em mudanças, pois a descoberta do novo cria possibilidades de mudanças e, as necessidades do passado se diferem das atuais. Assim, esse ciclo se perpetua de maneira que o homem continua sempre à procura do saber, em busca de explorar o desconhecido. Dessa forma, hoje temos um alto estágio do avanço tecnológico.

Atualmente, as pesquisas em áreas tecnológicas são intensas e trazem resultados rápidos e expressivos. A eletrônica é uma dessas áreas que mais evolui e cresce. Desde a descoberta do transistor, há pouco mais de 60 anos, a miniaturização desses componentes é veloz; os trabalhos desenvolvidos são inúmeros e os resultados nós vemos no nosso dia-a-dia. Sabe-se que a maioria dos estudos recentes são direcionados para a obtenção de dispositivos com tamanho molecular ou até atômico, assunto que já era discutido em 1959 por R. Feynman [3].

Quando temos um direcionamento para tal nível de miniaturização, é imprescindível o investimento de esforços no estudo e entendimento do comportamento fenomenológico das estruturas que irão compor esses sistemas. Como estamos falando de moléculas e átomos, perdemos o legado construído pelas leis clássicas ou semi-clássicas, que eram até, então, usadas no entendimento dos dispositivos eletrônicos de tamanho micrométrico. Precisamos de teorias como a mecânica quântica e a mecânica estatística para poder modelá-los. Além disso, os métodos e experimentos se tornaram complexos, exigindo das pesquisas uma evolução deles. Dessa maneira, é indispensável o desenvolvimento de ferramentas e equipamentos de medidas capazes de alcançar tal nível de observação e averiguação.

A fim de expandir o alcance desses estudos, em 1981, G.

Binnig e H. Rohrer [4]¹ desenvolveram uma ferramenta crucial no estudo de estruturas nanométricas: o microscópio de varredura por tunelamento (STM , *Scanning tunneling microscope*), o primeiro tipo de microscópio de varredura por ponta de prova (SPM , *Scanning Probe Microscope*) que nos dá a possibilidade de alcançar o mundo nanométrico e fornece informações essenciais para entender os fenômenos envolvidos nesses sistemas. É importante neste ponto do trabalho esclarecer que SPM é uma denominação para qualquer microscópio que utiliza sondas por ponta de prova para interagir com a amostra e, assim, extrair informações acerca dos elementos ou do sistema observado. Dentro desta família de microscópios, os pioneiros e mais usados são o STM e o microscópio de força atômica (AFM , *Atomic Force Microscope*), inventado após o STM, anos mais tarde em 1986 nos laboratórios da IBM² de *San Jose*, California, EUA Pelo mesmo G. Binnig, mas agora em parceria com C.F. Quate e Ch. Gerber [5]. Com o advento do AFM obteve-se imagens com resolução atômica, sendo que, a partir deste ponto foi possível a primeira manipulação atômica, realizada pela escrita das letras IBM com átomos de Xenônio em superfície de Níquel.

Após o advento dos primeiros SPM's, surgiram inúmeras linhas de pesquisas que fornecem constantemente novas informações acerca desse mundo nanométrico, contribuindo com a construção desse novo horizonte de conhecimento chamando nanotecnologia. Temos na literatura atual, vários estudos de processos para a fabricação de dispositivos eletrônicos de ordem nanométrica, desde o uso de moléculas orgânicas [6, 7, 8] até estudos de dispositivos quânticos [9, 10]. Com a crescente saturação, ou limiar físico dos processos de fabricação ainda utilizados para os dispositivos eletrônicos sub-micrométricos, aumenta o número de pesquisas para o desenvolvimento de novos processos de nanofabricação. Vale ressaltar que os atuais processos de fabricação dominados pelas grandes indústrias de eletrônica são processos *top-down* que se utilizam de técnicas de fabricação planar em pasti-

¹Os dois ganharam o prêmio nobel de física em 1986 pelo desenvolvimento do STM

²*International Business Machines* (IBM). É uma empresa estadunidense voltada para a área de informática

lhas de silício, processando-as de maneira que a construção dos circuitos integrados ocorra da superfície para o interior das pastilhas [11, 12]. Já os processos que se utilizam da manipulação molecular ou atômica, são processos ditos *bottom-up*. De uma perspectiva diferente, eles partem da construção de blocos menores a fim de se obter no final da manipulação o arranjo que inicialmente era desejado. Para este último caso o SPM aparece como ferramenta chave tanto no entendimento do processo, como própria ferramenta para manipulação ou construção do dispositivo em si.

A evolução das técnicas de fabricação de nanodispositivos é um ponto estratégico para a contínua evolução da nanotecnologia. Um ponto fundamental nisto está no uso do SPM como ferramenta utilizada para estes processos. Entender o funcionamento desta ferramenta e ter o controle das variáveis que estão envolvidas em todo o processo é fundamental para qualquer grupo de pesquisa ou pesquisador que deseja estar sincronizado e atualizado no mundo da nanotecnologia. Neste ponto de justificativa se baseia esta dissertação que tem como objetivo a implementação de um protótipo de AFM/STM para o estudo de processos de eletrodeposição localizada, com o intuito de obter eletrodeposições da ordem nanométrica, usando como eletrólito líquidos iônicos a temperatura ambiente(LI).

1.1 AFM/STM

A microscopia de força atômica e à de tunelamento se diferem fundamentalmente na forma como a sonda interage com a amostra. No caso do AFM necessitamos de uma sonda que seja capaz de interagir com a superfície dos átomos que constituem o material a ser analisado ou manipulado. Já no STM temos a passagem de corrente de tunelamento entre a sonda e a amostra, que depende de detalhes do material (função trabalho, densidade de estados livres).

A idéia de desenvolver um protótipo que funcione tanto como AFM ou como STM é uma das mais importantes contribuições deste trabalho. Isto permite uma maior flexibilidade nas medidas, com um maior controle de variáveis, possibilitando uma maior faixa de aplicações. No caso deste

trabalho para o estudo de eletrodeposição é imprescindível ter o AFM e o STM funcionando simultaneamente como veremos no capítulo 3. Tal implementação só é possível devido a forma como é construído a sonda, também apresentado no capítulo 3.

1.2 LI

O uso de LI como eletrólito é justificado pelas suas propriedades físicas que serão expostas no item 2.4.1. Ele é um líquido formado por uma molécula orgânica com um contra-íon inorgânico. Este pode ser formado por três elementos de grande interesse na indústria de fabricação eletrônica: o boro, o fósforo e o alumínio. Os dois primeiros são agentes dopantes de semicondutores intrínsecos e o último é um elemento de metalização.

Nesta dissertação foi tomado como foco o estudo da eletrodeposição de boro usando o LI como eletrólito e o protótipo desenvolvido de AFM/STM como ferramenta de análise e intervenção do processo. Este estudo é relevante, pois pode-se, assim, levantar conhecimento acerca de um promissor processo de nanofabricação de dispositivos devido ao Boro ser um elemento dopante de semicondutores, o estudo da possibilidade de sua utilização na nanofabricação de dispositivos *in situ* com o AFM/STM é algo relevante para ser verificado, sendo de fundamental importância um entendimento inicial do processo.

Esta dissertação apresentará no próximo capítulo uma revisão bibliográfica dos conceitos envolvidos no SPM. Ele apresenta os principais fenômenos que ocorrem nesta técnica, mas também expõe as propriedades e uso dos LI em processos de eletrodeposição. No capítulo 3 temos exposto todo o método experimental, o projeto e desenvolvimento do protótipo do AFM/STM desde sua concepção até a caracterização de funcionamento e a síntese e caracterização dos LI's. No capítulo 4 serão expostos os resultados das medições e caracterizações das discussões acerca das medidas, encerrando com o capítulo 5 as conclusões, discussões finais e aprimoramentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Microscópio de Varredura por Ponta de Prova

A intenção do SPM é se aproximar do entendimento das interações atômicas e o principal segredo desta técnica é a forma como ocorre a sondagem, utilizando uma ponta de prova para fisicamente interagir com a amostra. A microscopia de varredura por ponta de prova se mostra, além de uma excelente forma de caracterização e análise nanométrica, uma grandiosa ferramenta para manipulação. Portanto, não poderíamos deixar de iniciar este estudo com o entendimento das interações que ocorrem entre a ponta de prova e a amostra.

2.2 Interações entre a Sonda e a Superfície

2.2.1 Força Atômica

Segundo a referência [13], as interações que ocorrem entre a ponta de prova do AFM e a superfície da amostra podem ser denominadas de forças físicas ou não químicas; isto se dá porque estas interações não caracterizam uma ligação química ou não são tão intensas como as forças envolvidas nestas ligações. Assim, de maneira geral, entre a ponta de prova e a amostra ocorre dois tipos de forças: as Coulombianas ou interações eletrostáticas e um grupo de interações denominadas apenas de forças de Van Der Waals.

As interações Coulombianas são as mais fortes das forças físicas (em termos absolutos), porém, não são o tipo de interação mais encontrada, pois estão presentes apenas em sistemas que contenham espécies carregadas eletricamente. Também, não são as mais importantes no caso do AFM, uma vez que muitos fatores podem anular ou diminuir seu efeito em um sistema. Por isso, não entraremos num estudo mais profundo deste tipo de interação.

O termo força de Van Der Waals, frequentemente, é confundido para descrever contextos onde apenas um tipo de interação está envolvida, mas as forças de Van Der Waals incluem três tipos distintos de interações moleculares

e atômicas, cada qual com suas propriedades e teorias específicas. Duas, destas, são de fácil compreensão e de pouca contribuição para o total absoluto das forças de Van Der Waals: a força de dipolo-dipolo e a de dipolo induzido. Estes dois tipos de forças só aparecem quando temos ao menos uma molécula polar envolvida no sistema. Isto não ocorre com frequência no funcionamento do AFM; assim, não entraremos em um maior detalhe, todavia deixaremos uma referência para aprofundamento do leitor [13].

A terceira força do grupo Van Der Waals embora, geralmente, a mais fraca das três (em termos absolutos), é a mais importante para o total de interação. Esta força é chamada de London-Van Der Waals ou forças de dispersão de London. Primeiramente, postulada por Van Der Waals em 1873 [14] e explicada por London em 1930 [15]. Ela se baseia em princípios da mecânica quântica [16]. De uma forma sucinta, a nuvem eletrônica dos átomos da extremidade da ponta de prova interage com a nuvem eletrônica dos átomos da amostra e a energia potencial correspondente pode ser descrita pela equação de Lennard-Jones ou também conhecida por potencial 6-12.

$$\Delta U = \frac{B'}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}, \quad (2.1)$$

onde r é a separação atômica, B' é um coeficiente de repulsão e A é um coeficiente de atração. Para encontrar A partimos do pressuposto de que a energia de interação com uma separação infinita é zero. Então, a energia livre da atração é dada por:

$$A = \frac{3}{2} \hbar \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} a\phi_1 a\phi_2, \quad (2.2)$$

onde \hbar é a constante de Planck, $a\phi$ é a polarizabilidade do átomo ou molécula e ν é o potencial de primeira ionização ou frequência característica de átomos ou moléculas.

O primeiro termo da equação 2.1 corresponde aos potenciais de repulsão; é uma aproximação à função de repulsão de Born [13], sendo B' uma constante que depende de parâmetros atômicos ou moleculares.

Portanto, de uma maneira mais clara, quando a ponta

de prova está se aproximando da superfície; inicialmente, há forças atrativas, descritas pelo segundo termo da equação 2.1. A partir do ponto de equilíbrio ou *mínimo local* da curva (figura 1), as nuvens eletrônicas estão tão próximas que as forças envolvidas são repulsivas, de forma que o primeiro termo da equação 2.1 se torna mais forte. Desta forma, se traçarmos um gráfico a partir da equação 2.1 podemos visualizar a curva que representa, de maneira geral, o comportamento dessa interação na figura 1.

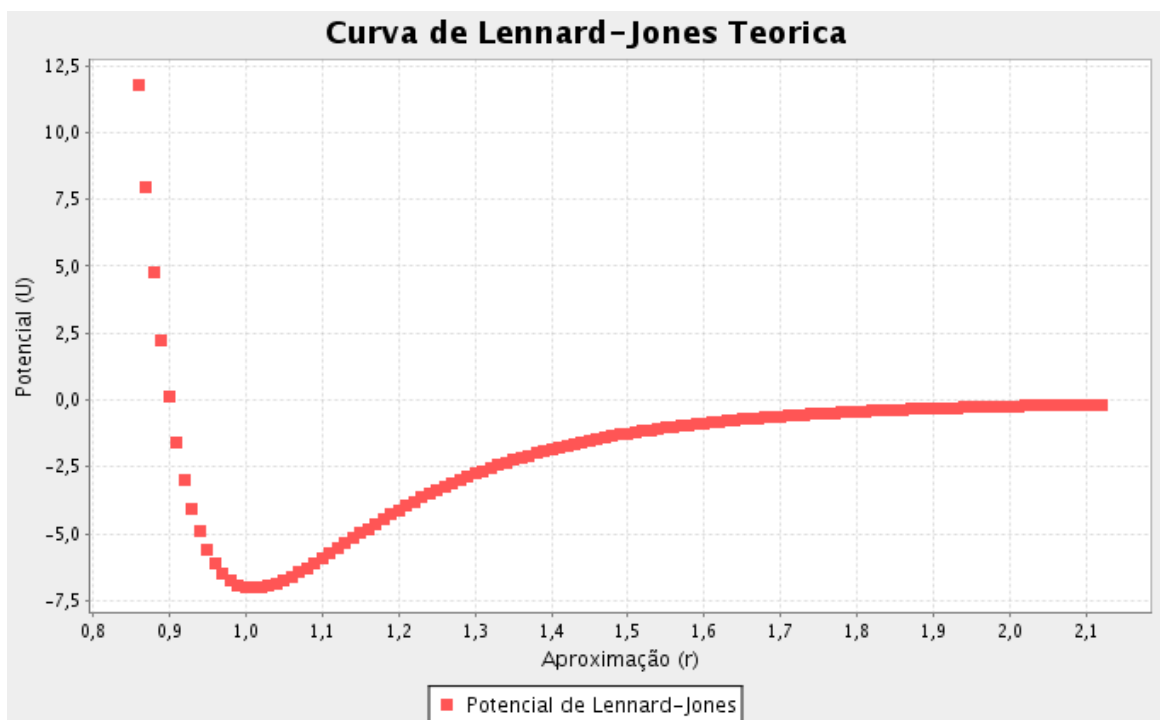


Figura 1: Curva de Lennard-Jones, ou potencial 6-12

Este gráfico é de extrema importância para ilustrar o processo de funcionamento do AFM. Ele fornece uma relação de distância de aproximação pelas forças envolvidas na interação da sonda com a superfície. Isto possibilita caracterizar a distância de aproximação da sonda e saber em que condições ela se encontra ou na região de forças atrativas chamado de *modo não contato* ou na região de forças repulsivas, chamado de *modo contato*.

As interações de forças dispersivas são fracas e de longo alcance; dessa maneira, o método para medir essas forças precisa ser sensível o suficiente para captá-las. Estudos direciona-

dos neste sentido [17, 18] mostram que uma forma interessante é a utilização do diapasão ressonador de cristal de quartzo (QTF, *Quartzo turning fork*), que será apresentado no tópico 2.3.

2.2.2 Corrente de Tunelamento

Quando estivermos operando em STM, teremos também, o fenômeno de corrente de tunelamento entre a sonda e a amostra. Este fenômeno tem explicação por conceitos da mecânica quântica. De uma forma simples, a explicação pode ser feita da seguinte maneira: classicamente, uma partícula ao se chocar em um barreira não irá passar, porém quanticamente elétrons são descritos por funções de onda; assim, na presença de um potencial¹ $U(z)$, eles apresentam níveis de energia [19, 20] dados por autovalores da equação de Schroedinger.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_n(z)}{\partial z^2} + U(z) \psi_n(z) = E \psi_n(z), \quad (2.3)$$

Pode-se, assim, calcular a função de onda para os elétrons com energia $E > U(z)$ e, a partir disto, encontrar a probabilidade dos elétrons a serem transmitidos entre a ponta de prova e a amostra. Assumindo que a tensão aplicada entre a ponta de prova e a amostra é V ; a distância dessa barreira é W (em geral, na ordem de nm), a probabilidade P de um elétron em $Z = 0$ (início da barreira ou extremo da ponta de prova) a ser transmitido para $Z = W$ (final da barreira, ou superfície da amostra) é proporcional ao quadrado da função de onda.

$$P \propto |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa W},$$

sendo,

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar},$$

onde m é a massa e \hbar é a constante de Planck.

Se a tensão aplicada V for zero ou muito pequena, podemos aproximar $V - E \approx \phi M$ na expressão para κ . ϕM é a função trabalho do material que nos fornece o mínimo de energia ne-

¹De confinamento genérico

cessário para que um elétron do maior nível ocupado (para metais a $T = 0K$ é o nível de Fermi) seja excitado para o nível de vácuo.

Quando aplicamos uma tensão V maior que ϕM , somente os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi terão seus elétrons excitados e sofrerão tunelamento. Em outras palavras, o tunelamento ocorre com elétrons de energia perto do nível de Fermi. Contudo, o tunelamento exige que haja um nível destino de mesma energia vazio ou desocupado. Assim, a corrente de tunelamento depende da densidade de estados e da distribuição de Fermi da Amostra [19].

Segundo a formulação de Tsu-Esaki [21, 22] a corrente de tunelamento pode ser obtida por:

$$I \propto q \sum_{\varepsilon=E_f-eV}^{E_f} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa W} \delta(\varepsilon) f_1(\varepsilon) [1 - f_2(\varepsilon)], \quad (2.4)$$

onde δ é a densidade de estados e f_n é a distribuição de Fermi.

Temos que para uma pequena tensão V a corrente de tunelamento é proporcional a LDOS perto no nível de Fermi, sendo útil expressar a corrente de tunelamento em função da LDOS, pois a LDOS não muda em função do volume; desta forma, pode-se expressar I assim:

$$I \propto V \delta_s(0, E_f),$$

2.3 Sonda QTF

Logo após o advento do STM e do AFM, vários estudos experimentais foram feitos a respeito do uso de QTF como sensor de força [18, 17]. Inicialmente, os estudos se direcionavam para o uso de cantiléver de silício, porém era necessário um sistema óptico para captar as oscilações do cantiléver. Além disso, em comparação com o QTF, o cantiléver tem uma constante de mola muito menor, provocando aparecimento de interferências na imagem. Contudo, o detalhe de maior importância na comparação dos dois sensores é o fato do QTF possuir um alto fator de qualidade, aumentando significativamente a velocidade e sensibilidade da leitura de forças atômicas. Além

disto, o método de modulação por frequência (usado no controle do QTF) é, normalmente, o mais indicado para aplicação em AFM [23]. Logo, o QTF aparece como opção para o uso como sonda.

Por intermédio do uso de uma ponta de prova, alocada no QTF, temos uma medida indireta da força de interação entre ela e os átomos da superfície da amostra. Para tanto, precisamos ter o controle da frequência de ressonância do QTF, pois é a partir da variação dela que obteremos uma relação com o valor da força de interação. Com a possibilidade de contato elétrico nesta ponta de prova, podemos ler a corrente de tunelamento entre ela e a amostra.

2.3.1 Modelagem da Sonda

A partir do estudo das interações que acontecem entre a sonda e a amostra, podemos explicitar uma modelagem da seguinte forma:

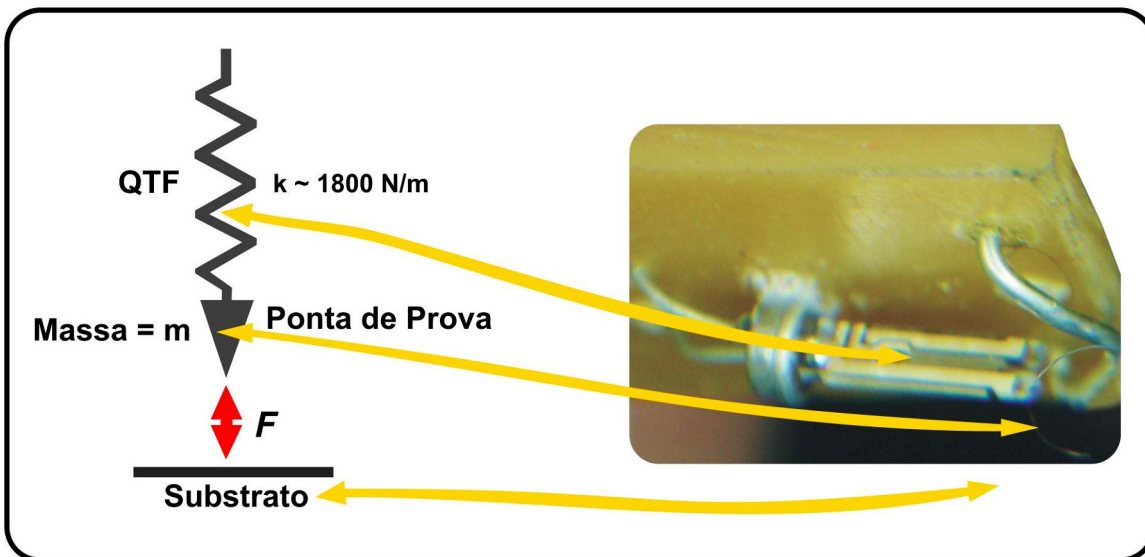


Figura 2: Modelo da sonda

O QTF pode ser visto como um oscilador com uma determinada frequência de ressonância. Quando houver a presença de forças de interação entre a ponta de prova e os átomos da superfície, teremos uma leve mudança na f_0 (frequência de ressonância) proporcional a força. Para modelar esta relação, se-

guiremos as referências [24, 25] onde temos que f_0 em livre oscilação é dada por:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (2.5)$$

onde k é a constante de mola do QTF, e m é a massa do sistema.

Quando há a presença de forças externas, podemos descrever que a frequência de ressonância é dada por:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + \frac{dF}{dz}}{m}}, \quad (2.6)$$

onde o termo $\frac{dF}{dz}$ que é somado à constante de mola k é uma constante de mola equivalente para esta força. Dado que o QTF possui um alto valor da constante k , a variação da frequência é pequena para forças muito pequenas (no caso das forças de Lodon da ordem de nN) o que deixa esta variação de f_0 na ordem de unidades de Hz. Assim, o uso do QTF como sonda de forças atômicas somente se torna vantajoso devido ao seu alto fator de qualidade que eleva a precisão do QTF para valores menores que unidades de HZ. Além disto, o fator de qualidade Q do QTF possibilita uma maior sensibilidade na detecção das forças atômicas [26].

Para também operar nos modos STM e *current sensing*, o fio metálico é colado em um dos braços do QTF. Sua outra extremidade é colada em uma base de cobre para conexão a um circuito condicionador de sinais. Em ambos os casos é utilizada cola prata (*Electrically Conductive Silver Paint* da Maplin²). No substrato onde fica a amostra também se retira um contato elétrico. Assim, é possível aplicar um potencial entre o substrato e a ponta de prova.

2.4 Processos de Eletrodeposição

Os processos de eletrodeposição ocorrem a partir de reações eletroquímicas entre as interfaces de eletrólitos líquidos e à de um eletrodo sólido. Estes têm sido durante

²Comércio *on-line* de produtos para eletrônica <http://www.maplin.co.uk>

muito tempo tema de interesse de várias pesquisas, principalmente, na direção do seu entendimento fundamental [27] e de sua utilização tecnológica [28].

Processos de formação de fase ou crescimento de cristal nem sempre acontecem a partir de uma eletrodeposição, porém estes processos, a partir de eletrodeposição, têm várias aplicações tecnológicas devido ao fácil controle das variáveis. Na direção de eletrodeposição a partir de LI aparecem vários estudos [29, 30] e importantes exemplos de aplicações tecnológicas envolvendo metais [30] e silício [31, 32]

A partir do advento do SPM, surgiu a possibilidade de estudar localmente o fenômeno da eletrodeposição atômica [33, 34, 35, 36, 37]. Também surgiram processos de nanofabricação de componentes, estruturas e redes nanométricas a partir da eletrodeposição via AFM e STM [1].

2.4.1 LI como eletrólitos

Líquido Iônico pode ser considerado como um sal em estado líquido formado por íons eletricamente carregados. Devido a força de interação entre íons ser maior do que várias outras forças de ligação química como, por exemplo, as forças de Van Der Waals. A maioria dos sólidos iônicos apresenta seu ponto de fusão em temperaturas elevadas, como o sal de cozinha (NaCl) que tem o ponto de fusão em torno de 800°C . Assim, um líquido iônico à temperatura ambiente é um caso anômalo [2], pois as espécies carregadas (cátions e ânions) são constituídas de tal forma que não conseguem se organizar em uma rede cristalina.

Os LI apresentam propriedades únicas como: baixa temperatura de fusão, baixa pressão de vapor e uma alta solubilidade para uma larga faixa de compostos orgânicos e inorgânicos. Estas características fazem do LI uma substância altamente usada nos últimos anos, desde a síntese de solventes orgânicos, chegando até em aplicações tecnológicas [38, 39, 40].

As referências [35, 1]. apontam que para um entendimento dos mecanismos de deposição de metais na interface eletrodo-eletrólito deve-se considerar os seguintes aspectos:

- Redução de íons metálicos nessa interface, resultando na formação de átomos adsorvidos,

- Difusão desses átomos adsorvidos na interface,
- Formação de núcleo crítico, e
- Crescimento em 2D ou 3D de estruturas em condições de subsaturação ou sobresaturação.

Em todos estes itens, as interações, com o eletrólito, têm importância fundamental. Por exemplo, no primeiro item, a energia de solvatação dos íons e a energia de adsorção dos átomos dependem diretamente do eletrólito. Além disso, a nucleação, a cinética de crescimento e a morfologia de crescimento são determinadas pela energia livre da interface que tem relação direta com o eletrólito. Portanto, a questão que se coloca é: até que ponto, diferentes eletrólitos afetam a eletrodeposição de metais ou semicondutores?

Com o advento do SPM, no final da década de 80, vários estudos foram feitos investigando a formação eletroquímica de fase em nanotecnologia [41, 42]. Nestes estudos, foram utilizados eletrólitos em meios aquosos. Entretanto, constatou-se que, devido ao potencial de decomposição da água (em torno de 1.2 V [43]), a eletrodeposição a partir desses eletrólitos é limitada a alguns elementos metálicos. Além disso, hidrogênio livre (devido a decomposição da água) pode afetar na deposição e no imageamento por SPM.

A fim de superar estas limitações, estudos recentes [44] indicam o uso de LI como eletrólito e apotam que uma das principais vantagens no seu uso é devido ao aumento da janela eletroquímica que permite a eletrodeposição de uma maior faixa de metais, incluindo os de transição, metais leves, terras raras, alcalinos, elementares e formadores de semicondutores.

2.4.2 Eletrodeposição localizada

A estabilidade eletroquímica dos LI, aparentemente, tem forte dependência com a temperatura [1] e a janela eletroquímica (a diferença entre os potenciais anódicos e catódicos) é altamente sensível a impurezas, em especial, a água ou a umidade. Estudos indicam que a adição de 1% de água pode reduzir a janela eletroquímica de um LI típico em torno de 0.5V [45].

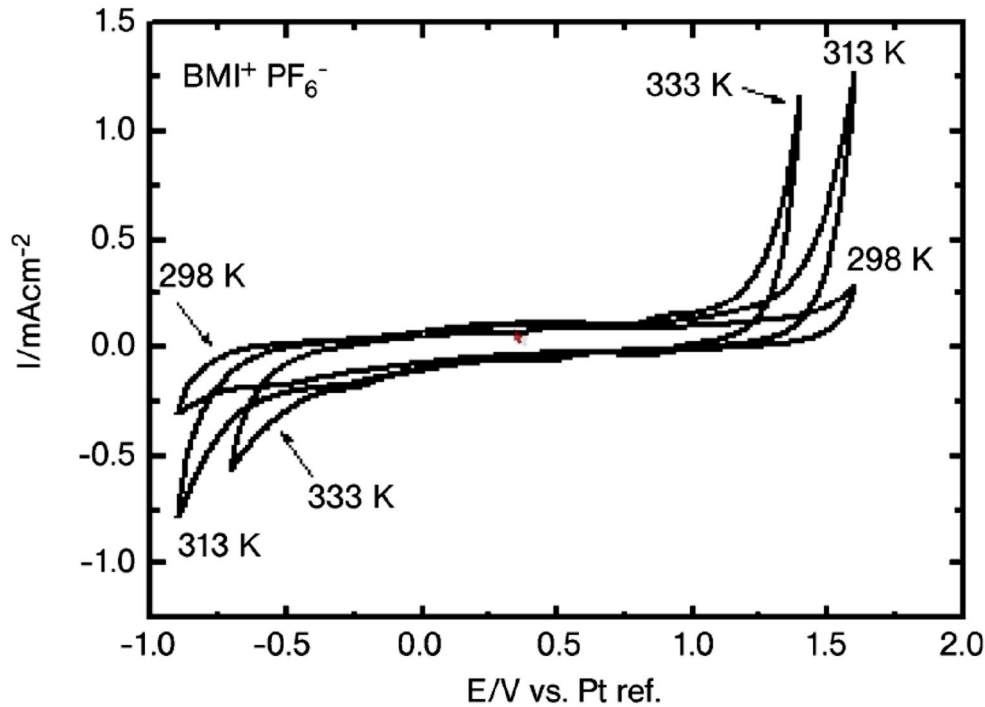


Figura 3: Voltametria cíclica do $[BMim]^+PF_6^-$ em diferentes temperaturas. [1]

Tomando como exemplo a figura 3 que mostra uma curva típica de voltametria cíclica (VC), podemos extrair o valor da janela eletroquímica, que para este exemplo (LI $[BMim]^+PF_6^-$) fica em torno de 2.5 V. Ela é, aproximadamente, 1.5 V menor que o valor para o LI puro [46]. Isto ressalta a importância do controle das impurezas. Na figura 3, temos também explícito a influência da temperatura na mudança da janela eletroquímica.

A partir de interfaces eletroquímicas, nanoestruturas com dimensão reduzida como nanofios de 1D ou filmes de 2D podem ser depositadas em condições de subpotencial ($\Delta E > 0$) ou supersaturação ($\Delta\mu < 0$) [1], que pode ser definida pela seguinte relação:

$$\Delta\mu = \mu_{Me^{z+}} - \mu_{Me,D} = zF(E - E_{Me/Me^{z+}}) = zF\Delta E \quad (2.7)$$

onde $\mu_{Me^{z+}}$ é o potencial químico dos íons metálicos no eletrólito $\mu_{Me,D}$; é o potencial metálico na estrutura de dimensão reduzida com dimensão representada por D ; E é o real potencial do

eletrodo; $E_{Me/Me^{z+}}$ é o potencial de equilíbrio de *Nernst* do substrato. Assim, a deposição em subpotencial de estruturas em 3D ocorre para $\Delta E > 0$ e o equilíbrio de potenciais de estruturas de dimensão reduzida decresce com o aumento de D . Desta maneira, a estabilidade dessas estruturas e sua forma são controladas, diretamente, pelo potencial aplicado E [35, 47].

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Como já exposto, para a realização do estudo de eletrodeposição, foi necessário o projeto de um protótipo de AFM/STM. Assim, conhecendo as interações que ocorrem nesta técnica, iniciaremos pelo desenvolvimento da sonda.

3.1 Construção da sonda QTF

Para realizar a construção da sonda foi desenvolvido um suporte para o QTF, utilizando placas de fenolite como podemos ver na figura 4:



Figura 4: Sonda construída.

O QTF é aberto do seu invólucro e colado com éster de cianoacrilato na base da placa de fenolite. Em uma das hastes do diapásão é colada a ponta de prova, ligada a um anel condutor externo. Dele retiramos o contato elétrico para a leitura de corrente de tunelamento. Pela parte de trás da placa de fenolite, ligamos os fios para o contato do QTF, da ponta de prova e de uma malha de terra para isolamento eletromagnético.

Quando retiramos o QTF do seu invólucro, temos o surgimento de alguns fatores que irão atenuar a qualidade do QTF. Enquanto fechado em vácuo, o QTF apresenta um fator de qualidade muito maior do que quando aberto. Isso se deve ao fato de que quando aberto, ele apresenta um aumento em sua ca-

capacitância parasita que interfere na frequência de ressonância e no fator de qualidade. Já este aumento de capacitância surge em decorrência da massa extra do ar atmosférico que freia o movimento do QTF.

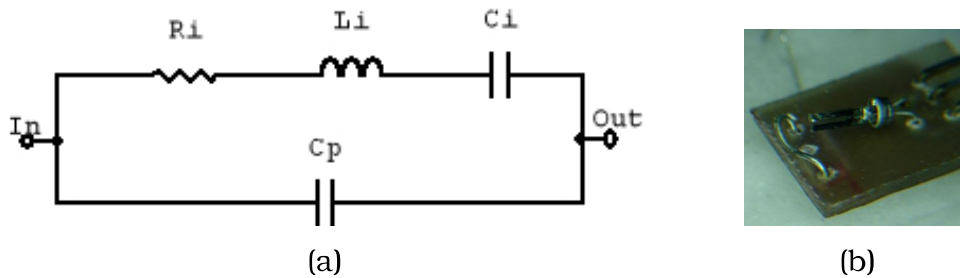


Figura 5: (a) Modelo Eletrico do QTF. (b) QTF Aberto.

Esta capacitância parasita deve ser corrigida de forma que o fator de qualidade aumente. Para isto, foi projetado o circuito da figura 6. Este circuito, quando ligado em paralelo ao QTF, aplica uma corrente com uma defasagem de 270° da entrada, somando ao sinal de 90° provocado pela capacitância C_p (fig 5(a)) conseguimos a atenuação ou até mesmo a eliminação da influência da capacitância C_p .

A caracterização da sonda consiste em efetuar uma varredura de frequência por condutância da sonda. Também é lida a diferença de fase entre o sinal de excitação do QTF e sua resposta. Neste sistema, devido a eletrônica projetada (ítem 3.2.3), a diferença de fase é lida em módulo, sendo de valor mínimo quando em ressonância. Assim, a correção da capacitância C_p consiste em ajustar os valores de R_j e C_j (figura 6) até o momento em que tenhamos o mesmo ponto para o máximo da amplitude da condutância e o mínimo para a diferença de fase, correspondendo, assim, ao ponto de correção máximo da capacitância parasita C_p . Podemos visualizar uma caracterização com C_p atenuada na figura 29 do item 4.2 página 67

Outro aspecto importante na construção da sonda é a corrosão da ponta de prova. Esta deve ser fina o suficiente para promover uma densidade de cargas de alto valor e uma alta resolução (que depende do diâmetro final da ponta de prova). Para que isso seja possível, o processo de corrosão é fundamental.

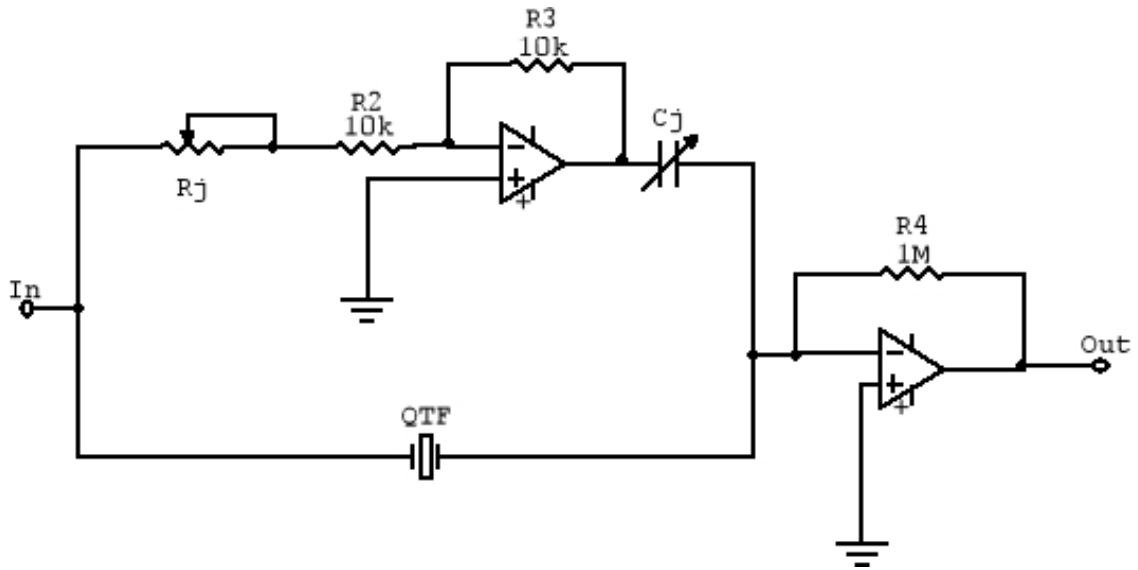


Figura 6: Circuito para correção da C_p

3.1.1 Preparação da Ponta de Prova

Seguindo as referências [48, 49, 50], utilizou-se dois processos de preparação de pontas de provas; um para pontas de fio de tungstênio e outro, para pontas de ouro.

Para pontas com fio de tungstênio, utilizou-se um método de corrosão eletroquímica [24, 50]. Com o fio de tungstênio já colado em uma das hastes do QTF (figura 4), é feita uma aproximação precisa deste conjunto por um micrômetro até que o fio atravessasse um anel de platina que é envolvido com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) em concentração de 1 molar. A distância desejada do tamanho da ponta de prova é controlada por esta aproximação e efetuada pelo usuário. Assim, aplica-se um potencial de corrosão eletroquímica entre o anel de platina e a ponta de prova. A corrosão se dá de maneira uniforme ao redor do fio com potencial aplicado em torno de 1 VDC por um período de, aproximadamente, 2 min.

Para pontas com fio de ouro é necessário preparar a ponta antes da colagem no QTF. O fio de ouro é aproximado por um micrômetro em uma solução de água régia composta de 1 parte de ácido nítrico (HNO_3 65% - Quimex) e três partes de ácido clorídrico (HCl 37% - Nuclear) [48]. O fio de ouro foi deixado em banho na água régia pelo menos por 50 min. a fim de ocorrer

uma corrosão química da ponta do fio. Após isto, o fio é lavado com uma solução de 10% de etanol em água DI ($18.2M\Omega/cm^2$) e deixado sob agitação em banho de ultrassom por 10 min. Feito esse procedimento, o fio é colado em uma das hastes do QTF para formar a sonda.

No item 4.1 do próximo capítulo, veremos uma análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pontas feitas por estes métodos.

3.2 Controle do SPM

Como vimos anteriormente, devemos ter cuidado com duas variáveis: a frequência do QTF (veremos seu controle no item 3.2.3.1) e a aproximação da sonda. Estas duas variáveis são de extrema importância no funcionamento do protótipo e estão fortemente relacionadas através da equação 2.6, no levantamento da curva de aproximação e nos modos de varredura do AFM. Assim, como ponto de partida, iniciaremos expondo os atuadores para o controle de aproximação.

3.2.1 Aproximação no eixo Z

O uso de materiais piezoelétricos como atuadores de posição não é nenhuma novidade no meio científico e tecnológico. Materiais piezoelétricos geram um deslocamento mecânico a partir de uma excitação elétrica e estes deslocamentos podem ser precisos na ordem de Angstroms (\AA). Assim, o uso de materiais piezoelétricos se torna vantajoso para trabalhar com posicionamento no SPM.

Em trabalhos pioneiros [50], usou-se materiais piezoelétricos de baixo custo, porém, pôde-se observar que estes têm uma certa limitação de deslocamento e de tempo de atuação, Isto tornava necessário uma velocidade de processo mais rápida do que a própria resposta do QTF. Adotou-se, então, o uso de piezoelétricos comerciais de alta tensão fornecidos por *EBL products*¹.

O controle de aproximação foi desenhado para atuar em

¹Empresa estadunidense de síntese de piezoelétricos <http://www.ebl.com>

dois estágios: o primeiro estágio com menor precisão e chamaremos de *aproximação grossa*. O segundo estágio tem maior precisão e chamaremos de *aproximação fina*.

Na aproximação grossa foi desenhado um sistema utilizando placas de piezo que têm o deslocamento mecânico no sentido de cisalhamento. Aplicando-se um potencial nos eletrodos do piezo, temos um deslocamento paralelo as faces da placa, conforme indicado na figura 7.

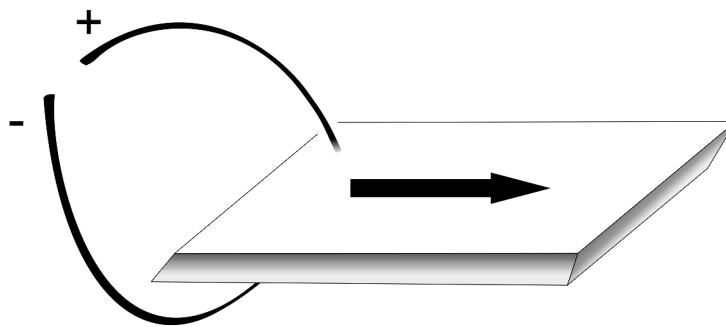


Figura 7: Cisalhamento da placa de piezo

Como a força de cisalhamento do piezo é muito baixa (conforme o específica o fabricante no anexo A). É necessário montar um bloco para que o cisalhamento final seja de intensidade suficiente para movimentar o conjunto que contém o piezotubo e a sonda (Este chamaremos de prisma, como será exposto no item 3.2.2). Assim, foi pensada uma arquitetura como mostrada na figura 8.

Conforme a figura 8, as placas são intercaladas com sentido de movimento oposto, pois, mantendo o padrão de polarização, todas as placas terão o movimento de cisalhamento no mesmo sentido. Desta forma, não precisamos nos preocupar com o controle individual de cada placa mas somente do conjunto. Assim, precisaremos de apenas dois eletrodos (+) e (-). O conjunto final chamamos de *Stack* ou nanomotor e o desenho final do projeto ficou disposto conforme a figura 9.

Um detalhe importante nos nanomotores é a forma como estes deslocam o sistema. Como podemos ver na figura 9. No topo do bloco, temos coladas duas semi-esferas de safira. Isto ocorre para termos sempre um contato tangencial com a parede

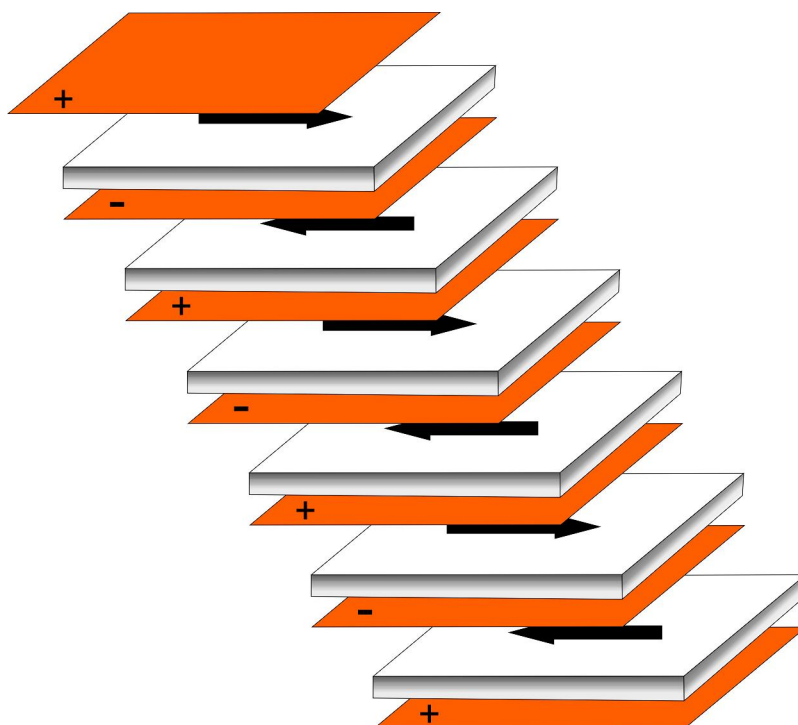


Figura 8: Bloco de piezos formando o nanomotor

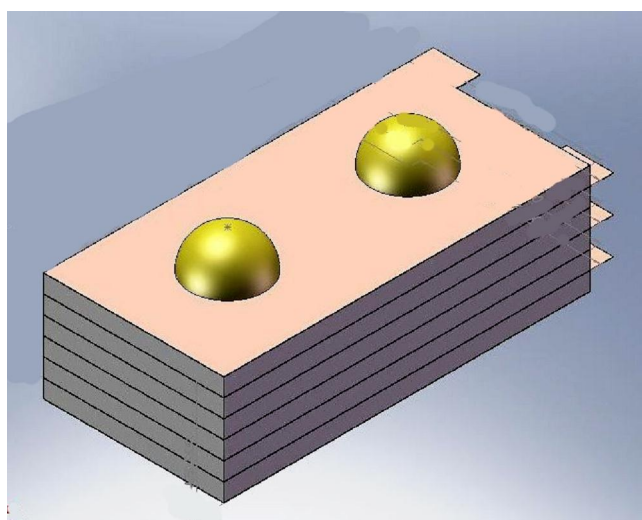


Figura 9: Formato final do nanomotor

do prisma, também de safira. O nanomotor funciona por ações de transferência de momento linear seguido de deslizamento ("stick-slip"). Este mecanismo move o prisma no sentido de aproximação ou afastamento no eixo z (vertical).

A cada deslocamento máximo (positivo ou negativo) o na-

Tabela 1: Coeficientes de atrito - Safira.

Safira - Safira	
Material	μ_e
Safira-Safira	0.2

nomotor volta de forma brusca para sua posição inicial. Como o atrito entre safira-safira é baixo (tabela 1), haverá um escorregamento entre as superfícies. Quando o nanomotor estiver se movimentando, aplicando deslocamento para que não ocorra o escorregamento, o movimento não pode romper a força de atrito entre as peças de safira. Para tanto, deve-se aplicar um sinal do tipo exponencial (ítem 3.2.3.3).

Um ponto importante no controle dos nanomotores é o potencial nominal de funcionamento. Conforme especificação do fabricante (anexo A) ele é de até +/-200 VDC. Por isto foi necessário o projeto de um sistema de amplificação dos baixos sinais até valores próximos a +/-150 VDC (ítem 3.2.3.2).

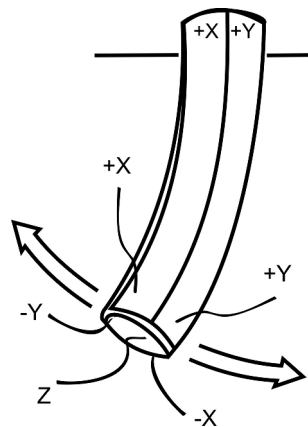


Figura 10: Funcionamento do piezotubo

Para o controle de aproximação fina, utilizou-se um piezoelétrico em formato cilíndrico (piezotubo) fornecido pelo mesmo fabricante das placas de piezos (anexo A). Na parede externa do cilindro, temos quatro eletrodos responsáveis pelo deslocamento bidimensional em x e y. Na parede interna do tubo, temos o eletrodo de referência que usaremos para aplicar o potencial de aproximação em z conforme indicado na figura 10.

A partir das especificações do fabricante (anexo A), podemos fazer uma estimativa de deslocamento do piezotubo em z, em função da tensão aplicada.

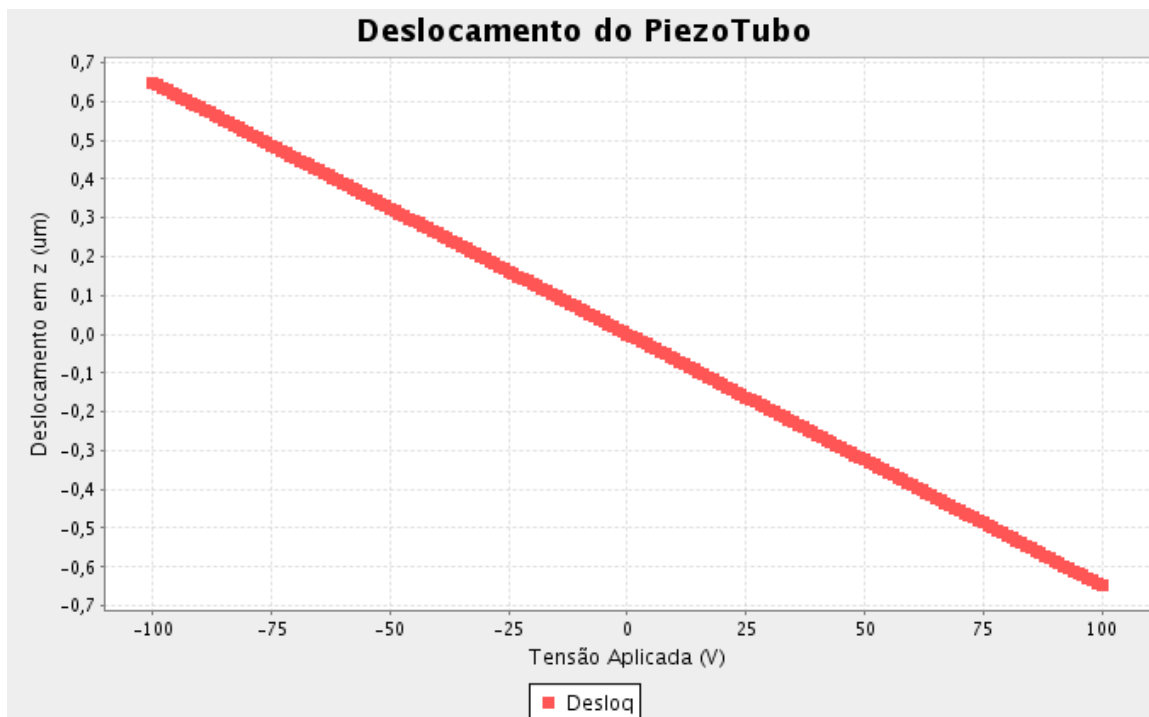


Figura 11: Gráfico do Deslocamento do piezotubo

Pela estimativa da figura 11, podemos ver que o piezotubo tem um passo de $6,49\text{nm}$ na direção z para uma tensão de 1 VDC. Para que a sonda seja aproximada com tanta precisão é imprescindível ter um suporte mecânico estável, equilibrado e com isolamentos acústico e vibracional. Para tanto, projetou-se um suporte mecânico que atenda estes requisitos.

3.2.2 Suporte Mecânico

O suporte mecânico foi todo desenvolvido a partir das especificações das dimensões do piezotubo conforme a tabela 2.

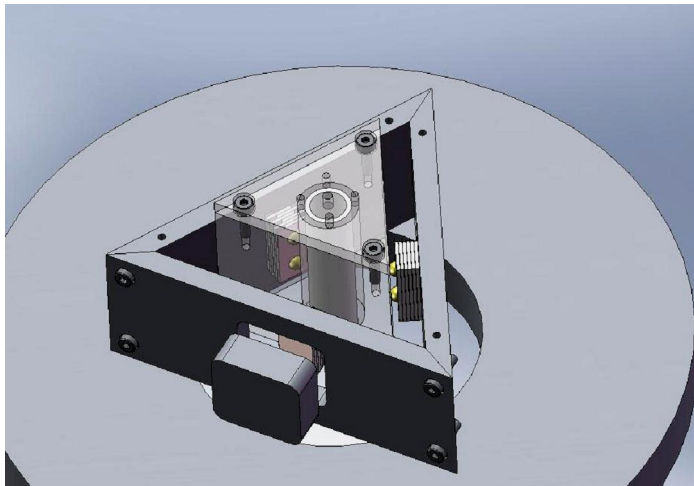
A partir destas dimensões, foi projetado e construído um prisma de acrílico que serve como suporte primário para o piezotubo como indicado na figura 12(a).

Como comentado na seção 3.2.1, o prisma é movimentado pelos nanomotores. Para isto, é preciso alocá-los de forma

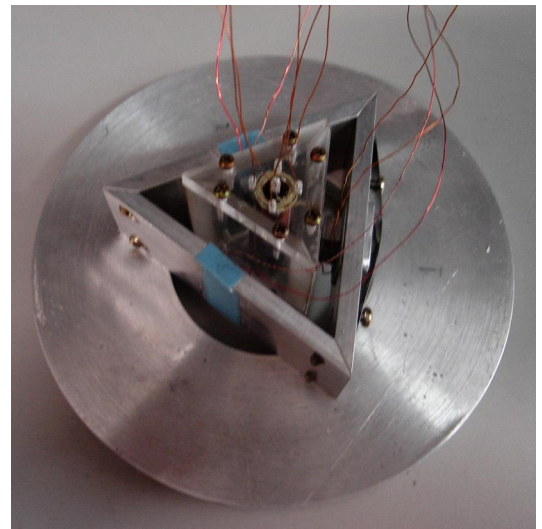
Tabela 2: Dimensões do Piezo Tubo

Dimensões do Piezo Tubo (cm)		
Altura	Diametro Int.	Espessura
3.81	0.9525	0.1016

que pressionem as paredes do prisma. Assim, foi desenvolvido um suporte em alumínio que podemos visualizar na figura 12(b).



(a)



(b)

Figura 12: (a)Projeto do suporte mecânico elaborado em "Solid Woks". (b)Montagem do Suporte

Nas faces internas (Figura 12(a)) são alocados os nanomotores e a pressão nas faces do prisma pode ser regulada pelo êmbolo posicionado em uma das faces do suporte.

Com o suporte mecânico tendo este formato, temos uma distribuição uniforme da massa. Devido a sua simetria, o seu centro de massa será localizado na parte central de todo o conjunto. Isto facilita a atenuação de vibrações, o que é requisito para um bom funcionamento do AFM/STM. No apêndice A, podemos visualizar todas as folhas de especificações e de projeto do suporte mecânico. Na figura 12(b) é apresentada uma foto final para fins de comparação com o projeto na figura 12(a).

Todo este conjunto foi alocado em uma base de concreto,

também com o mesmo formato em triângulo para haver um melhor equilíbrio estático de acordo com a figura 13

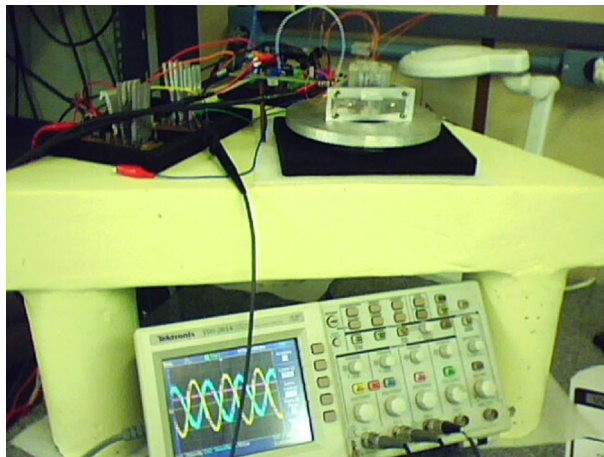


Figura 13: Base do Protótipo

3.2.3 Projeto Eletrônico

O sistema eletrônico se destaca pela sua importância no controle do protótipo, pois é indispensável na leitura das variáveis e na comunicação com o computador. O sistema eletrônico desenvolvido é, totalmente, integrado com o software que apresentaremos no item 3.2.4 e foi desenvolvido a partir do aprimoramento de alguns dos circuitos apresentados na referência [50]².

3.2.3.1 Controle da Frequência

Como comentado no item 3.2.2, o controle da frequência do cristal e a aproximação em z são as principais variáveis do sistema. Para o controle da frequência foi desenvolvido a partir das referências [51, 50] um controle em laço fechado de fase (PLL, *Phased Locked Loop*). Ele tem a função de gerar o sinal de excitação do QTF e controlar a diferença de fase entre este sinal e a resposta do QTF em regime ou não de ressonância.

O bloco básico do PLL desenvolvido é representado pelo fluxograma na figura 14.

²desenvolvido pelo GruDE/EEL/UFSC - 2008

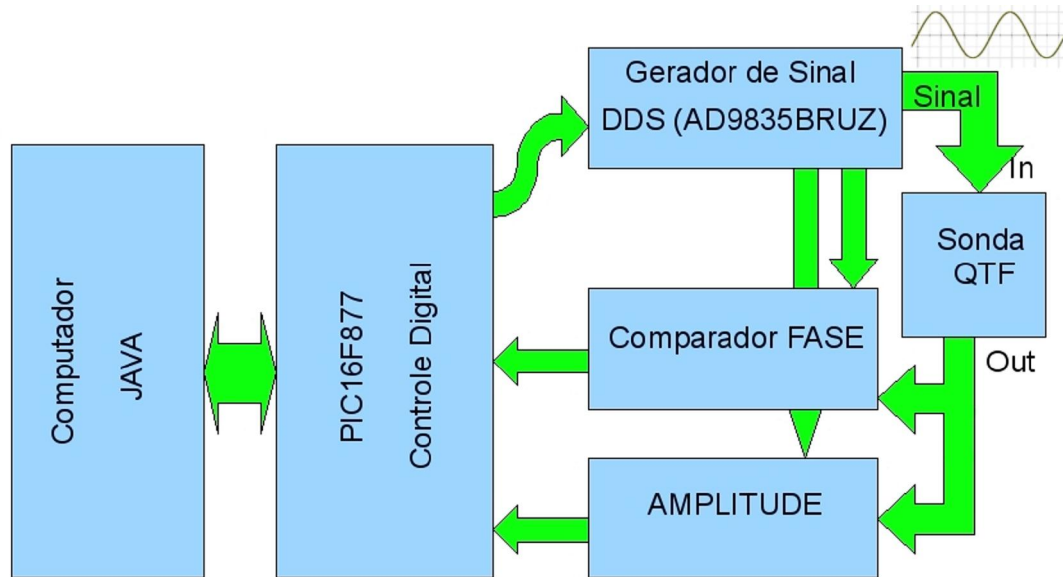


Figura 14: Fluxograma do Funcionamento do PLL

Podemos ver que o PLL projetado é um misto de circuitos analógicos com um processamento digital baseado no microcontrolador PIC16F877 da *Microchip*. Ele ficará responsável pela leitura das variáveis, o controle do piezotubo e a comunicação com o computador.

O circuito gerador dos sinais é baseado no sintetizador digital de frequência (DDS , *Direct Digital Synthesis*), utilizando o dispositivo AD9835BRUZ fabricado pela *Analog devices* que também é diretamente controlado pelo PIC16F877. A escolha deste DDS se deve a sua estabilidade e resolução da frequência ³.

Os circuitos analógicos são responsáveis pelo tratamento do sinal de resposta da sonda. O circuito comparador de fase é baseado no circuito da referência [50] que faz detecção de passagem por zero de dois sinais: o gerado pelo DDS e a resposta do QTF. Após a detecção de passagem por zero, faz-se uma comparação discreta com uma porta lógica digital e um tratamento com filtros.

Os sinais analógicos que chegam nos amplificadores operacionais (AmpOps) são comparados com a referência que está

³<http://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/48603/AD/AD9835BRU.html>

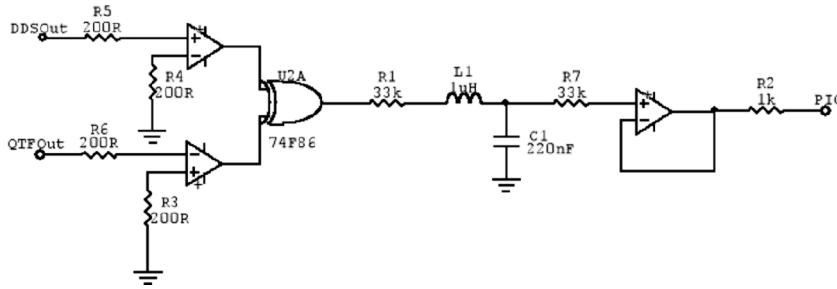


Figura 15: Circuito Comparador de Fase

no terra como podemos ver na fig 15. Devido a comparação com zero(terra) temos, então, uma resposta binária que irá passar por uma porta lógica digital ou-exclusivo (XOR).

Assim, devido a comparação da lógica digital, temos um sinal pulsante com largura dependente da diferença de fase entre os dois sinais que entram nos AmpOps. Devido a um dos AmpOps estar com a comparação invertida, quanto maior a diferença de fase, menor a largura de pulso da saída na porta XOR. O sinal é, então, tratado com um filtro passa baixa de 2^a ordem com os polos localizados em baixa frequência para retirarmos do sinal pulsante somente uma componente DC dependente da diferença de fase. Isto facilita a leitura com o conversor analógico digital (A/D) interno do PIC16F877.

O cálculo do polo é dado pela sua frequência de corte:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (3.1)$$

onde L é o valor da indutância do filtro e C é o valor de sua capacitância.

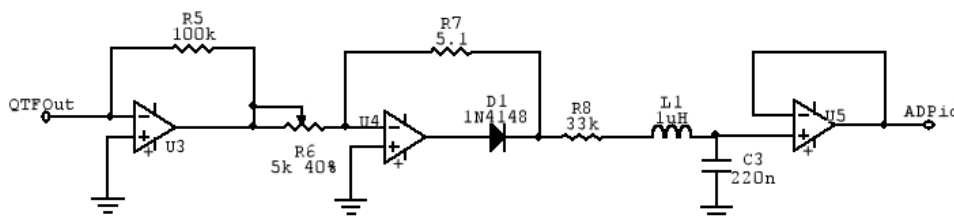


Figura 16: Circuito Comparador da Amplitude

O sinal de resposta do QTF, além de ser ligado no com-

parador de fase, também é ligado ao comparador de amplitude (figura 16). Este usa um AmpOp na configuração de retificação para selecionar apenas o semi-ciclo positivo do sinal. Após, usamos a mesma topologia do circuito do comparador de fase para termos uma relação do valor da amplitude com um nível DC; este é lido por outro canal de A/D do PIC16F877.

Para caracterizar dinamicamente a sonda, o PLL efetua uma varredura de frequência (item 3.2.4) e a cada valor setado pelo PIC16F877 no DDS, efetua-se a leitura da amplitude e da fase. Em ambas as leituras, não estamos interessados no valor numérico da medida, mas sim, no seu comportamento. Por isso, o software desenvolvido processa as medidas em unidades adimensionais decibéis (Db). A figura 29 do item 4.2 mostra o resultado obtido por esse processo.

3.2.3.2 Controle da aproximação da sonda

Devido a elevada tensão nominal dos piezoelétricos (item 3.2.1) é necessário o projeto de um sistema eletrônico que opere com alta tensão para controlá-los. Para este fim, foi desenvolvido o esquema da figura 17

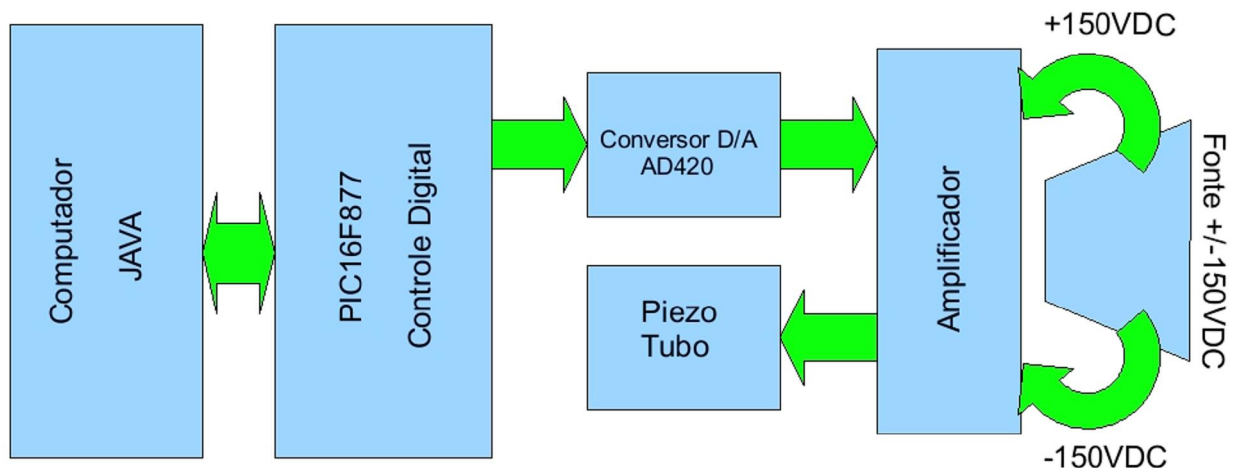


Figura 17: Fluxograma do Controle dos Piezos

Como podemos ver pela figura 17, o software controla por intermédio do PIC16F877 o valor de tensão do conversor digital analógico (D/A) AD420 da *Analog Devices*. Este sinal

é amplificado até o valor nominal do piezo $+/- 150VDC$. Desta forma, os blocos principais deste sistema são o amplificador e a fonte de alimentação de $+/- 150VDC$.

A fonte de alimentação tem uma topologia simples e bem conhecida [51]. Os parâmetros necessários de saída são: $+/- 150VDC$ com potência de 1W de acordo com a figura 18

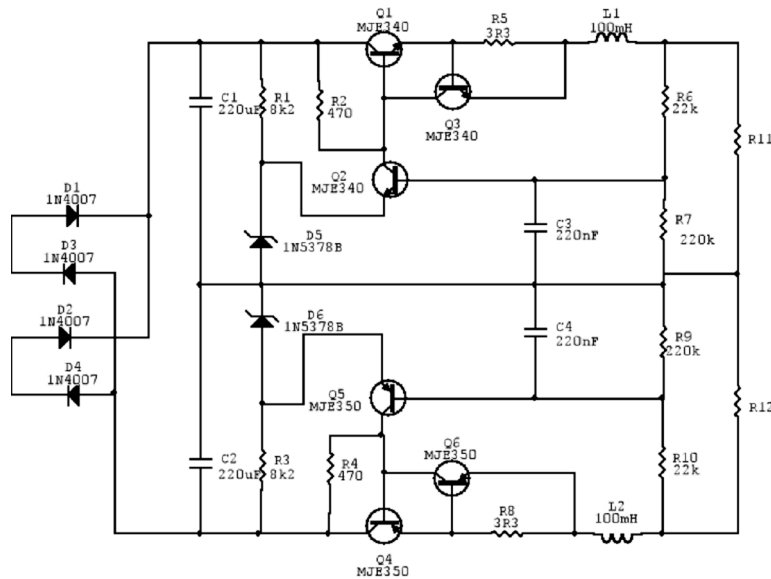


Figura 18: Circuito da Fonte de +/-150VDC

Analisando o circuito da figura 18 vemos que a fonte tem cinco estágios. O primeiro é um circuito de retificação em ponte com os diodos 1N40007. Em seguida, temos um estágio de filtro de *ripple* efetuado por capacitores de entrada. Temos, então, um estágio de regulação de tensão e regulação da corrente. Por último, temos os filtros de saída. Como se pode observar, a topologia da fonte é simétrica em relação ao terra com dois circuitos distintos para $+150VDC$ e $-150VDC$.

O amplificador foi baseado na referência [52] e o circuito é mostrado na figura 19:

O circuito amplificador é um misto de topologias conhecidas. A entrada em alta impedância do AmpOp proporciona uma maior estabilidade e no estágio final de amplificação se utiliza transistores de potência com diodos polarizando suas bases para atenuar a distorção de *cruzamento*⁴. Também pode-

⁴distorção na passagem por zero ou *crossover*

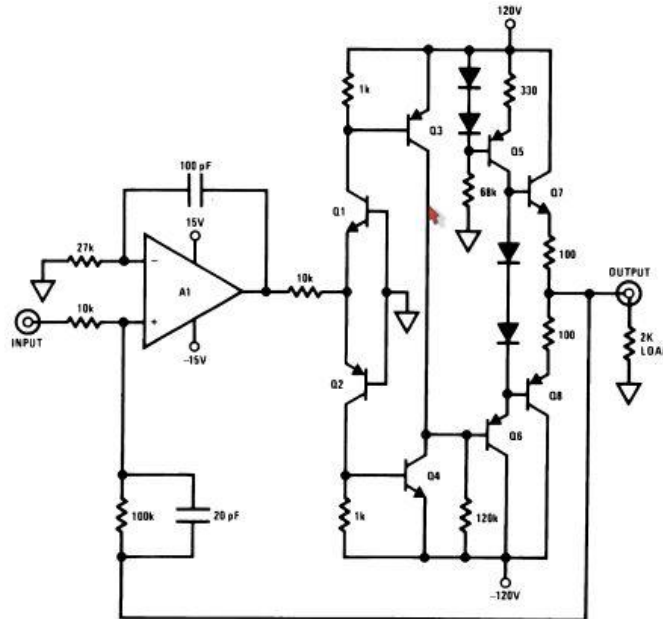


Figura 19: Circuito do Amplificador

se notar que o amplificador trabalha em simetria complementar⁵ em todos os estágios transistorizados. Notamos também que, por ter uma realimentação na porta positiva do AmpOp, o amplificador proporciona estabilidade dinâmica, com reforço nas correntes.

3.2.3.3 Acionamento dos nanomotores

Como foi exposto no item 3.2.1, os nanomotores são os atuadores da aproximação grossa e trabalham a partir de *nanodeslocamentos* no prisma, na direção vertical, porém, para que ocorra o movimento, a variação temporal da força despendida em cada instante, deve ser lenta e para que isto ocorra, o sinal a ser aplicado deve ser uma exponencial.

Para a geração deste sinal, utilizou-se um circuito oscilador básico a partir do circuito integrado (CI) LM555 da *National Semiconductor* configurado para gerar uma onda *dente de serra*, porém, como o sinal desejado é uma exponencial, utilizou-se o artifício de amplificar o sinal na região não linear de uma associação de diodos conforme a figura 20. Isto aca-

⁵Amplificação simétrica em relação ao terra

reta na transformação da *dente de serra* em uma exponencial. Este sinal é, então, amplificado por um AmpOp em modo inversor e, outro, em modo não inversor para se ter dois sinais simétricos com mesma amplitude, pois os mesmos servirão para aproximação ou afastamento do prisma.

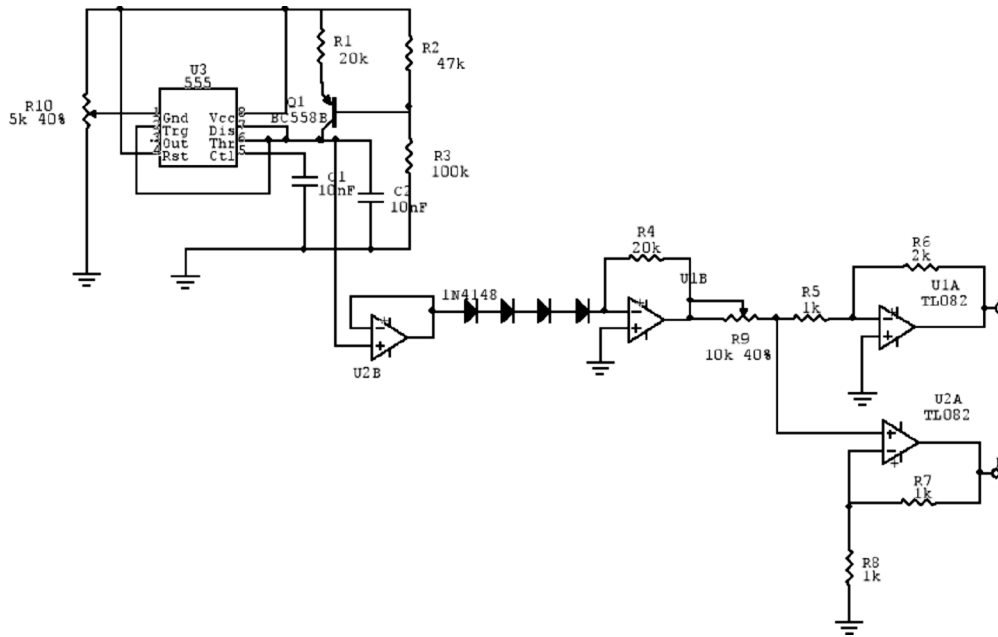


Figura 20: Circuito do oscilador exponencial.

3.2.3.4 Acionamento do PiezoTubo

Como descrito no item 3.2.1, o controle do piezotubo é feito aplicando excitação elétrica no eletrodo correspondente ao movimento desejado (com a mesma tensão nominal de +/- 150VDC).

O sistema desenvolvido é o mesmo apresentado na figura 17. Devido aos ruídos de *ripple* e térmico gerados pela fonte de +/- 150VDC, o sistema eletrônico tem uma incerteza no valor de 100mVDC. Mesmo com a resolução do AD420, sendo de 16 bits (o que nos forneceria uma resolução máxima de 3mVDC entre +150VDC e -150VDC) temos este ruído inerente, que acaba fornecendo uma resolução de aproximação de 0.649nm na direção de aproximação, seguindo a estimativa do item 3.2.1.

3.2.4 Softwares de Controle

O conjunto dos softwares projetados desempenha papel fundamental na operação do sistema. Foram desenvolvidos dois blocos para processamento. Fisicamente, temos o microcontrolador PIC16F877 processando comandos enviados pelo computador e atuando diretamente na leitura e modificação das variáveis de controle. Já no computador foi desenvolvido em linguagem JAVA o software que processa e trata os valores lidos. É nele que estão as rotinas e subrotinas de processamento para a caracterização do QTF (item 3.2.3.1), levantamento da curva de aproximação (item 3.2.4.2) e caracterização I/V (item 3.2.4.3).

Foi pela porta serial do computador que se desenvolveu a comunicação dos blocos. Através dela, padronizou-se parâmetros de comunicação, como podemos ver na tabela 3:

Tabela 3: Comandos entre o computador e o PIC16F877

Comandos			
Padrões de Comandos		Escrita e Leitura	
Índice	Definição	Escrita	Leitura
F	Frequência de saída do DDS	@F(hex)!	=F!
A	Leitura da Amplitude	ND	=A!
D	Leitura da Fase	ND	=D!
J	Leitura da Corrente	ND	=J!
V	Tensão em V(z)	@V(hex)!	=V!
X	Tensão em V(x)	@X(hex)!	=X!
I	Tensão em V(y)	@I(hex)!	=I!
L	Lennad Jones	ND	=L!
S	Referência LJ	@S(hex)!	=S!
T	Tempo de Atraso	@T(hex)!	=T!
W	Diferença de Frequência	ND	=W!
E	Erro considerável	@E(hex)!	=E!
Y	Variação da Diferença de Fase	@Y(hex)!	=Y!

O PIC16F877 apenas atua, recebendo os comandos e pedidos do software no computador. Para execuções, o comando enviado é precedido de "@" e para pedidos de informação, o co-

mando é precedido de “=”. Em todos os casos, a informação é finalizada com “!” para que o PIC16F877 reconheça o final do comando.

3.2.4.1 Frequência de Ressonância

Conforme exposto no item 3.1, a cada sonda construída, é preciso ajustar a correção da capacitância parasita e determinar a frequência de ressonância da sonda. Para este fim, o software de controle executa uma rotina, conforme o fluxograma apresentado na figura 38 do apêndice B.

Conforme esta figura, vemos que o software no computador envia para o PIC16F877 o valor da frequência a ser setada no DDS e, logo após, solicita ao PIC16F877 os valores de fase e amplitude (um nível DC tratado analogicamente, conforme item 3.2.3.1). Um resultado característico deste tratamento é apresentado na pagina 67 na figura 29.

3.2.4.2 Levantamento da curva de aproximação

Após a caracterização da sonda, tem-se estabelecido o valor da frequência de ressonância da sonda. Pode-se, agora, levantar as interações de forças dispersivas, modelada pela equação de Lennard-Jones(item 2.2.1). Para isto, o software segue uma rotina que é apresentada no fluxograma da figura 39, no apêndice B.

Como vemos na figura, a cada aproximação em “z”, é feita uma avaliação da variação de frequência de ressonância da sonda. Caso ocorra uma variação, o PIC16F877 entra em uma rotina (apresentada no apêndice B) para setar uma nova frequência de ressonância que tenderá a convergir para o valor mínimo da fase ou o máximo da amplitude.

Para realizar o levantamento da curva de aproximação, é realizado o seguinte procedimento:

- Seta-se a frequência f_0 de ressonância;
- Seta-se a posição do piezotubo para que ele fique no máximo de alongamento, no sentido de se aproximar da amostra;

- Aciona-se os nanomotores (aproximação grossa) no sentido de aproximar a sonda da amostra;
- Com o auxílio de instrumentos ópticos (lupas, microscópios), observa-se visualmente a aproximação da sonda até o ponto de quase contato com a amostra;
- A partir do ponto que visualmente ocorre o contato, o controle é feito via software;
- Ocorrendo o primeiro sinal de contato (variação brusca de f_0), interrompe-se a aproximação grossa e, em seguida, é retraído o piezotubo no mínimo de sua enlogação no sentido de afastamento da amostra. Se mesmo assim, o sistema não voltar para o estado de livre oscilação, então, se afasta o sistema, novamente, com os nanomotores. Chegando neste estado, a região de trabalho é entre o mínimo de enlogação do piezotubo (em torno de $-600nm$) e o máximo de enlogação ($600nm$);

Algumas curvas de aproximação foram levantadas e serão expostas no item 4.3 do capítulo 4 onde teremos, também as discussões e resultados experimentais.

3.2.4.3 Caracterização I/V

A caracterização I/V consiste em efetuar uma varredura de tensão, lendo em cada ponto valores correspondentes de corrente de tunelamento ou correntes de transporte elétrico que passa pela amostra. Esta rotina é de essencial importância para o funcionamento em STM e, além disto, é a partir dela que poderemos efetuar a caracterização da LDOS e, a VC.

Para efetuar a varredura em tensão, utilizou-se o mesmo processo empregado no item 3.2.3.2. O PIC16F877 envia uma palavra digital de 16bits para o D/A externo AD420 que converte esta palavra em um valor de tensão. Este nível de tensão é aplicado diretamente no substrato que contém a amostra. Ligado na ponta de prova (como exposto anteriormente pelo contato elétrico retirado do anel circundante ao QTF), temos um circuito típico conversor I/V conforme mostrado na figura 21.

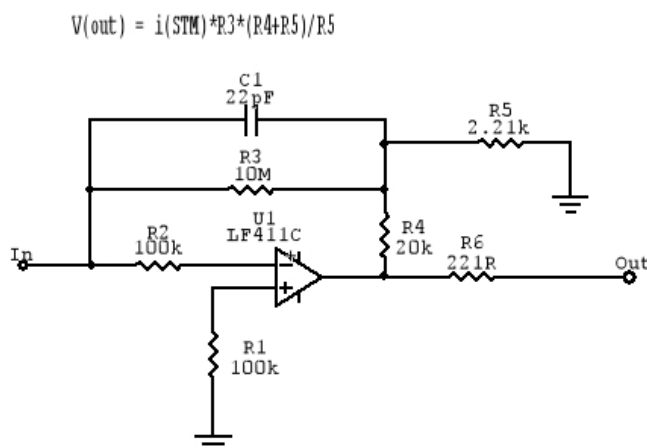


Figura 21: Circuito Conversor I/V

Este circuito faz o tratamento da corrente que chega na entrada negativa do AMPop LF411 que converte a corrente em um respectivo valor em tensão. Este nível é lido novamente pelo PIC16F877 por intermédio de seu A/D interno. Sabendo os valores dos componentes no projeto do circuito conversor I/V, sabemos exatamente a correspondência entre a corrente e o nível de tensão lido pelo A/D do PIC16F877.

Para o caso de funcionamento em STM, a corrente lida é à de tunelamento, ou seja, não há contato direto (físico) da sonda com a amostra; apenas ocorre tunelamento de elétrons da sonda para a amostra. Para o caso de corrente direta (voltametria cíclica), a corrente lida é a corrente que circula pelo circuito fechado entre a amostra e a sonda. Nos dois casos, o procedimento experimental é o mesmo, porém a interpretação dos dados é diferente.

3.3 Líquidos iônicos

3.3.1 Síntese do LI

A síntese dos líquidos iônicos é bem explorada na literatura e pode ser feita de diversas maneiras [53, 54]. Neste trabalho, a síntese se baseia na reação de adição de um haleto de alquila ao imidazol seguido pela troca metatética do haleto pelo ânion que se deseja [55, 2].

Para uma melhor apresentação, segue abaixo a figura 22

que mostra a estrutura do LI construído do cátion dialquilimidazólio, que foi utilizado neste estudo.

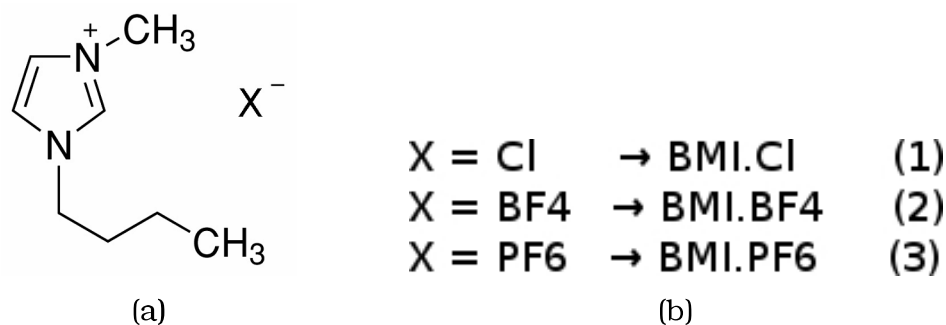


Figura 22: (a)Cátion e Ânion. (b)Contra íons. -Figura extraída da referência [2]

A síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (*Bmim.BF₄*)(figura 22(b)–(2)), extraída da referência [2]). Consiste na reação de 5g (0,44 mol) do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (*BMim.Cl*, Fluka) (figura 23 com 3.77g (0,44 mol) tetrafluoroborato de potássio,(*KBF₄* , Aldrich) dissolvido em 9.6mL de acetona 99.5%, obtendo assim, *BMim.BF₄*. A reação deve permanecer sob baixa agitação por um período de 24 horas. Após esta etapa, o material é filtrado. Esta reação possui rendimento de 90%.

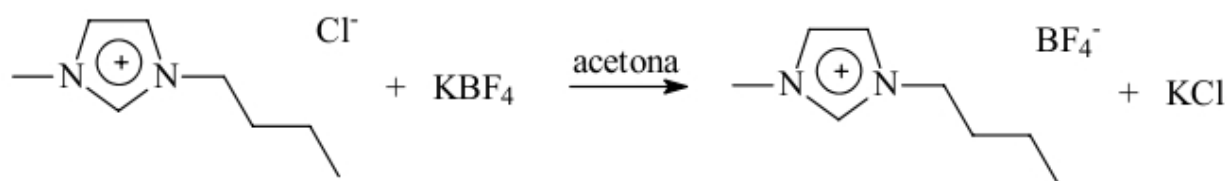


Figura 23: Síntese de *Bmim.BF₄*

Após a síntese dos LI, é necessário fazer o teste com AgNO_3 (Aldrich) 10%. para verificar se, ainda, existem íons cloreto na solução [2]. Se, ainda, existirem íons cloreto, pode haver interferência na eletrodeposição. Assim, para verificar a existência de íons de cloro, adiciona-se 2 gotas do LI seco em 2mL de água DI ($18.2\text{M}\Omega/\text{cm}^2$) e, então, adiciona-se 3 gotas de nitrato de prata (AgNO_3 10%). Se ocorrer precipitação ou turvação

da solução, AgCl está sendo formado e isto indica a presença de íons de cloro. Caso contrário, o líquido iônico pode ser utilizado posteriormente. Se houver a presença de íons de cloro, é preciso realizar uma purificação através de alumina básica (Al_2O_3 - Aldrich). Para isto, o LI deve passar por uma coluna, contendo 1/3 do seu volume com alumina básica, quantas vezes for necessário até que se tenha removido todos íons de cloro.

3.3.2 Caracterização por RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma forma de espectroscopia de absorção. Uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência, em uma determinada frequência governada pelas características estruturais da amostra. Desta forma, a RMN é uma ferramenta poderosa para caracterizar a estrutura de compostos orgânicos, sendo ideal para verificar a formação do *Bmim.BF₄* e a presença de impurezas. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção pelas suas intensidades [56, 57].

A RMN realizada para identificar e caracterizar a formação do *Bmim.BF₄* foi realizada pela ressonância do átomo de Hidrogênio H^1 . O equipamento utilizado foi um AS 400 da *Varian*, operando em 400MHz. Os espectros obtidos, bem como dois aumentos em áreas de grande concentração de picos estão contidos no apêndice C.

Podemos extrair deste espectro os picos que correspondem aos hidrogênios que constituem moléculas da amostra. Na imagem mostrada no apêndice C, temos uma correspondência entre os picos e os hidrogênios da molécula. Comparando este espectro com os de algumas referências [2], temos uma equivalência de resultados, o que nos mostra que o processo de síntese utilizado, realmente, nos fornece esta substância.

3.4 Eletrodeposição localizada

A partir da sonda do AFM/STM aproximada do substrato e imersa no LI, podemos ter a possibilidade de eletrodeposição localizada, bastando apenas conhecer alguns parâmetros como

o potencial de deposição, o tempo de aplicação deste potencial e uma estimativa da distância de aproximação da sonda. Uma forma rápida e versátil de verificar os potenciais para a eletrodeposição é efetuar uma VC na distância de trabalho escolhida a partir da curva de LJ feita dentro do LI. A VC é um método muito próximo de uma caracterização I/V. A diferença é que a variação do potencial deve ser cíclica. Veremos como ela foi efetuada no próximo item.

Para a realização da eletrodeposição localizada, seguiu-se as seguintes etapas:

- Realizou-se uma caracterização da frequência de ressonância da sonda fora do LI na CNTP;
- Realizou-se o levantamento da curva de aproximação já com a sonda inserida dentro do LI e a partir desta curva escolhe-se uma distância de trabalho;
- Com a distância já setada no sistema, realizou-se outra caracterização da frequência de ressonância;
- Realizou-se a VC a partir dos potenciais limites e velocidade de varredura determinados pelo usuário no software;
- A partir da VC escolheu-se o potencial de deposição que foi aplicado por cerca de 1s;
- Retirou-se a sonda do LI e realizou-se uma nova caracterização da frequência de ressonância fora do LI, ao ambiente na CNTP;

Os resultados obtidos serão exibidos e discutidos no próximo capítulo na seção 4.4

3.4.1 Voltametria Cíclica localizada

Geralmente, em um experimento de VC se utiliza três eletrodos. Em dois destes (eletrodo de referência e eletrodo de trabalho), aplica-se o potencial e em um terceiro, chamado de contra-eletrodo, mede-se a corrente, porém, particularmente, neste estudo, por ser uma VC localizada, um dos eletrodos é a própria ponta de prova do AFM/STM e utilizaremos o próprio

substrato com a amostra como eletrodo de trabalho; aplica-se, diretamente a ele um potencial periódico e variável em relação a um referencial fixado pelo circuito eletrônico.

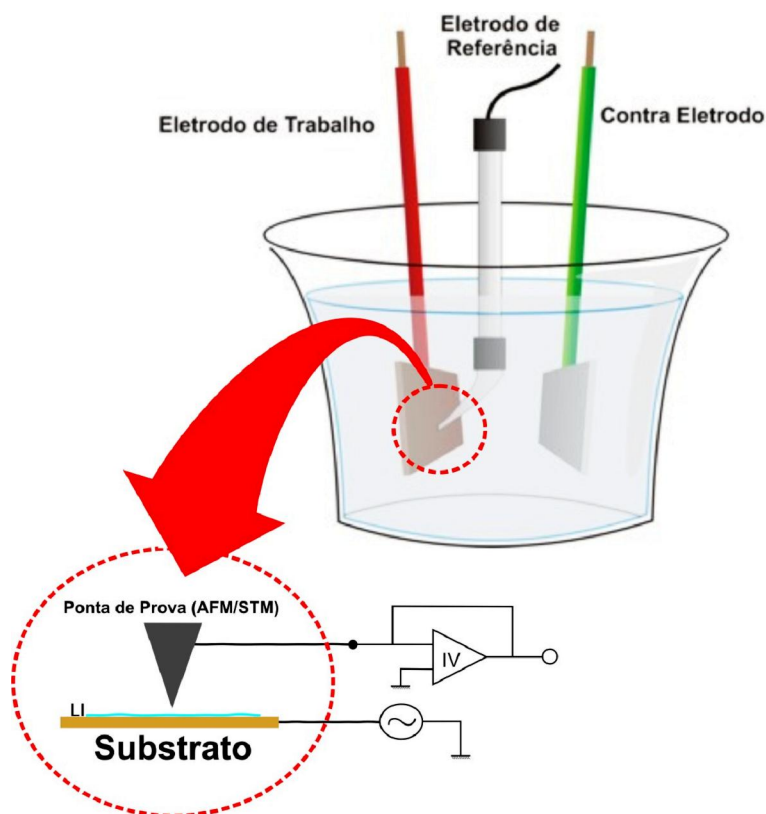


Figura 24: Modelagem da Voltametria Cíclica

Como podemos observar na figura 24, temos uma analogia entre o método tradicional de VC e o realizado neste trabalho. Como mostra a aproximação da figura, a sonda do AFM/STM realiza o papel de eletrodo, de onde mediremos a corrente que circula pelo LI (amostra) e o substrato será o eletrodo de trabalho. Isto é possível, pois fixamos o referencial fora do sistema, diretamente no circuito eletrônico.

Para a realização da VC, seguiu-se as seguintes etapas:

- Realizou-se a aproximação e caracterização da curva de aproximação com a ponta de prova submersa no LI;
- Após levantar a curva de aproximação com a sonda submersa no LI, escolheu-se uma distância de trabalho;

- Escolheu-se os potenciais limites e a velocidade de varredura pelo software de controle;
- Repetiu-se os ciclos, quantas vezes, for necessário;

Os parâmetros mais importantes neste processo são: o potencial inicial, $V_i = 0$, a direção de varredura inicial (determinada pelo software sempre a partir de zero até valores positivos, deles até valores negativos e retorno para zero), a velocidade de varredura, v , o potencial máximo, V_{max} , o potencial mínimo V_{min} [2, 58]. Os valores de maior interesse são: os potenciais de pico anódico e catódico, V_{pa} e V_{pc} respectivamente, as correntes de pico, I_{pa} e I_{pc} e a diferença entre os potenciais de pico $\Delta V_p = V_{pa} - V_{pc}$. O potencial de pico médio pode ser obtido através da média entre os potenciais de pico ($V_m = (V_{pa} + V_{pc})/2$). Os resultados e discussões serão apresentados no próximo capítulo no item 4.4.1.

3.4.2 Visualização por MEV

Para a comprovação da eletrodeposição pontual, utilizou-se o MEV, pois o sistema AFM/STM desenvolvido não opera em modo varredura, impossibilitando a aquisição de imagens e a confirmação do processo. O equipamento utilizado foi o JSM6390LV da *Jeol*, operando em um potencial de aceleração entre 10 KV e 15 KV.

Juntamente, com a imagem obtida, foi levantado o espectro de energia dispersiva de raio-x (EDS) possibilitando, assim, identificar os elementos que compõem a região visualizada.

As imagens e discussões dos resultados serão expostos no próximo capítulo no item 4.4.2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ponta de prova

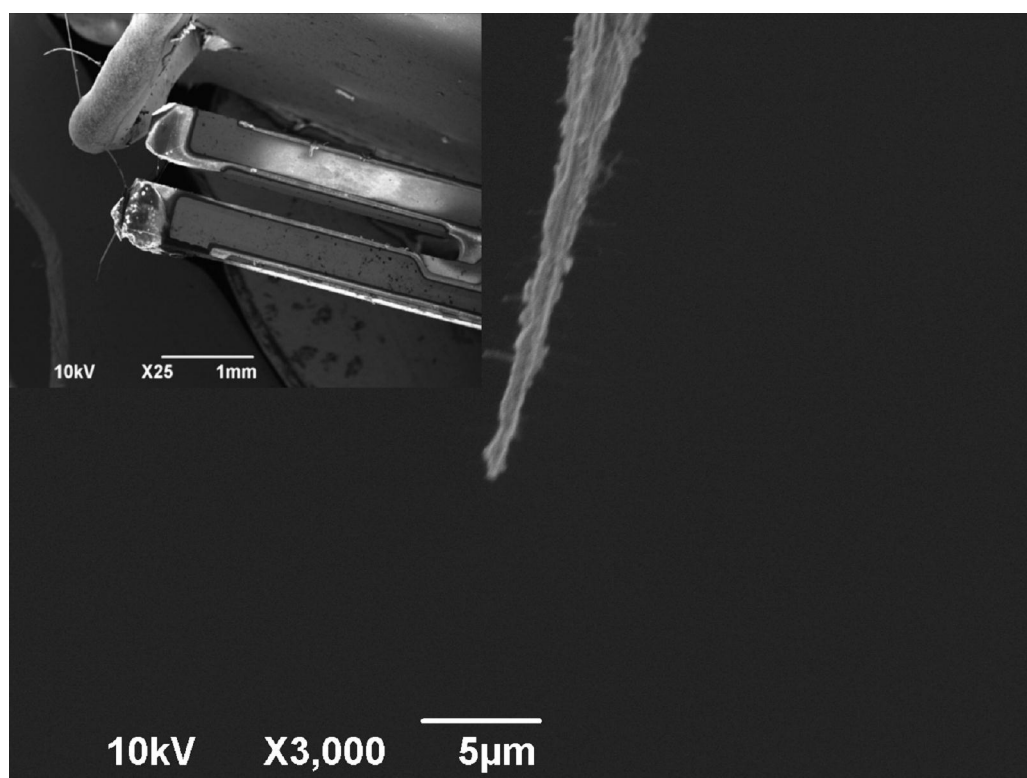


Figura 25: Ponta de prova da sonda de tungstênio (W). O detalhe mostra a sonda conectada ao QTF.

Como foi descrito no item 3.1.1, utilizou-se dois métodos distintos para obtenção de sondas de tungstênio e ouro. Para a caracterização das sondas, utilizou-se o MEV como ferramenta de análise.

Visualizando a figura 25, podemos ver a ponta de prova de fio de tungstênio e em detalhe ela colada no QTF. A figura 26 mostra uma imagem com uma maior magnificação, de onde podemos ter uma aproximação para o diâmetro final da ponta de prova, que ficou em torno de 445.15nm . Com este valor, vemos que a ponta desenvolvida pelo método exposto no item 3.1.1 precisa de melhorias, pois é um diâmetro final um pouco grande para AFM/STM.

Na imagem 27, visualizamos a caracterização da ponta de

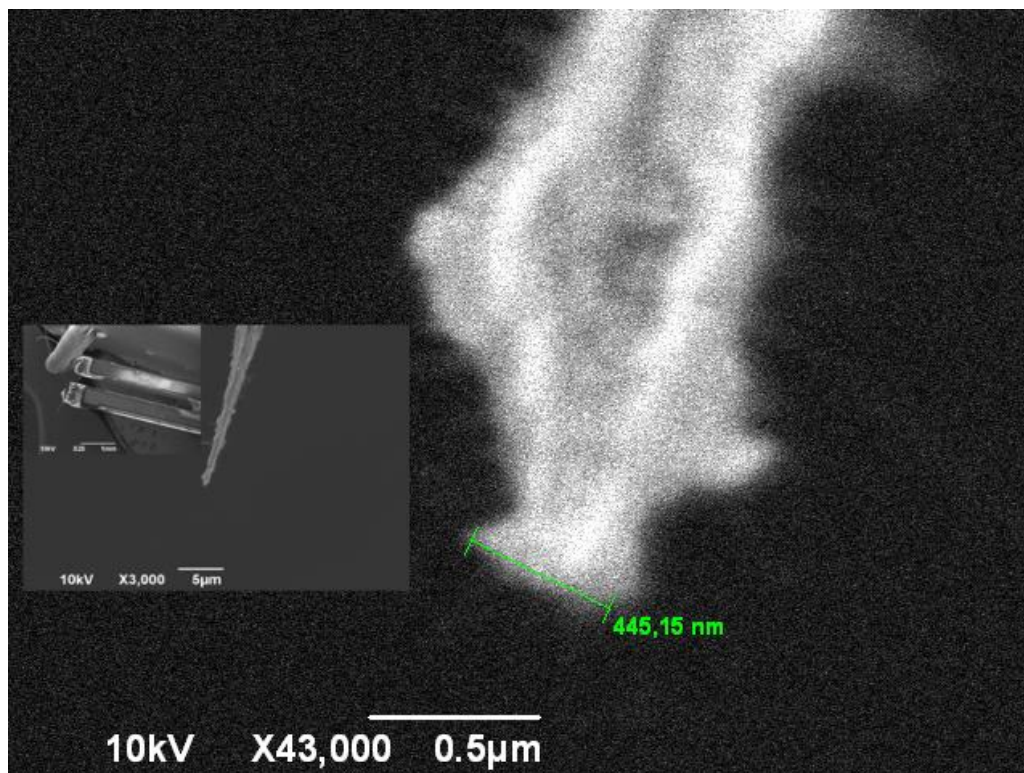


Figura 26: Imagem aumentada da ponta de prova de Tungstênio (W). O detalhe mostra a mesma imagem em uma escala de $5\mu\text{m}$ e o sub-detalhe mostra a sonda conectada ao QTF.

prova de ouro e, em detalhe, o fio de ouro colado em uma das hastes do QTF. Na figura seguinte (figura 28), temos uma maior magnificação do final da ponta, onde vemos que o diâmetro final desta ponta ficou em torno de 329.72nm , também sendo um valor elevado para aplicação em AFM/STM. Outro ponto relevante da análise das imagens é a alta irregularidade nos contornos da ponta de prova. Isto se deve ao fato do processo de confecção destas pontas de ouro ser feito pelo ataque químico em água régia. Por ser um ácido muito forte, ele ataca ao ouro violentamente e provoca essa escamação da sua superfície. Contudo, Mesmo obtendo pontas com este diâmetro foi possível realizar as etapas para o estudo em foco.

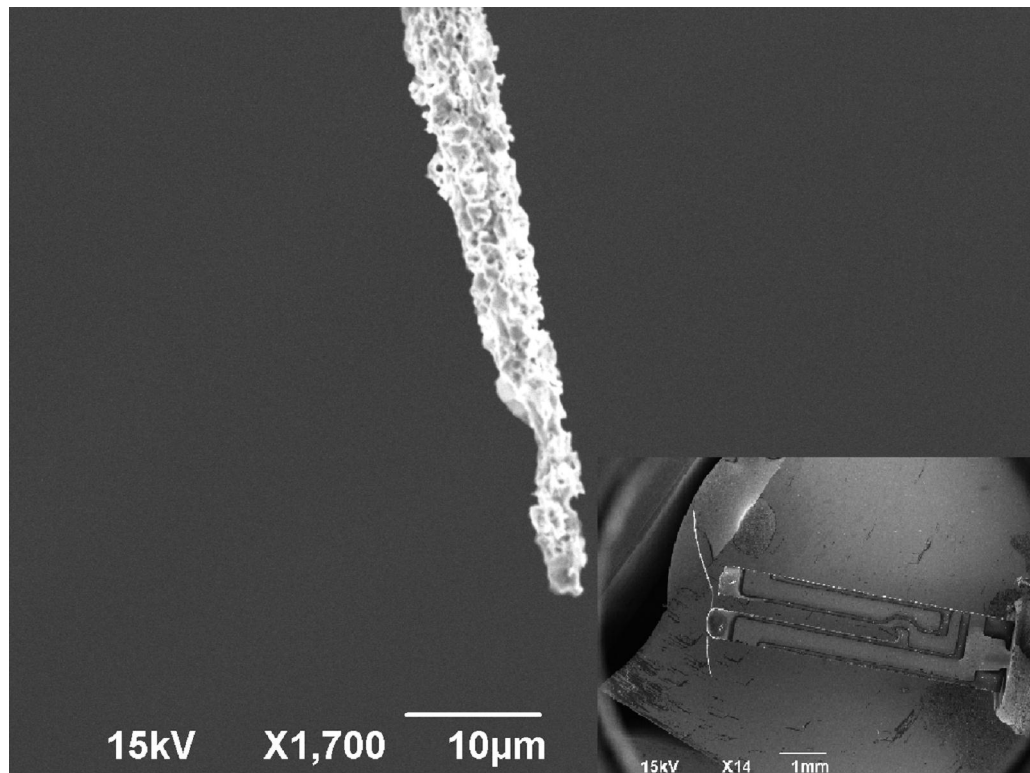


Figura 27: Ponta de prova da sonda de ouro (Au). O detalhe mostra a sonda conectada ao QTF.

4.2 Caracterização da Sonda QTF

Antes de qualquer operação no protótipo é necessário fazer uma caracterização de f_0 da sonda de QTF tanto para verificar o ponto de operação, como para ajustar a atenuação da capacitância parasita C_p do QTF. O processo de caracterização da sonda QTF é dado pela varredura apresentada no item 3.2.4.1 e o resultado podemos ver na figura 29.

Analisando a figura 29, temos que os tracejados vermelhos são os valores correspondentes a amplitude do sinal do QTF, enquanto os tracejados azuis representam o valor correspondente a diferença de fase entre a excitação e a resposta do QTF. Conforme a lógica escolhida na nossa eletrônica, temos o menor nível do sinal da diferença de fase quando ela for de 180° . Com a capacitância parasita C_p cancelada, temos exatamente neste ponto o máximo do valor do sinal de amplitude, caracterizando, assim, a frequência de ressonância da sonda.

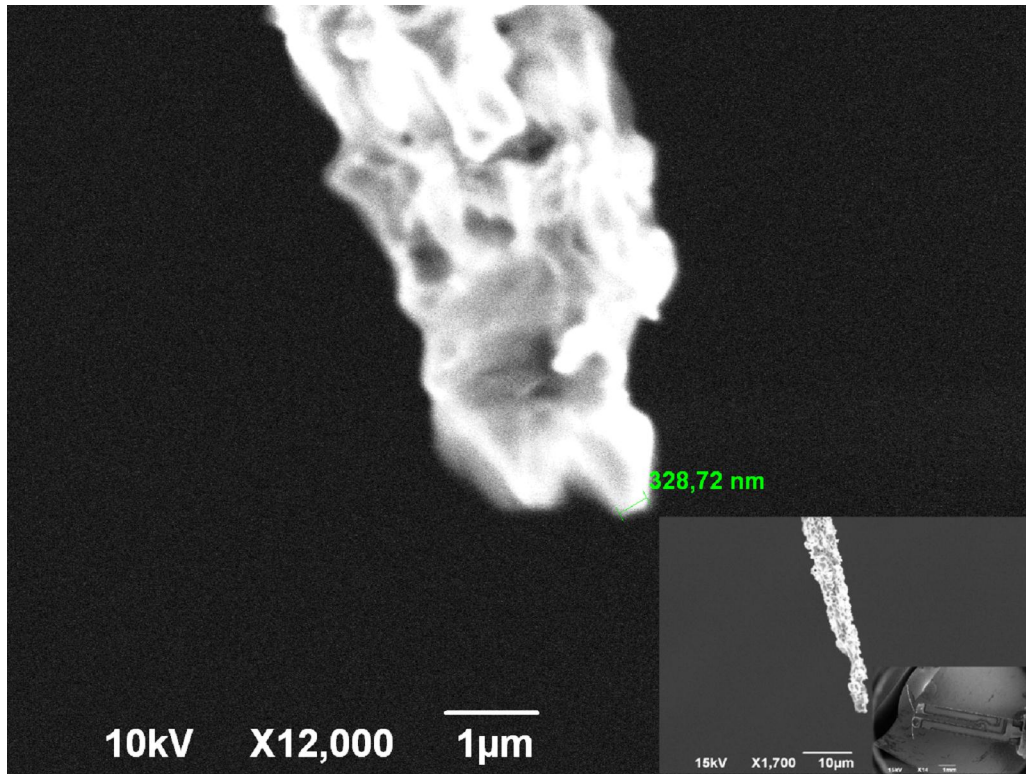


Figura 28: Imagem aumentada da ponta de prova de Ouro (Au). O detalhe mostra a mesma em uma escala de 10µm e o sub-detalhe mostra a sonda conectada ao QTF.

Para cada sonda construída é necessário esta caracterização, pois o valor de f_0 como mostrado no item 2.3.1 tem dependência direta com a massa alocada no QTF. Devido a uma não normatização na construção da sonda, cada uma possui diferentes valores de f_0 . Assim, este processo é indispensável na inicialização do procedimento de uso do protótipo.

A figura 29 é obtida pelo software desenvolvido. Neste caso apresentado, a f_0 está em torno de 32.124KHz em regime de oscilação livre, ou seja, o mais afastado possível do substrato (usualmente, essa distância está na ordem de unidades de *mm*) na CNTP.

4.3 Curva de aproximação

Após a caracterização de f_0 , temos todos os parâmetros necessários para realizar a caracterização da curva de

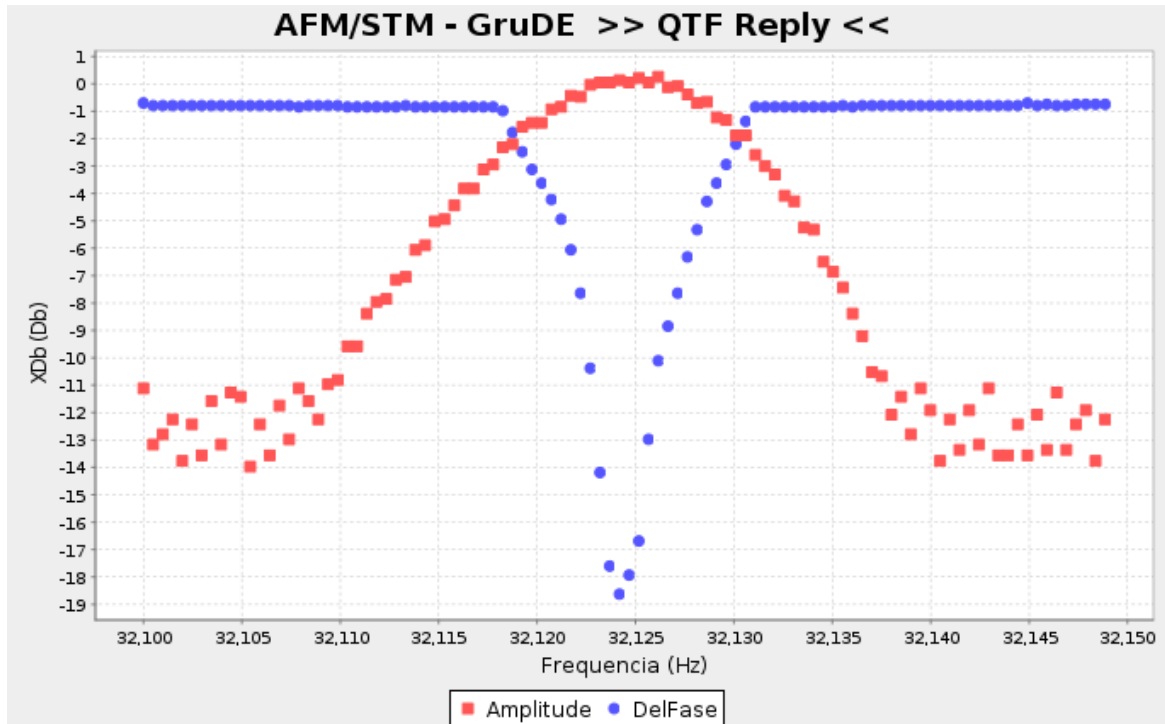


Figura 29: Caracterização da f_0 da Sonda de QTF

aproximação.

4.3.1 Lennard-Jones ouro-ouro

Para o caso de eletrodeposição é importante caracterizar as interações entre os eletrodos (neste caso, a ponta de prova feita de ouro e o substrado também de ouro). Assim, esta curva de aproximação preliminar é importante para a comparação com a curva de aproximação dentro do líquido. Apresentamos na figura 30 a curva de aproximação para interações entre ouro-ouro.

Como podemos observar, a curva obtida condiz com as características de uma curva de Lennard-Jones. Neste caso, no eixo das abscissas, temos a tensão aplicada no piezotubo para seu deslocamento de aproximação (eixo "z"). A variação de tensão para levantar o gráfico inteiro foi em torno de 3VDC e, segundo a nossa estimativa apresentada, anteriormente, isto fornece algo em torno de 19,5nm. Assim, aproximadamente, a partir deste valor, começamos a ter interações de London-Van

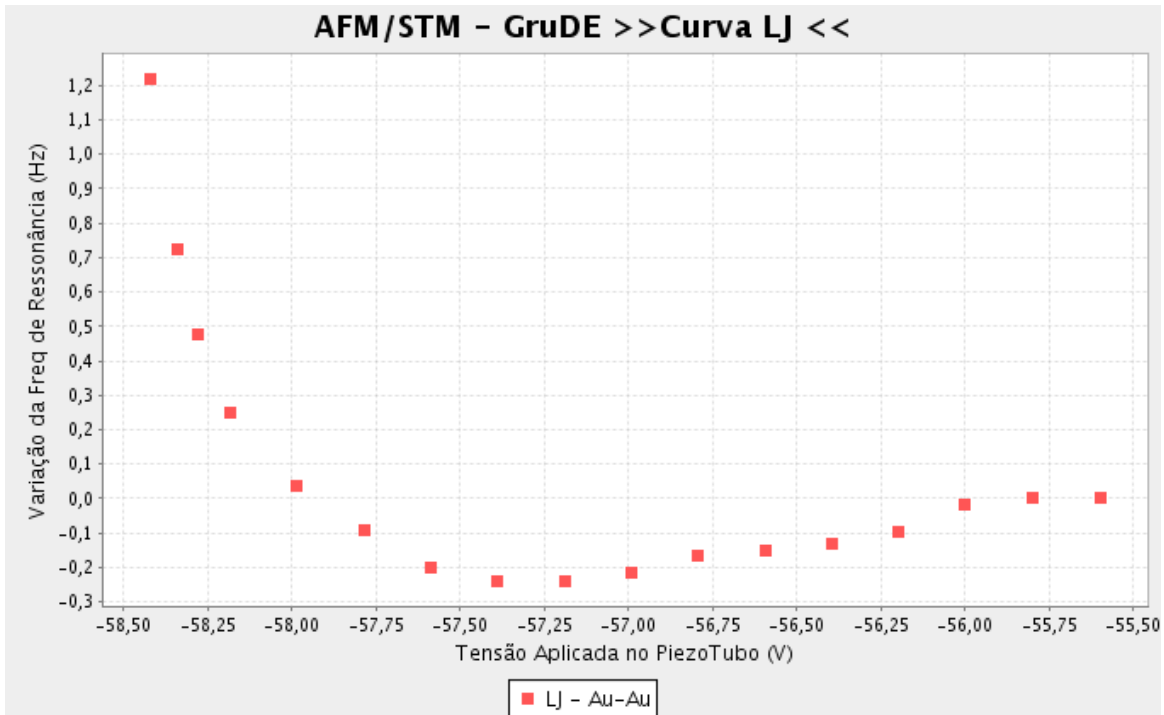


Figura 30: Curva de LJ para Au-Au

Der Walls.

Outro ponto relevante que podemos extrair do gráfico é a região de interação. Se considerarmos que a sonda está em contato quando a tensão aplicada em z é em torno de $-58,50VDC$ (o que, teoricamente, seria em uma distância de $0nm$) a região de contato, ou o modo contato fica compreendida entre $-57,50VDC$ e $-58,5VDC$ (entre $6nm$ até $0nm$, pela aproximação). O modo de não-contato está compreendido entre $56,0VDC$ e $57,25VDC$ ou, aproximadamente, entre $16nm$ e $6nm$.

Para o comportamento no eixo das ordenadas, temos a variação da frequência de ressonância do QTF. Como apresentado no item 2.3.1, esta variação tem relação direta com a variação da força de interação entre os átomos da ponta de prova e os átomos constituintes da superfície da amostra, porém, o interesse deste estudo é apenas o comportamento desta variação. Desta forma, não se faz necessária a transformação de variável neste eixo, podendo deixar explícito o resultado em termos da variação da frequência de ressonância.

Tendo levantado este gráfico, facilmente, é acessado qualquer ponto desta curva. Seleciona-se a tensão de aproximação

desejada (vide os eixo das abscissas), que o piezotubo se desloca e retorna para o ponto escolhido.

4.3.2 Lennard-Jones ouro-LI

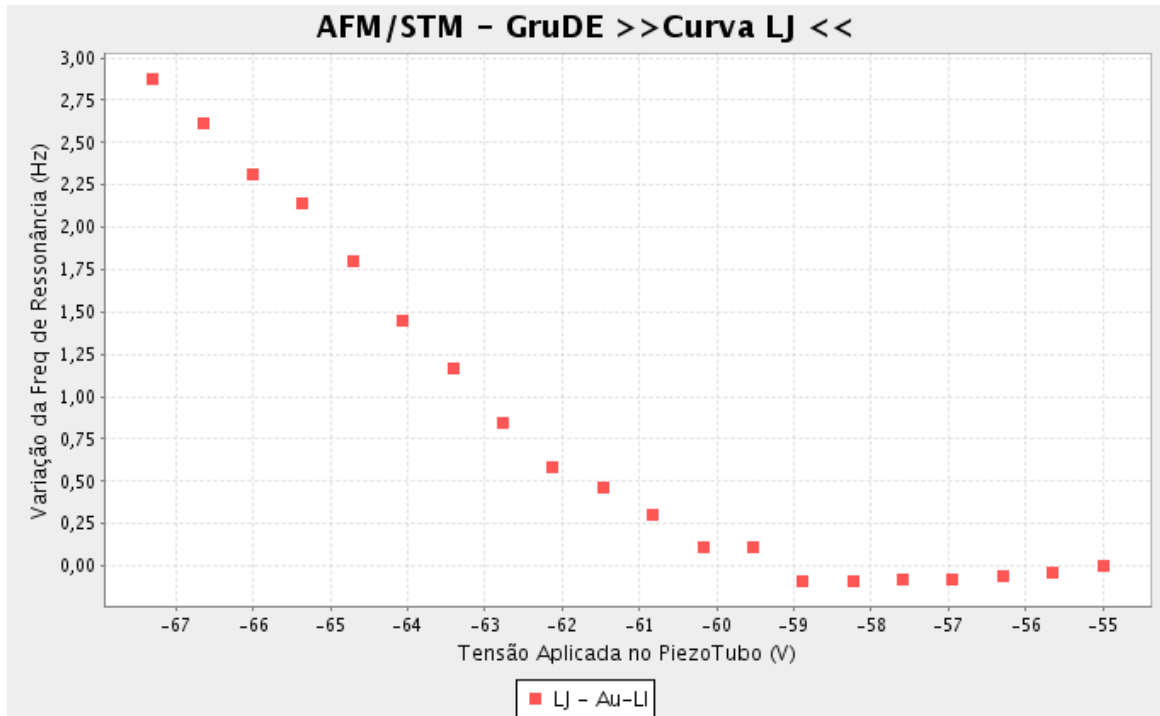


Figura 31: Curva de LJ com ponta de prova submersa no LI

A curva de aproximação no LI é de extrema importância, pois é partir desta curva que escolhemos a distância de eletrodeposição. O levantamento desta curva teve algumas particularidades em relação ao caso anterior como podemos observar na figura 31. O levantamento desta curva é feito em condições especiais. A ponta de prova é submersa no LI e realiza-se a aproximação da sonda em relação ao substrato. Isto acarreta em que não somente forças dispersivas estejam presentes na interação. Além delas, temos a atenuação da amplitude do sinal de resposta do QTF provocada pelo líquido. Como vimos no item 2.4.1, o LI é formado por íons carregados, que influenciam de forma significativa nas interações entre a sonda e o substrato. Na próxima seção 4.4, faremos uma análise do que, possivelmente, pode ter provocado o aparecimento deste efeito.

Devido a perda das características de uma curva típica de LJ, a região de modo não-contato não aparece, explicitamente, o que nos leva a crer as forças dispersivas são atenuadas dentro do LI.

Se considerarmos que a sonda entra em contato com o substrato no último ponto coletado (em torno de $-67.29VDC$), temos uma variação total da tensão aplicada no piezotubo de $12VDC$, o que estimadamente nos fornece um deslocamento de $77,80nm$. Sendo esta espessura, o total percorrido pela sonda dentro do LI, temos uma ótima margem para a escolha de pontos de trabalho de nanoeletrodeposição.

4.4 Eletrodeposição localizada

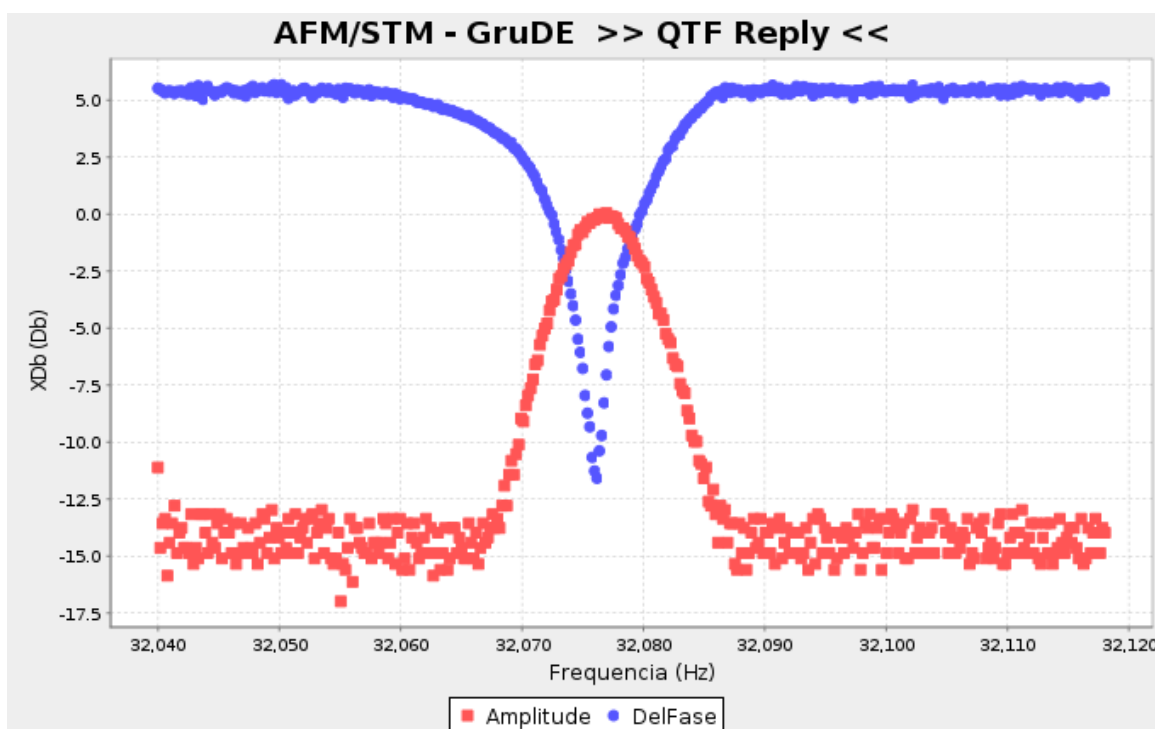


Figura 32: Caracterização da sonda fora do LI

Como foi descrito no item 3.4, foi feita, primeiramente, uma caracterização da sonda fora do LI ao ambiente na CNTP (figura 32). Isto foi necessário para comparar as condições de caracterização fora e dentro do líquido e, assim, analisar quais fatores influenciam no LJ dentro do LI e afetam a estimativa da

distância de operação.

Como vemos na figura 32, o sinal da amplitude tem um ganho considerável e sua amplitude máxima coincide com o mínimo da fase em 32.065,324kHz (frequência de ressonância da sonda na CNTP).

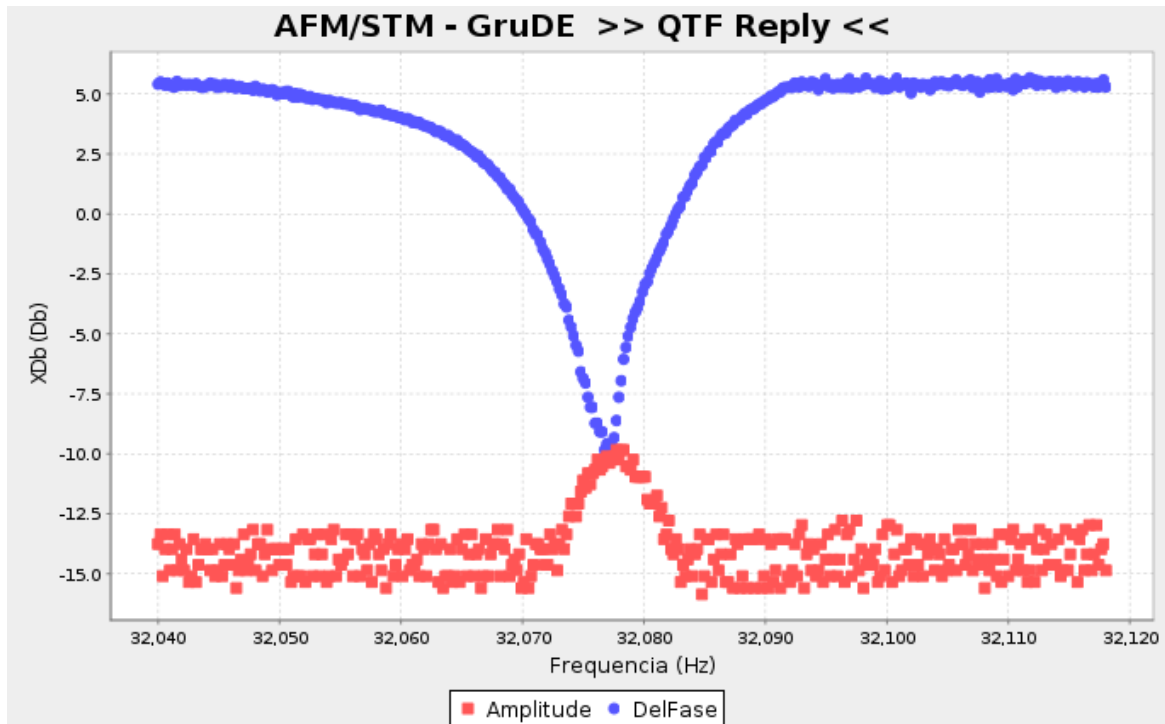


Figura 33: Caracterização da sonda dentro do LI

Assim, seguiu-se com o procedimento apresentado na seção 3.4 e realizou-se o levantamento da curva LJ já com a sonda inserida dentro do LI. Isto possibilitou a escolha da distância de trabalho. Na figura 34, vemos em detalhe a curva de LJ. O ponto de escolha foi em 85VDC. Considerando que a sonda está em contato aos 71,5VDC, a diferença de tensão é de 13,5VDC. Uma estimativa fornece uma distância de 87.615nm entre a ponta de prova e o substrato.

Visualizando a figura 33, podemos perceber o que acontece com a sonda quando ela se encontra submersa no LI. No ponto de trabalho escolhido, vemos que a amplitude do sinal diminui drasticamente acarretando na diminuição do fator de qualidade do cristal. Isto provoca uma maior incerteza no levantamento da curva de LJ, pois além das soma de interações

dentro do LI, temos uma menor sensibilidade da sonda dentro do LI.

4.4.1 Voltametria Cíclica

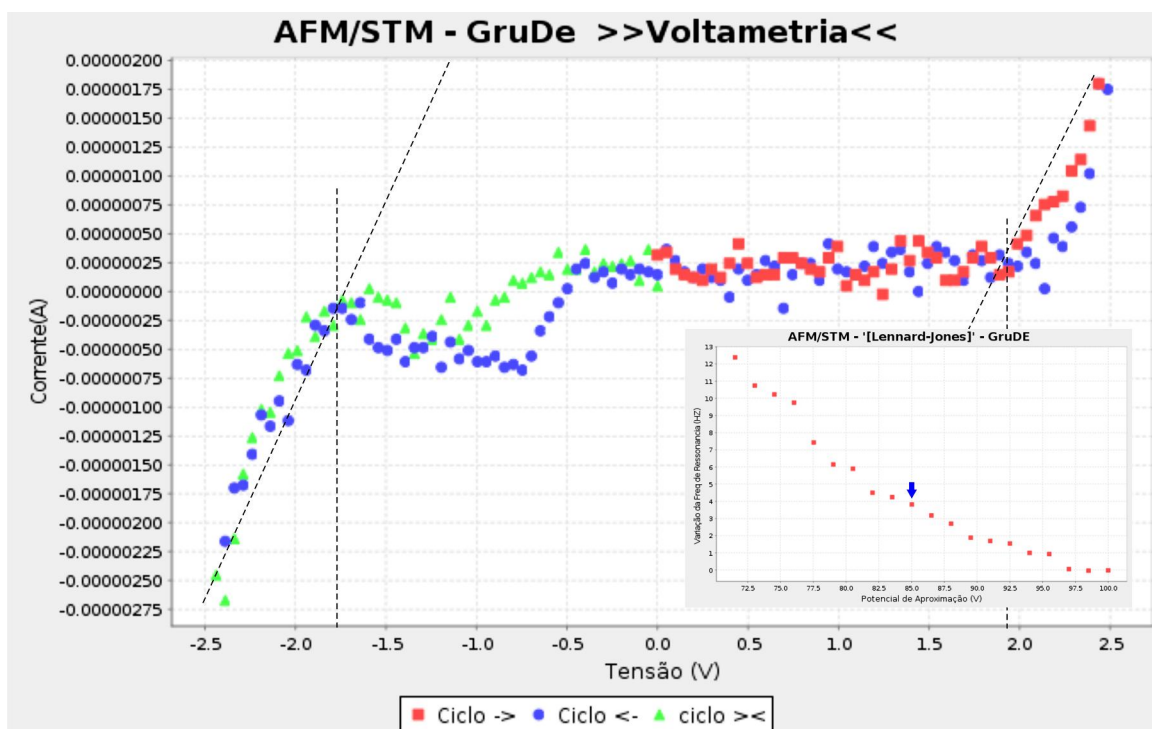


Figura 34: Voltametria Cíclica

A figura 34 nos fornece o resultado da VC realizada com os seguintes parâmetros, $V_{min} = -2.5$, $V_{max} = 2.5$ e velocidade de varredura $v = 400\text{mV}/s$. Os tracejados vermelhos são do ciclo que se inicia em $V = 0$ e vai até V_{max} , os azuis são do ciclo que retorna de V_{max} até V_{min} . Os verdes de V_{min} até $V = 0$.

Na figura, podemos extrair a janela eletroquímica de estabilidade termodinâmica dos compostos, ou seja, a faixa de potencial que pode ser aplicado sem que o LI se decomponha na superfície de um determinado eletrodo. Vemos que a janela eletroquímica obtida é de -1.7V a 1.9V , correspondendo a uma janela de 3.6V . Como na literatura, não é encontrada nenhuma evidência de VC efetuado desta forma (com dois eletrodos de ouro ou a partir da sonda de AFM/STM), não é possível efetuar um estudo comparativo.

Sabe-se que os valores de janela eletroquímica é dependente do material de eletrodo utilizado [2, 55] e das condições do ambiente. Neste caso, não se efetuou nenhum controle da umidade, temperatura e pressão, o que pode influenciar neste valor. O potencial escolhido para a nanoeletrodeposição foi de 1.6V

Na figura 35, podemos ver a repetição da caracterização da sonda fora no LI após a realização da VC e da nanoeletrodeposição. Ela mostra um aumento do fator de qualidade do QTF e uma pequena mudança de frequência de ressonância, provavelmente, devido a alguma aderência de matéria orgânica na ponta de prova.

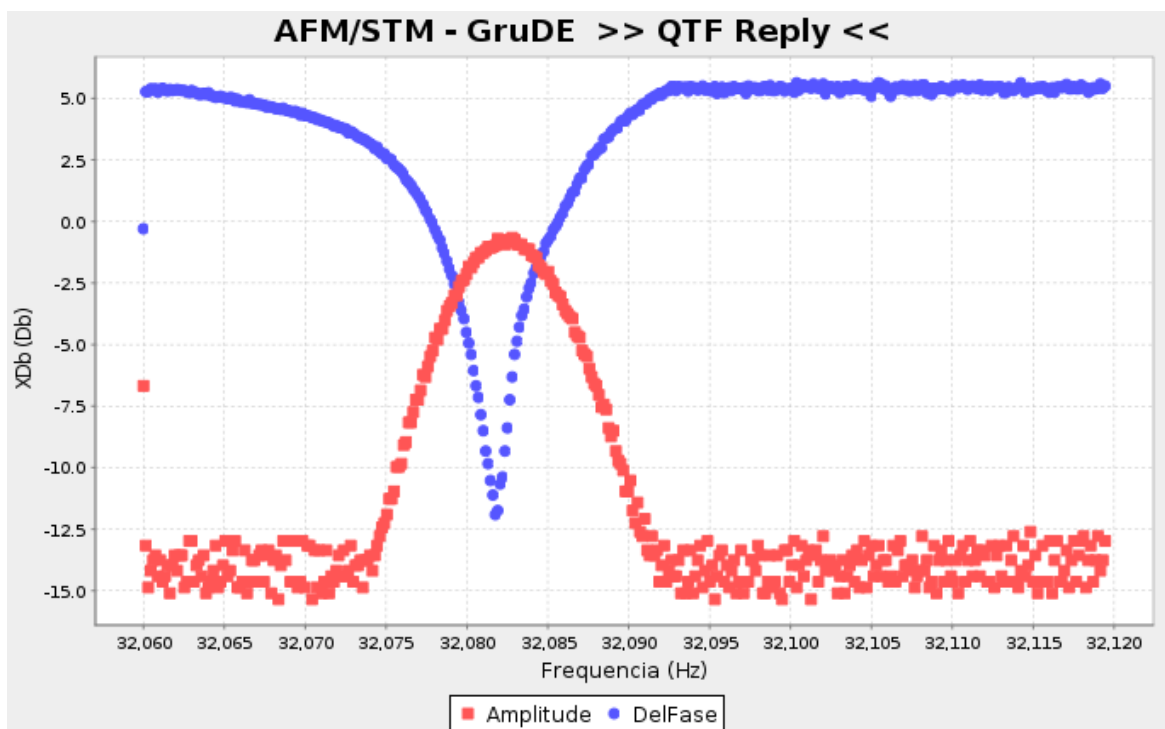


Figura 35: Caracterização da sonda Após a VC

4.4.2 MEV

Devido ao fato do protótipo construído, ainda, não ter rotina no software para o controle de varredura e análise de imagens, foi necessário o uso de MEV para a visualização do ponto depositado.

A nanoeledeposição foi realizada em uma distância estimada de $87.615nm$ e com um potencial de eletrodeposição de $1.6V$ com duração de $1s$. A partir da VC obtida no mesmo ponto, podemos estimar uma corrente de $0.25\mu A$ para este potencial.

Após efetuado todos os passos no AFM/STM, prepararam-se a amostra para a seção de MEV. Assim, lavou-se o substrato com jato de acetona, a fim de retirar o excesso de LI e, em seguida, guardou-se em um dessecador

Na figura 36, podemos ver o resultado de MEV. A partir desta imagem, podemos estimar um tamanho de deposição em torno de $1\mu m$ com uma característica de não uniformidade. Isto ocorre, provavelmente, devido ao fato de ocorrer correntes laterais pelo restante do comprimento da sonda que está inserida no LI.

Neste ponto observado, foi levantado o espectro de EDS apresentado na figura 37. Nele constatamos a presença dos elementos C , F e Au . Sabe-se que não é possível a detecção de boro, pois seu número atômico é baixo do limite de detecção do EDS, porém, podemos observar a presença de flúor(F) que é um dos constituintes da molécula que estamos depositando. Há, também, a presença de ouro (Au), devido ao substrato e a presença de Carbono(C), provavelmente, devido a resíduos do cátion de dialquilimidazolio ou resíduos de acetona (devido a preparação para o MEV).

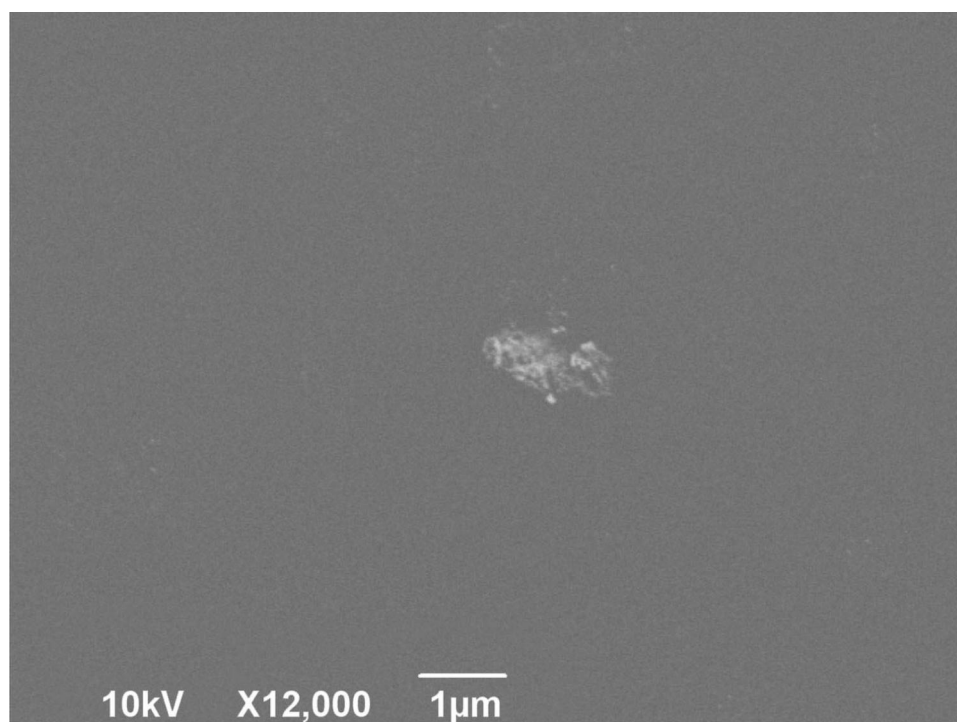


Figura 36: Ponto eletrodepositado de tetrafluoroborato BF_4

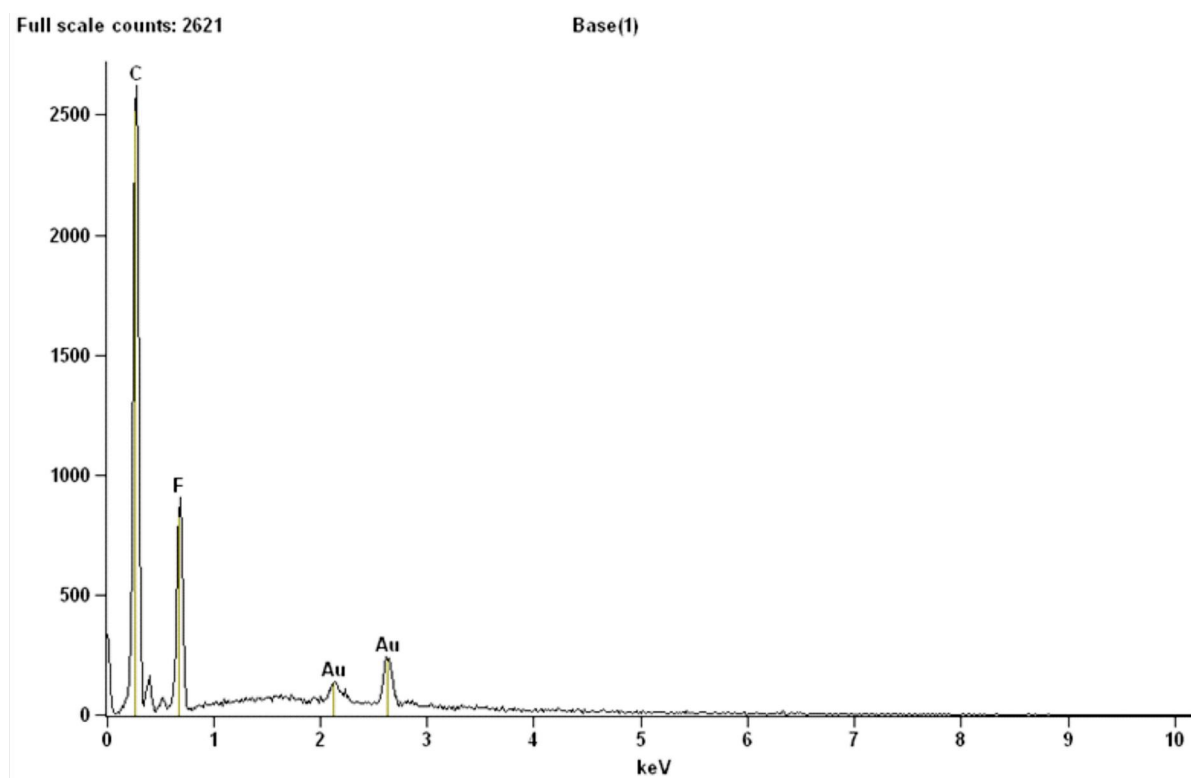


Figura 37: Espectro da análise de EDS no ponto observado

5 APLICAÇÕES, CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Aplicações

Os processos de nanoeletrodeposição tem uma grande aplicabilidade em nanotecnologia, pois a partir desses processos é possível a composição de semicondutores [59] o que torna possível uma provável aplicação em nanofabricação de dispositivos eletrônicos. Além disto, pode ser direcionado para uma grande faixa de aplicações em nanofabricação; alguns exemplos são: MEMs [60, 61] e sensores nanométricos [62].

O processo de eletrodeposição em nanoescala aparece como um dos principais métodos de crescimento de nanoestruturas pelo processo *bottom-up*. Vem sendo muito estudado como um método alternativo ao de deposição química por vapor (CVD), pois as variáveis envolvidas na eletrodeposição são, consideravelmente, de muito mais fácil controle.

O uso de LI como eletrólito aparece como meio alternativo ao uso de eletrólitos em meios aquosos. Estudos recentes [59, 63, 64] mostram que a partir do uso de LI como eletrólitos é possível a formação semicondutores e dopagem local. Portanto, é um método com grandes perspectivas de futuras aplicações na indústria de semicondutores.

5.2 Conclusões

O estudo da eletrodeposição localizada de boro em superfície de ouro é um passo importante à compreensão do trabalho com LI. Este é um tema muito promissor para aplicações futuras em formação de semicondutores ou dopagem local.

Para a realização deste estudo, foi imprescindível a criação de um protótipo de AFM/STM. Neste processo, muito foi acrescentado no entedimento desta ferramenta que é essencial à manipulação em nanoescala. Com esta aprendizagem, pode-se entender o seu funcionamento e comportamento e, com isto, deixar um legado para aplicações que necessitam de um protótipo fora dos padrões comerciais ou com funcionalidades não encontradas em equipamentos comercializados.

Com o desenvolvimento dos circuitos apresentados, chegou-se a um controle de aproximação de até $0,649nm$ na direção de aproximação pelo intermédio do controle dos dispositivos piezoelétricos (piezotubo e nanomotores). Este resultado teve direta influência dos ruídos inerentes dos circuitos, o de *ripple* e térmico da fonte (em torno de $100mV$). Atenuando-se estes ruídos, o valor de aproximação tenderia à uma maior precisão.

Também, pode-se verificar o uso do QTF como sonda em SPM. Pode-se perceber que o principal cuidado a ser tomado no uso do QTF como sonda, é a correção de sua C_p (capacitância parasita). Esta parasita, influencia negativamente nos resultados quando não atenuada ou eliminada. Assim, quanto maior for a atenuação (ou a total eliminação) melhores serão os resultados.

Observou-se que os processos de corrosão das pontas de provas, precisam de melhores investigações. obteve-se sondas com diâmetro de $445.15nm$ para tungstênio e $329.72nm$ para ouro. Estes valores de diâmetro final, delimitam o diâmetro da eletrodeposição. Além disso, como indicado no item 4.1, teve-se uma grande irregularidade nos contornos da sonda, isto pode ter provocado a dispersabilidade do ponto eletrodepositado (figura 36). Assim, vemos que o formato da sonda provavelmente influencia no eletrodepositado.

Foi observado que a presença de LI na superfície de ouro introduz forças adicionais que alteram a curva de aproximação. Isto provoca uma incerteza na avaliação da distância de operação. Como observado na figura 33, a amplitude do sinal de resposta do QTF, diminui drasticamente, fazendo o QTF perder o fator de qualidade.

Podemos observar na figura 34 a VC realizada em uma distância estimada de $87.615nm$. Ela nos forneceu uma janela eletroquímica de $3.6V$. Se compararmos com o valor de uma VC tradicional, obtida para LI puro [46], o valor obtido é $0.4V$ menor, não obstante, tal comparação é ilustrativa. Devido aos eletrodos usados neste trabalho serem diferentes ao do estudo em comparação e o processo de VC ser diferenciado do método tradicional. Assim, um estudo comparativo de maior significância não é possível de ser realizado.

Através de MEV (figura 36) podemos observar a morfologia do ponto eletrodepositado. Ele teve um tamanho em torno de $1\mu m$. As condições de eletrodeposição foram de uma distância estimada de $87.615nm$ e com um potencial de eletrodeposição de $1.6V$ com duração de $1s$, nestas condições é possível a eletrodeposição de tetrafluoroborato, comprovada pelo espectro de EDS (figura 37) de onde extraímos a presença de fluor.

5.2.1 Aprimoramentos e melhorias possíveis

Neste trabalho foi implementado apenas o uso do LI *tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio*, porém, como apresentado na referência [2] existe a possibilidade da síntese de outros elementos com essa base de dialquilimidazólio. Como o fósforo e alumínio. Outra verificação possível de ser realizada com LI é a de sua utilização como solvente orgânico, ao em vez de aplicá-lo como o próprio eletrólito. Estudos [37] direcionam sua utilização como solvente de outras substâncias. Tomando como exemplo o $TiCl_4$, seria possível a deposição de Ti . Devido ao desvio do foco deste trabalho, esta possibilidade não foi aqui investigada.

Como exposto, a construção da sonda de AFM/STM foi realizada de forma manual. Isto implica em que para cada sonda que se contrói temos uma capacitância parasita (C_p) diferente e, assim, um ajuste de correção da C_p diferente. Isto leva à necessidade de uma nova caracterização para sondas novas. Desta forma, uma melhoria possível é a criação de um padrão na confecção das sondas ou a criação de um sistema eletrônico que seja capaz de automaticamente ajustar a correção da C_p .

Uma possível melhoria para o suporte mecânico é uma base mais estável e livre de transferência de vibrações; por exemplo, poderia se usar um suporte fixado por molas no teto, um melhor isolamento do ambiente com proteção de vibrações acústicas e uma câmara para injeção de gases inertes para o controle de pressão e temperatura.

Para o software, ainda, é necessário desenvolver um código mais sofisticado para implementação da varredura xy e formação de imagens de AFM/STM.

Outro ponto de investigação a ser realizado para a melhoria do sistema é uma possível implementação de todos os circuitos eletrônicos em arranjo de portas programável em campo (FPGA, *Field Programmable Gate Array*). Com isto, poder-se-ia integrar em um único chip toda a lógica de comparação do PLL, a geração dos sinais de excitação do QTF e a leitura e conversão dos sinais envolvidos no sistema. Isto tornaria o sistema mais compacto e rápido no processamento dos sinais.

5.2.2 Considerações Finais

Tomando este estudo como ponto de partida. Em trabalhos futuros temos que entender melhor como a sonda (o formato da mesma), a distância de operação, a duração de eletrodeposição e os valores de eletrodeposição podem influenciar na eletrodeposição.

Também temos que procurar entender melhor o processo de eletrodeposição através de outras técnicas de caracterização. Usando espectroscopia Ramam, o próprio AFM/STM em modo varredura, microscopia de transmissão eletrônica, e outras técnicas que forem necessárias.

Como comentado, é importante, a análise da possibilidade de depositar outros íons em outros substratos, realizando VC em diferentes eletrolitos, mas também, verificando a influência da atmosfera e da temperatura na eletrodeposição.

Por fim, com o desenvolvimento deste estudo, inicia-se, assim, a construção de conhecimento necessário para que futuramente se chegue a uma aplicação em nanodispositivos. O estado da arte direciona para esse nicho de estudo e, certamente, a relevância de se fazer isso é fundamental para o desenvolvimento das áreas de conhecimento envolvidas.

REFERÊNCIAS

- [1] FREYLAND, W.; ARAVINDA, C.; BORISOV, D. *in: Electrocristallization in nanotechnology*, G. Staikov (ed.). [S.l.]: Wiley and VHC, 2007.
- [2] BOTTON, J. *Líquidos Iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas*. Dissertação (Mestrado) — UFRGS, 2007.
- [3] FEYNMAN, R. There's plenty of room at the bottom, an invitation to enter a new field of physics. Lecture at an 1959 APS meeting. The Archives, California Institute of Technology. 1959. Disponível em: <www.its.caltech.edu/?feynman/plenty.html>.
- [4] BINNIG, G. et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 49, n. 1, p. 57–61, Jul 1982.
- [5] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 56, n. 9, p. 930–933, Mar 1986.
- [6] MEINHARD, J. *J. Appl. Phys.*, v. 35, 2004.
- [7] AVIRAM, A.; RATNER, M. *Chem. Phys. Lett.*, v. 29(2), p. 277–283, 1974.
- [8] MACDIARMID, A.; HEEGER, A.; SHIRAKAWA, H. In: . [S.l.: s.n.], 2000.
- [9] ALSMEIER, J.; BATKE, E.; KOTTHAUS, J. P. Voltage-tunable quantum dots on silicon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 41, n. 3, p. 1699–1702, Jan 1990.
- [10] FONSECA, L. R. C. et al. Self-consistent calculation of the electronic structure and electron-electron interaction in self-assembled InAs-GaAs quantum dot structures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 57, n. 7, p. 4017–4026, Feb 1998.

- [11] JUNIOR, J. *Obtenção de xerogel de sílica a partir das cascas de arroz em uma aproximação bottom-up para produção de materiais em eletrônica*. Dissertação (Mestrado) — UFSC, Florianópolis, 2009.
- [12] NAKA, Y. *Introduction to VLSI Process Engineering*. [S.l.]: Chapman and Hall, 2007.
- [13] MYERS, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. [S.l.]: Wiley, 1999.
- [14] WAALS, J. V. de. *Over de Continuïteit van den Gas - en Vloeistoestand*. Tese (Doutorado), 1873.
- [15] EISENSCHITZ, R.; LONDON, F. *Zeitschrift für Physik. Quantum Chem.*, v. 60, p. 491, 1930.
- [16] MAHANTY, B. N. J. *Dispersion Forces*. [S.l.]: Academic Press, 1976.
- [17] KARRAI; R.D.GROBER. *Appl. Phys. Lett.*, v. 66, p. 1842, 1995.
- [18] GAETHNER, P.; FISCHER, U.; DRANSFELD, K. *Appl. Phys. B: Laser Opt*, v. 48, p. 89, 1989.
- [19] CHEN, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. [S.l.]: Oxford University Press, 1993.
- [20] MERZBACHER, E. *Quantum Mechanics*. [S.l.]: Wiley, 1970.
- [21] TSU, R.; ESAKI, L. Tunneling in a finite superlattice. *Appl. Phys. Lett.*, v. 22, p. 562, 1973.
- [22] DUKE, C. *Tunneling in Solids*. [S.l.]: Academic Press, 1969.
- [23] ALBRECHT, T. et al. *J. Appl. Phys*, v. 69, p. 668, 1991.
- [24] LI, C. *Cryogenic Atomic Force Microscope for Characterization of Nanostructures*. Dissertação (Mestrado) — University of Maryland, 2005.
- [25] Disponível em: <http://www.almaden.ibm.com/st/nanoscale_st/nano_science/STMAFM/design/>.

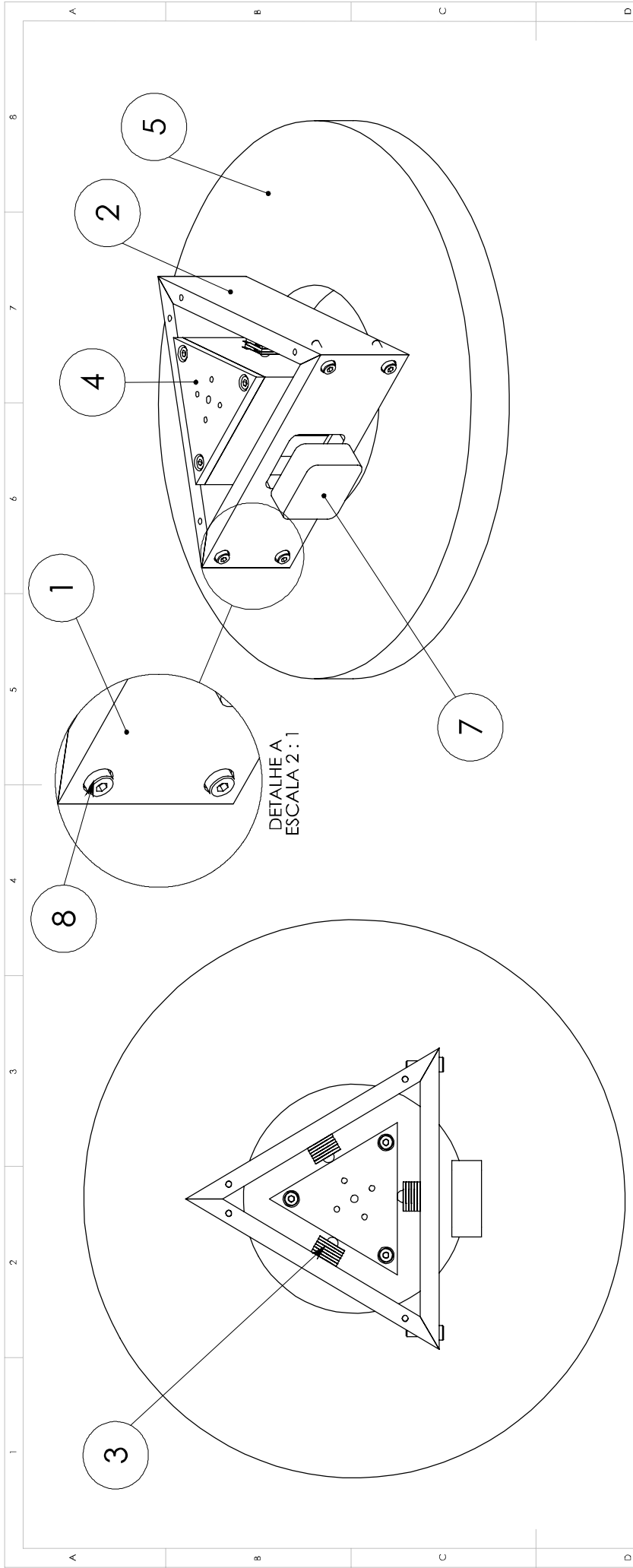
- [26] JOHANN, J.; H.FUCHS. Quartz crystal resonator as a sensor in scanning probe microscopy. *IEEE International*, p. 483, 2007.
- [27] VOLMER, M. *Das elektrolytische kristallwachstum - Crystallization electrolitical*. Paris, France: Hermann et Cia, 1934.
- [28] SCHWARZACHE, W. *Electrodeposition: A Technology for the Future*. [S.l.]: The Electrochemical Society Interface, 2006.
- [29] STAIKOV, G. *Eletrochemical Microsystem Technologies*. London and New York: Taylor and Francis, 2002.
- [30] SCHULTZE, J.; LOHRENGEL, M. *Electrochim. Acta*, v. 45, p. 2499, 2000.
- [31] BLOEB, H.; STAIKOV, G.; SCHULTZE, J. *Electrochim. Acta*, v. 47, p. 335, 2001.
- [32] LEHMANN, V. *Eletrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. [S.l.]: Wiley VCH, 2002.
- [33] LUSTENBERGER, P. et al. *J. Electroanal. Chem.*, v. 243, p. 225, 1988.
- [34] SIEGENTHALER, H. *Scanning Tunneling Microscope II, Springer Ser. Surf. Sci*. Berlim: Springer, 1992.
- [35] BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. *Electrochemical Phase Formation and growth, an introduction to the initial stages of metal deposition*. [S.l.]: VHC, 1996.
- [36] KOLB, D. *in advances in electrochemical science and engineering*. [S.l.]: Wiley and VHC, 2001.
- [37] FREYLAND, W. et al. *Electrochim. Acta*, v. 48, p. 3053, 1998.
- [38] ARMAND, M. et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Mat.*, v. 8, p. 621, 2009.

- [39] OHNO, H.; FUKAYA, Y. Task specific ionic liquids for cellulose technology. *Chem. Lett.*, v. 38, p. 2, 2009.
- [40] SWATLOSKI, R. P. et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 124.18, p. 4974, 2002.
- [41] WANDEL, K.; THURGATE, S. *Solid Liquids Interfaces*. Berlin: Springer and Verlag, 2003.
- [42] HODES, G. *Electrochemistry os Nanomaterials*. Weinheim: Wiley and VHC, 2001.
- [43] JP) Fujii Kazumi (Hitachi JP) Araki Kenji (Mito JP) Sakai Masanori (Hitachiota. *Method of catalytic decomposition of water*. April 2008. 7357912. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/7357912.html>>.
- [44] ENDRESS, F.; FREYLAND, W. *J. Phys. Chem.*, v. 102, p. 10229, 1998.
- [45] SCHOERDER, U. *New J. Chem.*, v. 24, p. 1009, 2000.
- [46] WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: Wiley and VHC, 2003.
- [47] LORENZ, W. et al. *J. Electrochim. Soc.*, v. 149, p. K47, 2002.
- [48] BONACCORSO, F. et al. Fabrication of gold tips by chemical etching in aqua regia. *Review of Scientific Instruments*, AIP, v. 78, n. 10, p. 103702, 2007. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?RSI/78/103702/1>>.
- [49] KIM, P. et al. Efficient electrochemical etching method to fabricate sharp metallic tips for scanning probe microscopes. *Rev. Scien. Instr.*, AIP, v. 77, n. 10, p. 103706, 2006. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?RSI/77/103706/1>>.
- [50] LOHMANN, D. *Modelagem do Transporte Eletrônico em Moléculas*. Dissertação (Mestrado) — UFSC, Florianópolis, 2008.

- [51] SEDRA, A. S.; SMITH, K. C. *Microelectronic circuits, 2nd ed.* Austin, TX, USA: Holt, Rinehart and Winston, 1987. ISBN 0030073286.
- [52] NATIONAL Semiconductor, Application Note 272. [S.l.], Setembro 1981.
- [53] SUAREZ, P. et al. *Rev. Scien. Instr.*, v. 15, p. 1217, 1996.
- [54] CHAUVIN, Y.; MUSSMANN, L.; OLIVIER, H. *Chem. Int. Ed.*, v. 34, p. 2698, 1996.
- [55] DUPONT, J. et al. *Org. Synth.*, v. 79, p. 236, 2002.
- [56] JACKMAN, L.; STERNHELL, S. *Application of NMR spectroscopy in organic chemistry.* 2nd ed.. ed. New York: Pergamon, 1969.
- [57] AULT, A.; DUDEK, G. *An introduction to proton Nuclear magnetic resonance spectroscopy.* San Francisco: Holden and Day, 1976.
- [58] BRETT, A.; BRETT, C. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications.* 2nd. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1996. 174 to 198 p.
- [59] MANN, O.; PAN, G.; FREYLAND, W. Nanoscale electrodeposition of metals and compound semiconductors from ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 2008.
- [60] CHOUDHURY, P. R. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication.* [S.l.]: SPIE Press and IEE Press, 1997.
- [61] VARADAN, V.; JIANG, X.; VARADAN, V. *Microstereolithography and other Fabrication Techniques for 3D MEMS.* [S.l.]: Wiley, 2001,.
- [62] SZE, S. *Semiconductor Sensors.* [S.l.]: Wiley, 1994.
- [63] FREYLAND, W. et al. Nanoscale electrodeposition of metals and semiconductors from ionic liquids. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 3053, 2003.

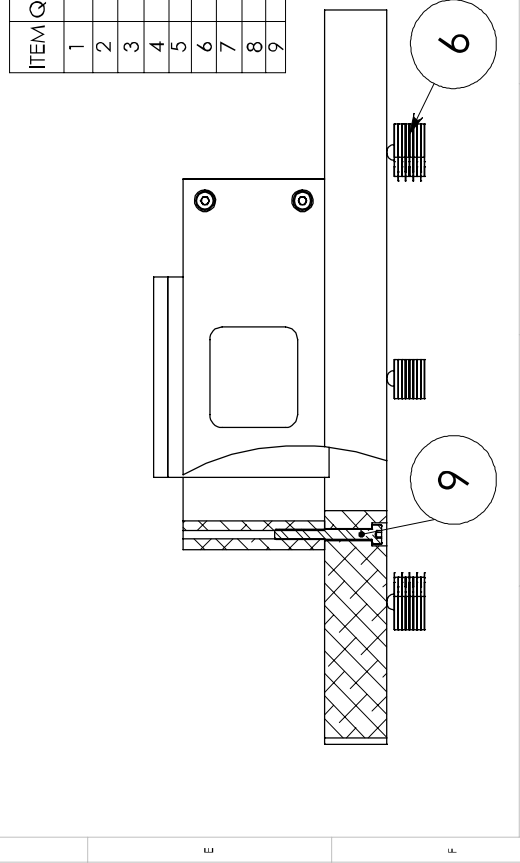
- [64] ZELL, C. A.; FREYLAND, W. In situ stm and sts study of co and co-al alloy electrodeposition from an ionic liquid. *Langmuir*, v. 19, p. 7445, 2003.

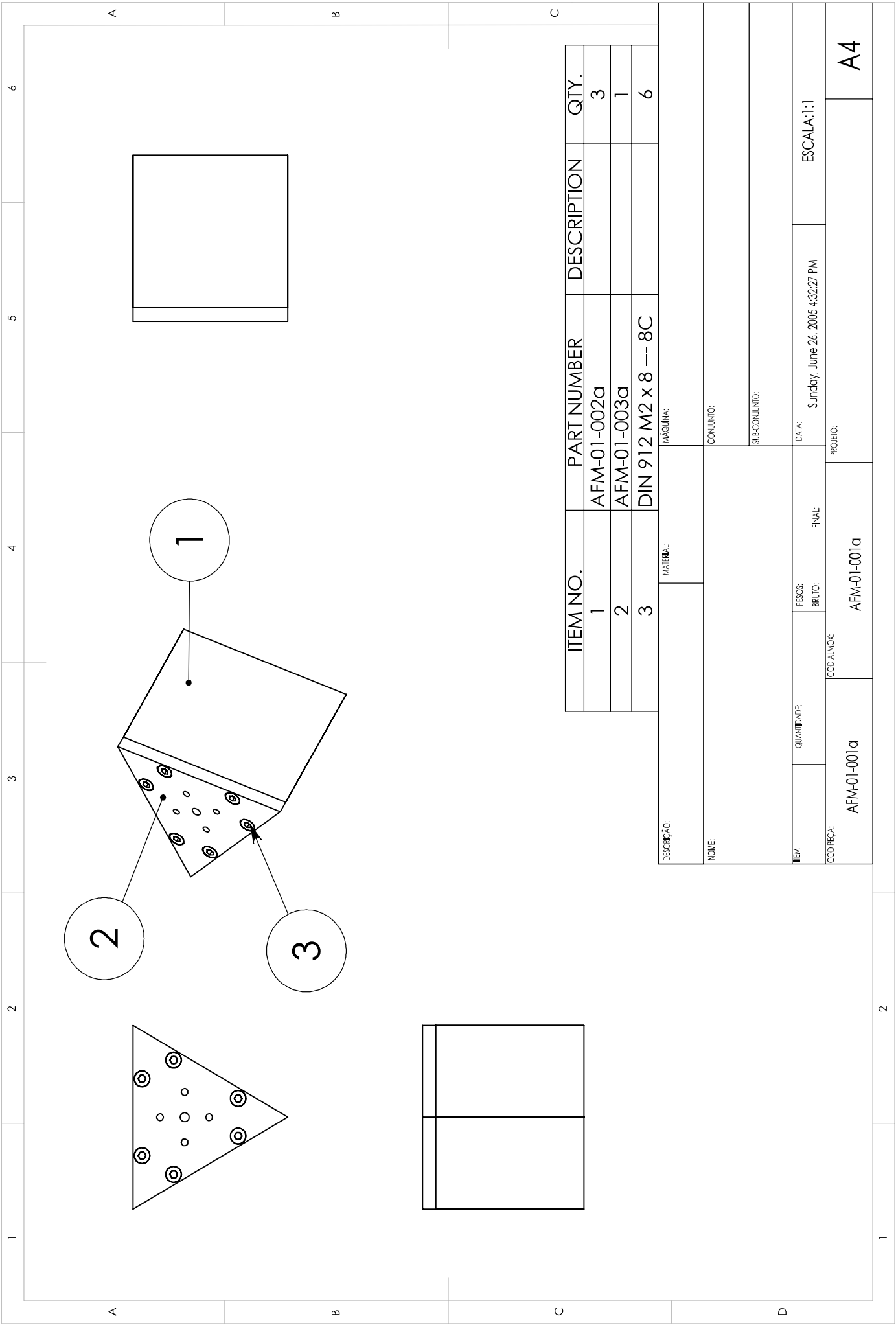
**APÊNDICE A – FOLHAS DE PROJETO DO SUPORTE
MECÂNICO**



ITEM	QUANT	Nº DA PEÇA	MATERIAL	NOME DA PEÇA	DESCRIÇÃO COMERCIAL	PESO BRUTO	PESO FINAL
1	1	AFM-01-004a	2024 Alloy	PLACA FRONTAL	# 5 X 33 X 82	0.03	0.02
2	2	AFM-01-004b	2024 Alloy	PLACA LATERAL	# 5 X 33 X 82	0.03	28.26
3	3	AFM-02-001		PIEZO CERAM. PLATE	PIEZO CERAM. PLATE	0.00	0.00
4	1	AFM-01-001		PRISMA DE SUSTENT.	PRISMA DE SUSTENT.	0.03	0.03
5	1	AFM-01-005	2024 Alloy	BASE DO CONJ.	#12.7 X Ø152.4	0.80	0.50
6	3	AFM-02-002		PIEZO CERAM. PLATE	PIEZO CERAM. PLATE	0.00	0.00
7	1	AFM-01-004c	2024 Alloy	BLOCO SUSTENTADOR	# 8 X 20 X 18	0.01	0.01
8	4	DIN 912 M2 x 8 --- 8C	AISI 304	PARAF. DE FIX. PRISMA	PARAF. ALLEN SEXT. M2 X 8	0.00	0.00
9	4	DIN 912 M2 x 20 --- 20C	AISI 304	PARAF. DO CORPO	PARAF. ALLEN SEXT. M2 X 20	0.00	0.00

ESTRUTURA-PIEZO ELETRICO		MATERIAL: MICROSC. FORÇA ATOMICA	
ESTRUTURA-PIEZO ELETRICO		MONT. ESTRUTURA	
ESCALA: 1:1			
DATA: Sunday, June 26, 2005 4:32:27 PM		ESCALA: 1:1	
AFM-03-001		AFM-03-001	





ITEM NO.	PART NUMBER	DESCRIPTION	QTY.
1	AFM-01-002a		3
2	AFM-01-003a		1
3	DIN 912 M2 x 8 --- 8C		6

DESCRIÇÃO:		MATERIAL:		MÁQUINA:	
NOME:		CONJUNTO:		SUB-CONJUNTO:	
TEMA:		QUANTIDADE:		DATA:	
COD. PEÇA:		PESOS:		ESCALA: 1:1	
AFM-01-001a		BRUTO:		Sunday, June 26, 2005 4:32:27 PM	
AFM-01-001a		FINAL:		PROJETO:	
AFM-01-001a		AFM-01-001a		A4	

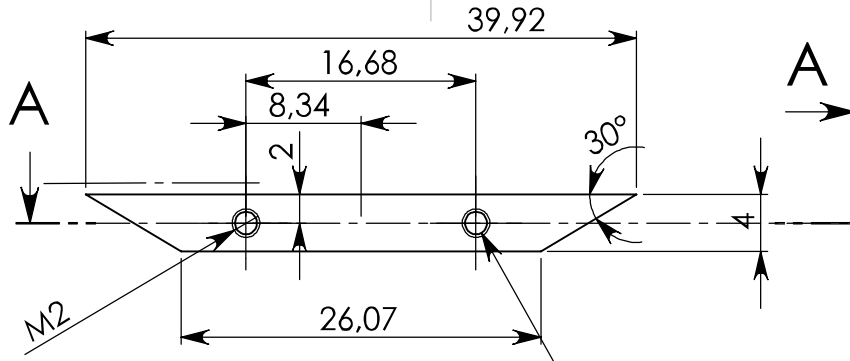
1

2

3

4

A

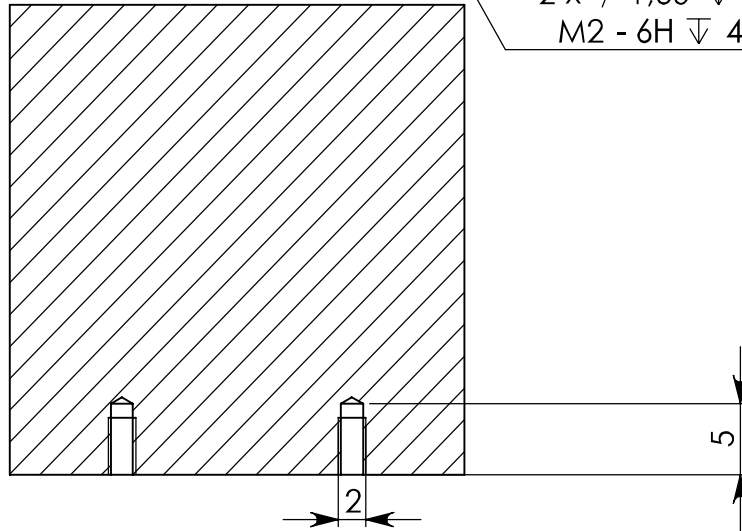


B

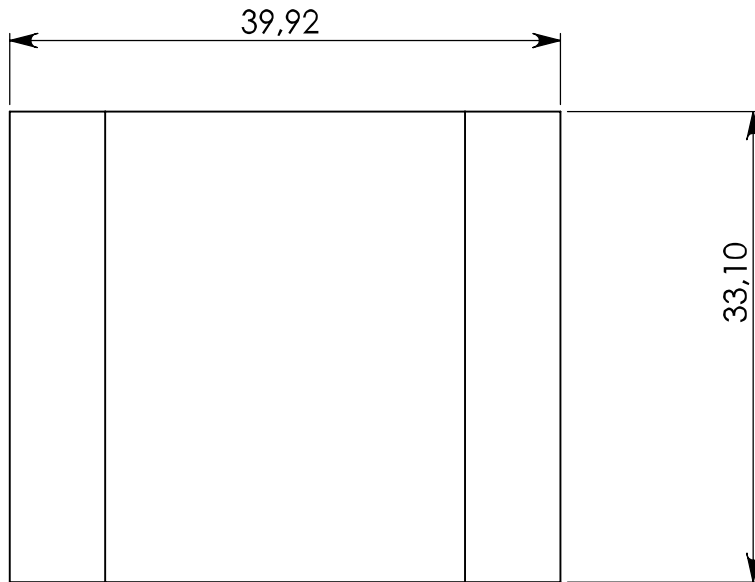
2 x / 1,60 ∇ 8
 M2 - 6H ∇ 4

C

SEÇÃO A-A



D



E

DESCRIÇÃO:		MATERIAL:		MÁQUINA:	
NOME:			CONJUNTO:		
			SUB-CONJUNTO:		
ITEM:	QUANTIDADE:	PESOS: BRUTO:	FINAL:	DATA: Sunday, June 26, 2005 4:32:27 PM	ESCALA:2:1
CÓD PEÇA: AFM-01-002a		CÓD ALMOX: AFM-01-002a		PROJETO:	
					A4

1

2

3

4

A

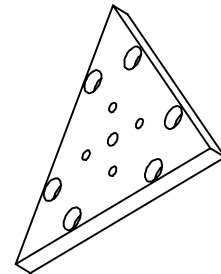
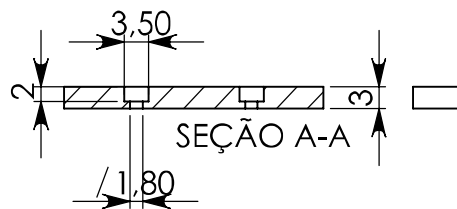
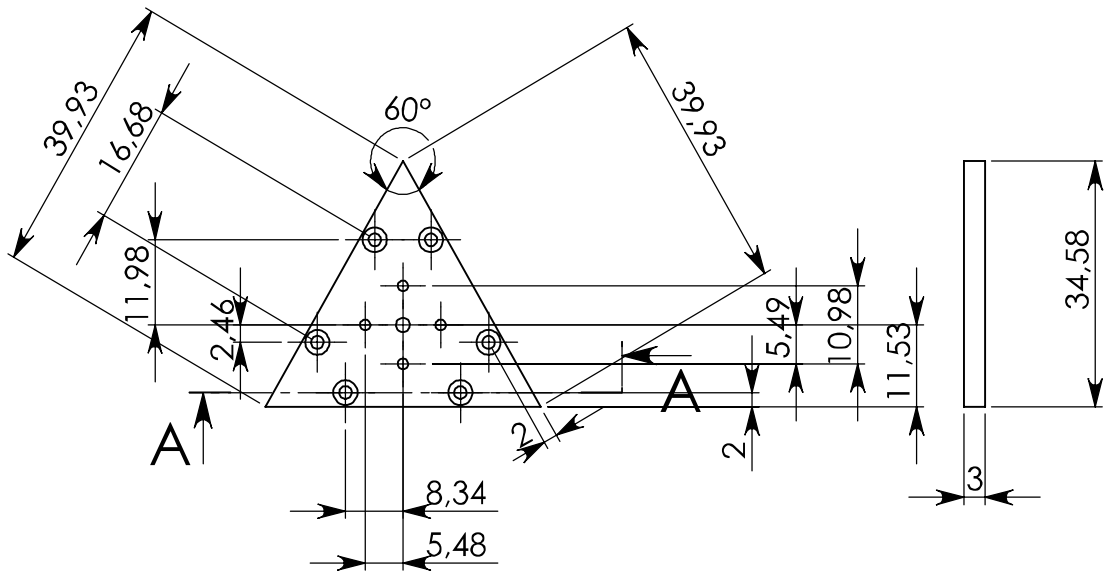
B

C

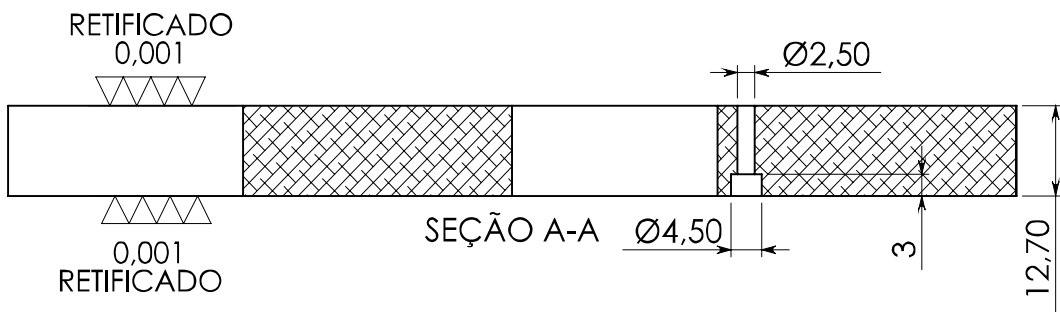
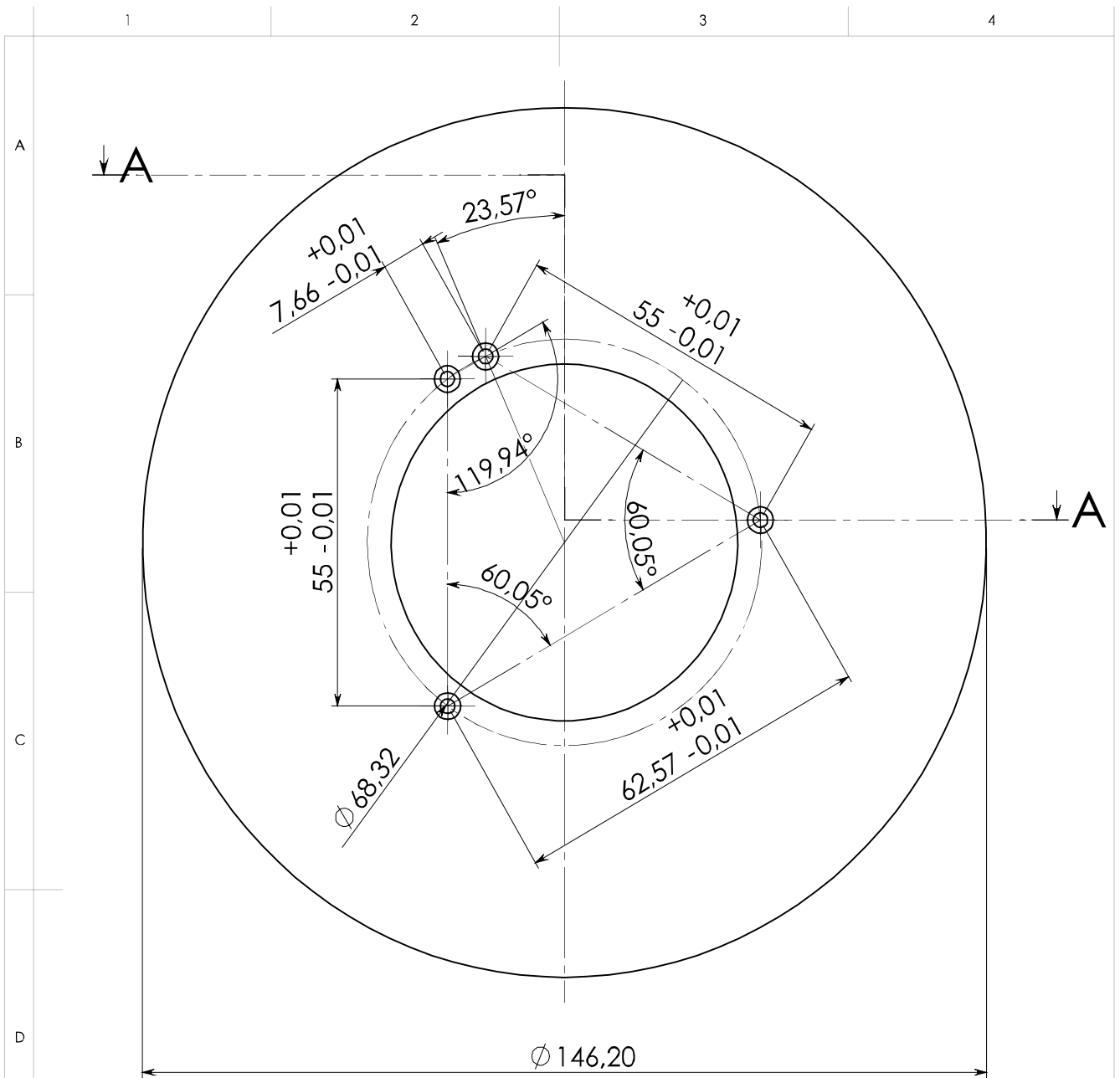
D

E

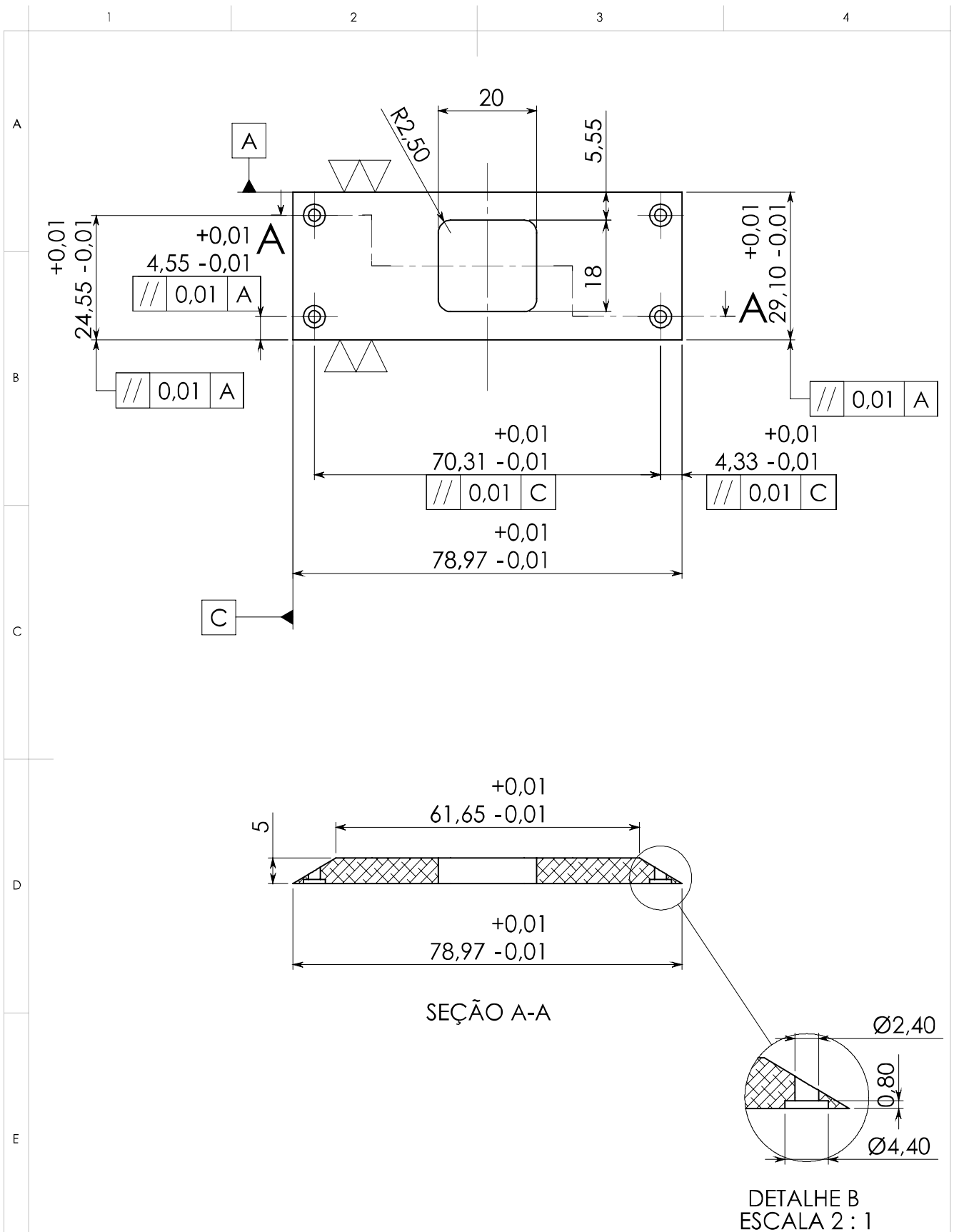
F



DESCRIÇÃO: #5 X 40 X 40		MATERIAL: ACRILICO		MÁQUINA: MICROSC. FORÇA ATOMICA	
NOME: TAMPA			CONJUNTO: EST. PIEZO ELET.		
			SUB-CONJUNTO: PRISMA DE SUST.		
ITEM: 02	QUANTIDADE: 01	PESOS: BRUTO:0.00	FINAL: 0.00	DATA: Sunday, June 26, 2005 4:32:27 PM	ESCALA:1:1
CÓD PEÇA: AFM-01-003a		CÓD ALMOX: AFM-01-003a		PROJETO: A4	



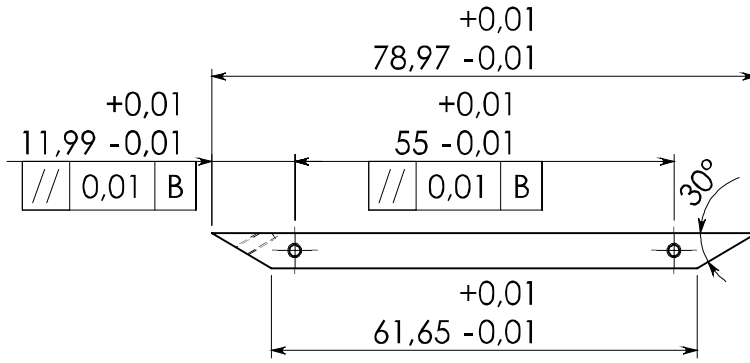
DESCRIÇÃO: #12.7 X Ø152.4		MATERIAL: 2024 Alloy		MÁQUINA: MICROSCOPICO DE FORÇA ATOM.	
NOME: BASE DO CONJ.				CONJUNTO: ESTRUTURA DO PIEZO ELET.	
SUB-CONJUNTO:					
ITEM: 05	QUANTIDADE: 01	PESOS: BRUTO:0.80	FINAL: 0.50	DATA: Sunday, June 26, 2005 4:32:27 PM	ESCALA:1:1
CÓD. PEÇA: AFM-01-005		CÓD. ALMOX: AFM-01-005		PROJETO:	
					A4



DESCRIÇÃO: #5 X 33 X 82		MATERIAL: 2024 Alloy		MÁQUINA: MICROSC. FORÇA ATOMICA	
NOME: PLACA FRONTAL				CONJUNTO: EST. PIEZZO ELET.	
SUB-CONJUNTO:					
ITEM: 01	QUANTIDADE: 01	PESOS: BRUTO:0,03 FINAL: 0,02	DATA: Sunday, June 26, 2005 4:32:27 PM	ESCALA:1:1	
CÓD PEÇA: AFM-01-004a		CÓD ALMOX: AFM-01-004a		PROJETO: A4	

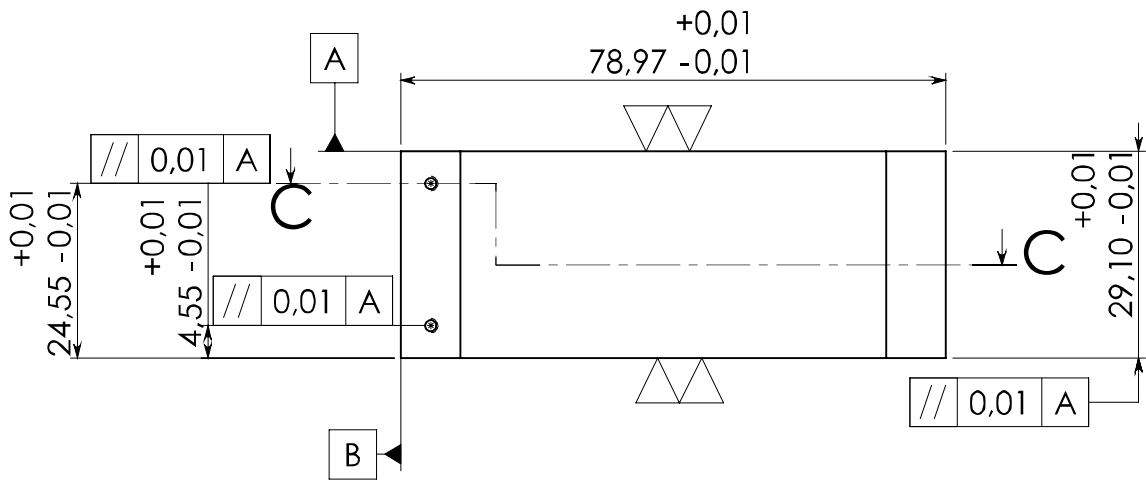
1 2 3 4

A

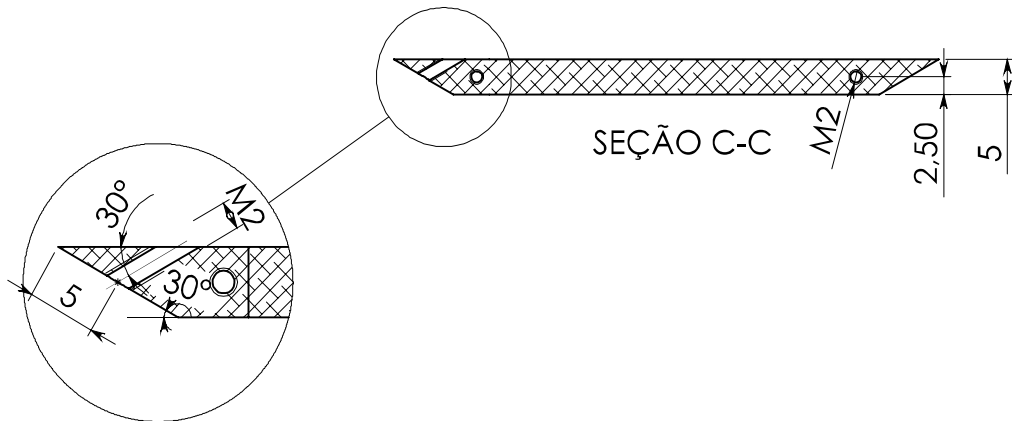


B

C



D



DETALHE D
ESCALA 2 : 1

E

F

DESCRIÇÃO: #5 X 33 X 82		MATERIAL: 2024 Alloy		MÁQUINA: MICROSC. FORÇA ATOMICA	
NOME: PLACA LATERAL				CONJUNTO: ESTRUT. DO PIEZZO ELET.	
SUB-CONJUNTO:					
ITEM: 02	QUANTIDADE: 02	PESOS: BRUTO:0.03	FINAL: 28.26	DATA: Sunday, June 26, 2005 4:32:27 PM	ESCALA:1:1
CÓD PEÇA: AFM-01-004b		CÓD ALMOX: AFM-01-004b		PROJETO:	
					A4

1

2

3

4

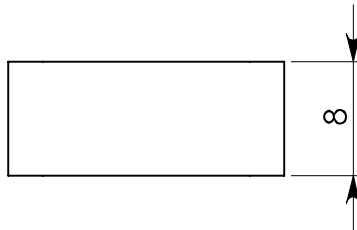
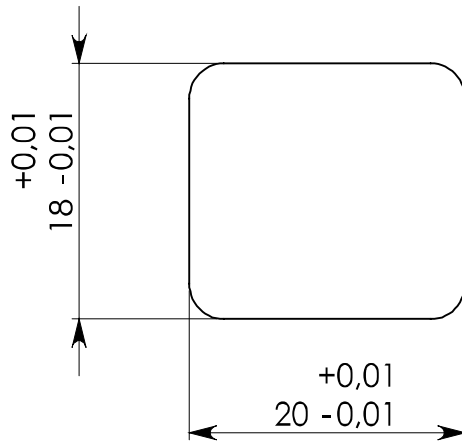
A

B

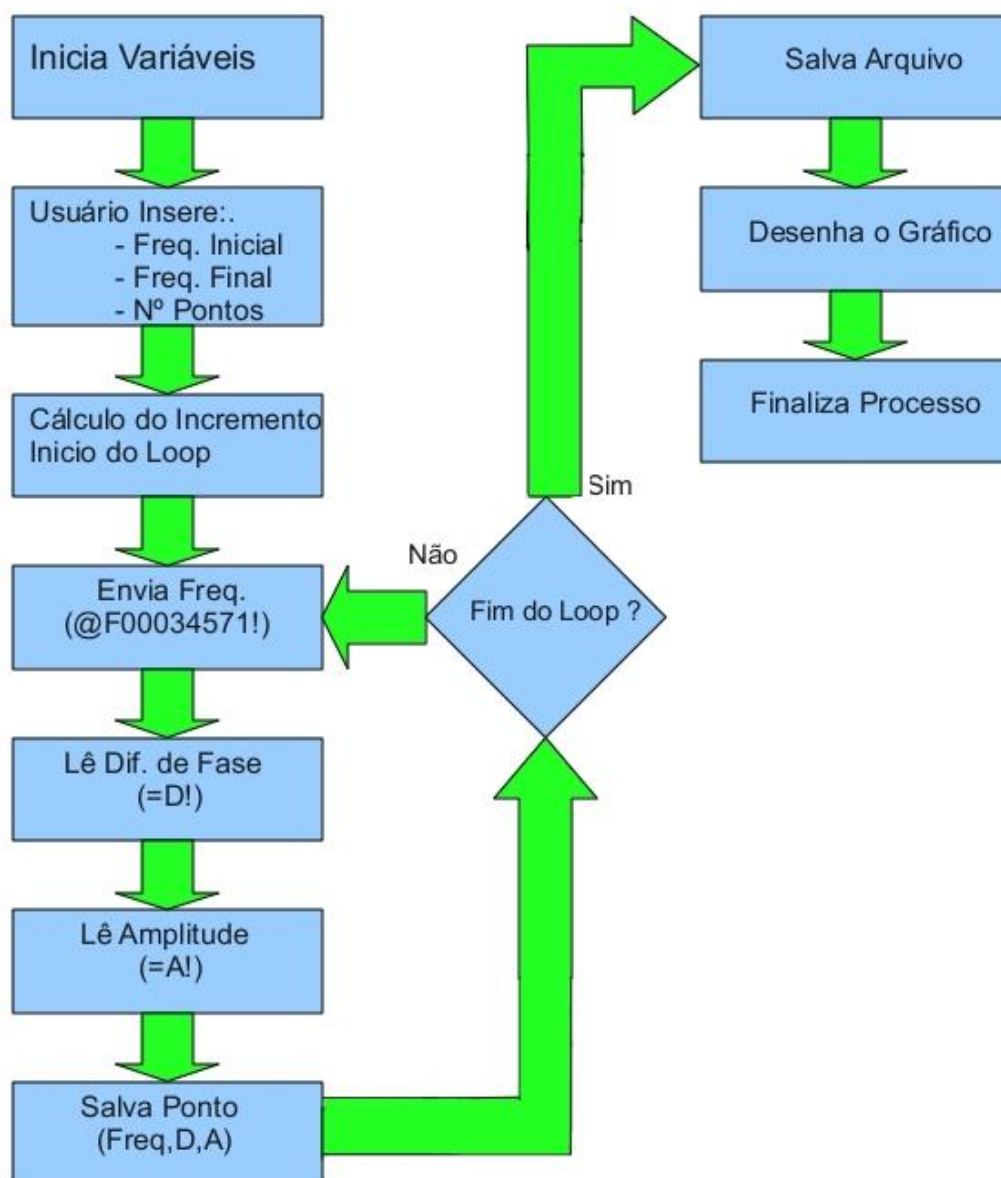
C

D

E



DESCRIÇÃO: # 8 X 20 X 18		MATERIAL: 2024 Alloy		MÁQUINA: MICROSC. FORÇA ATOM.	
NOME: BLOCO SUSTENTADOR				CONJUNTO: EST.PIEZO ELET.	
SUB-CONJUNTO:					
ITEM: 07	QUANTIDADE: 01	PESOS: BRUTO:0.01	FINAL: 0.01	DATA: Sunday, June 26, 2005 4:32:27 PM	ESCALA:2:1
CÓD PEÇA: AFM-01-004c		CÓD ALMOX: AFM-01-004c		PROJETO:	
					A4

APÊNDICE B – FLUXOGRAMAS DOS SOFTWARESFigura 38: Fluxograma da Caracterização da f_0 da Sonda

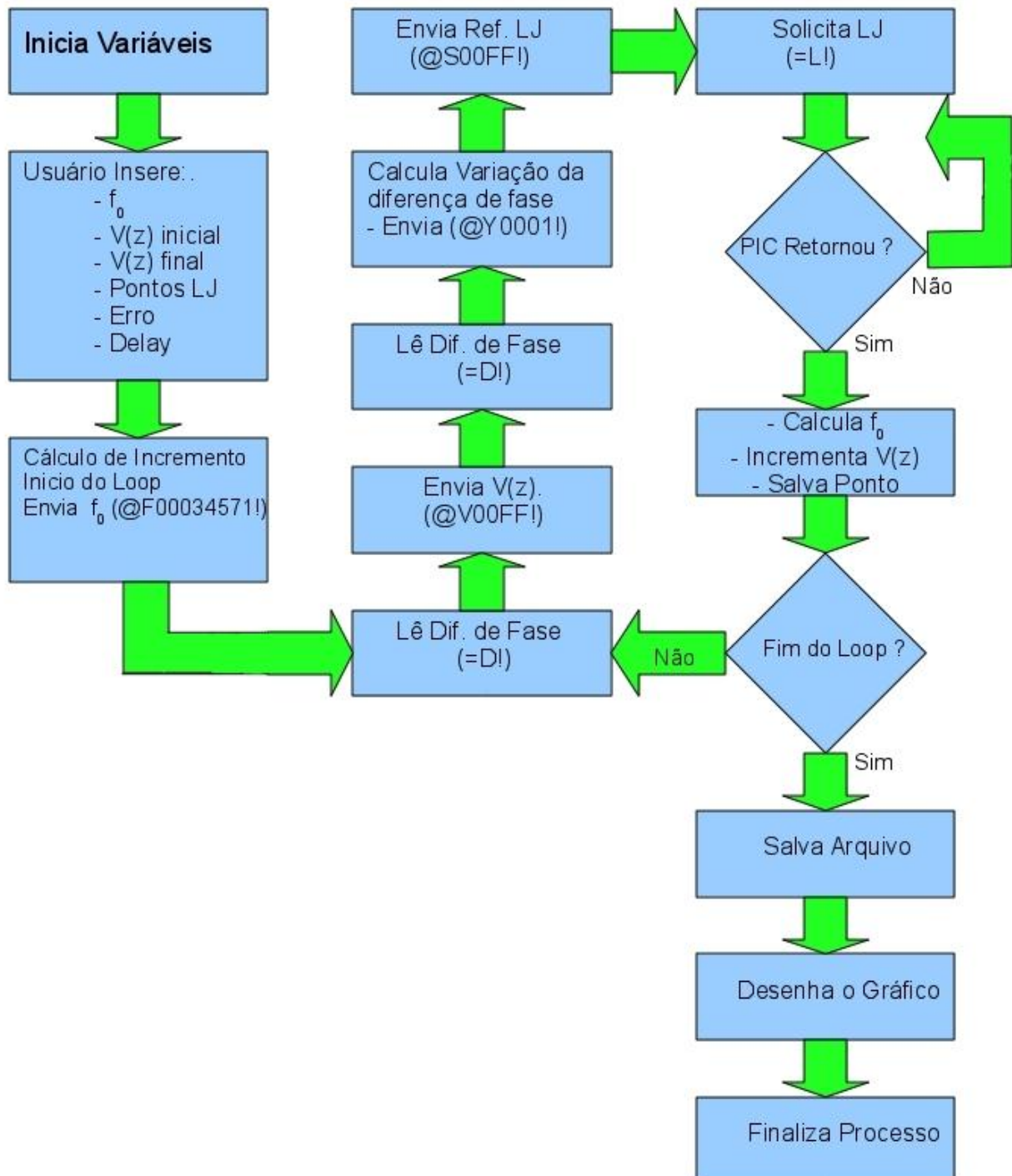


Figura 39: Levantamento do Potencial de Lennard-Jones

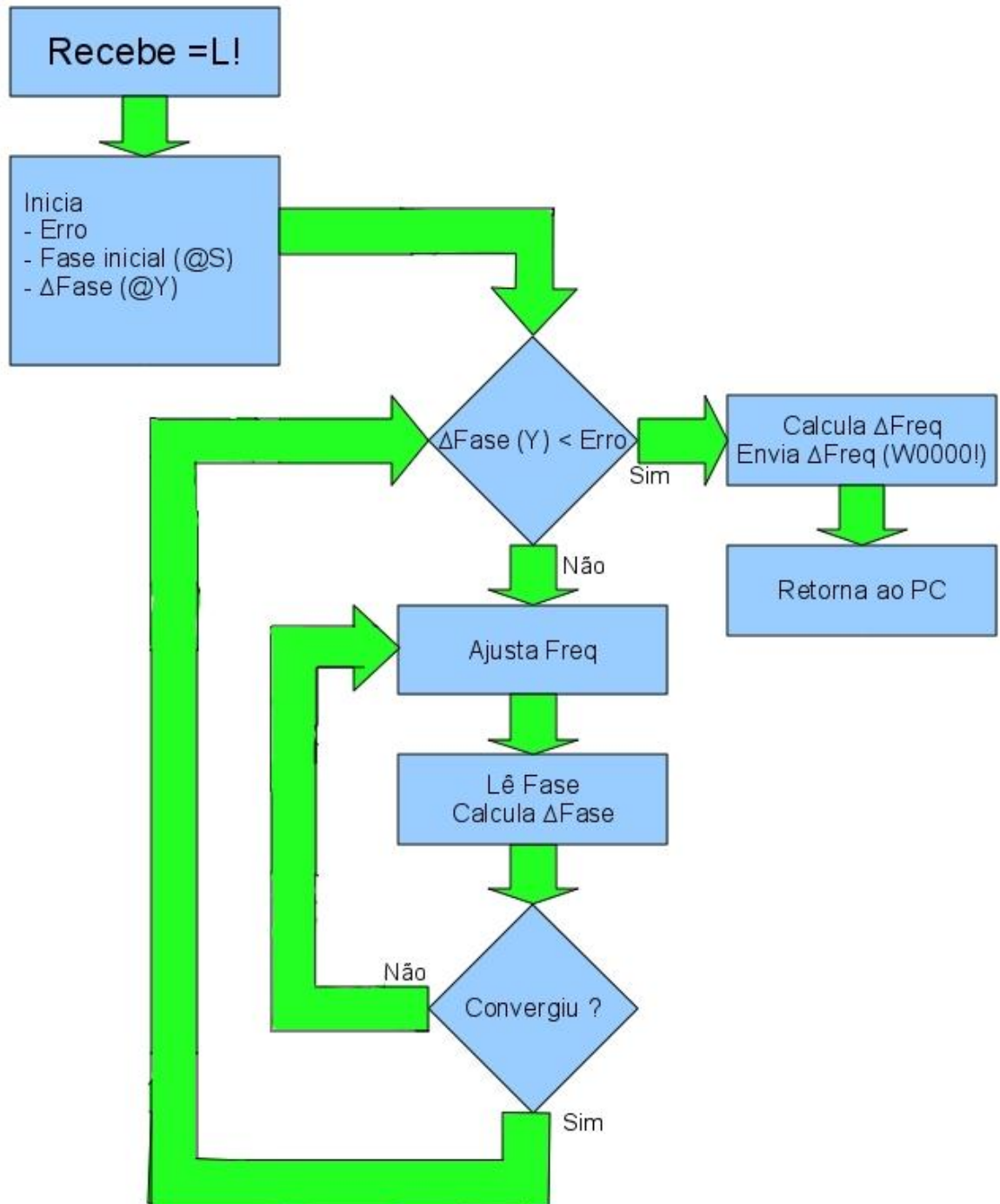


Figura 40: Rotina de resposta do PIC16F877

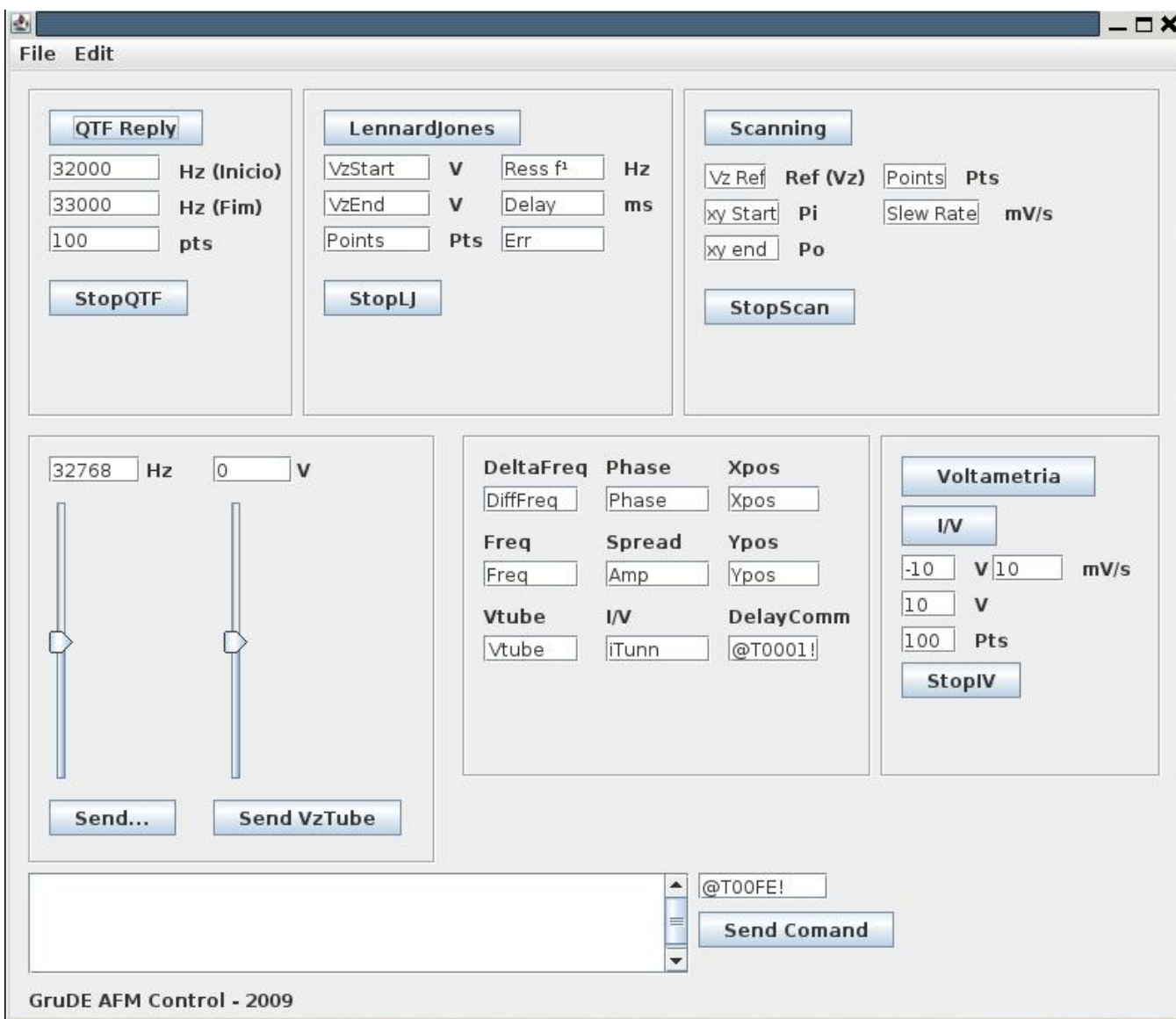
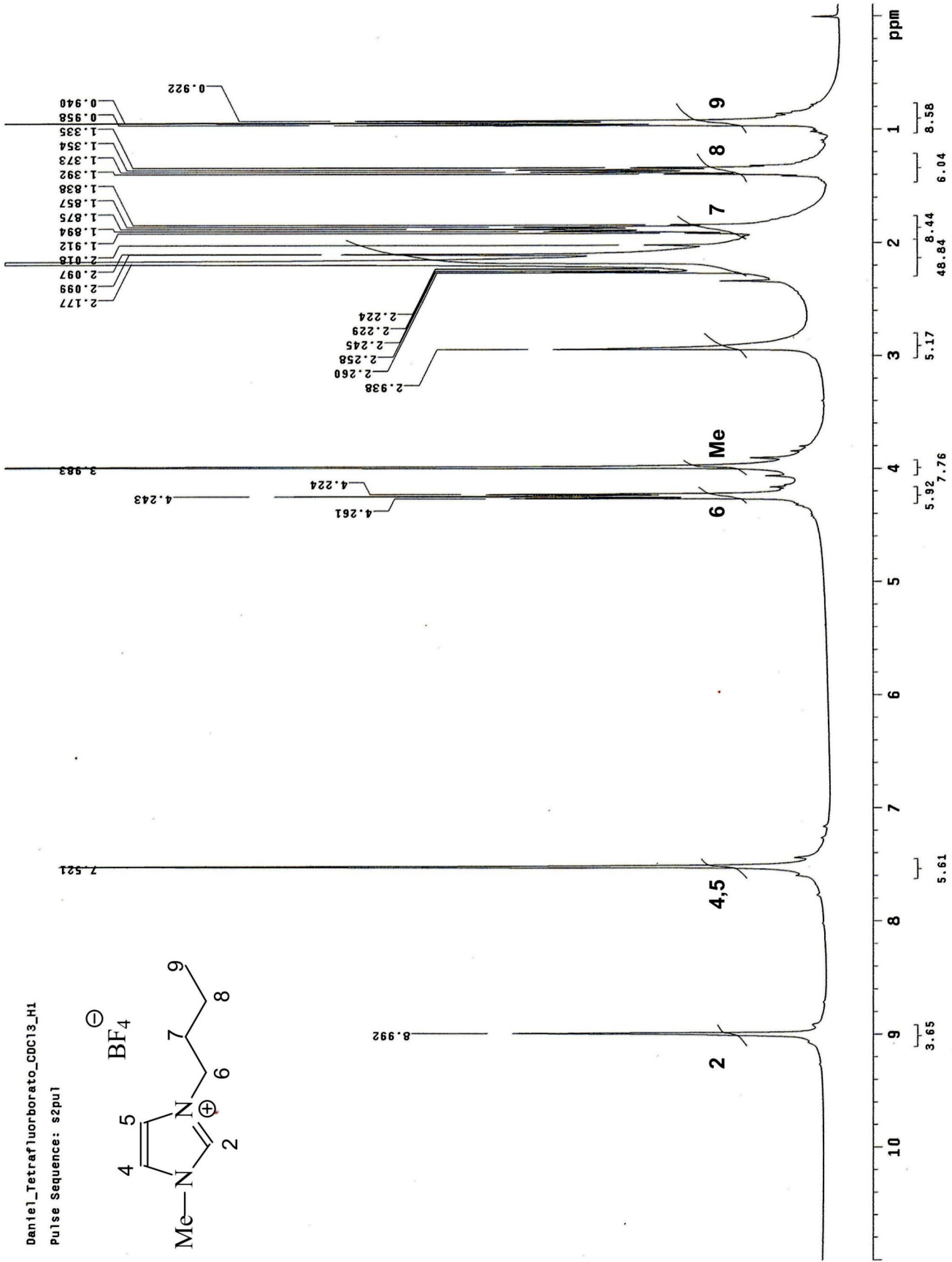
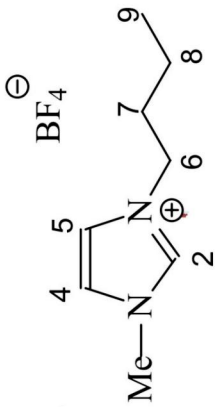


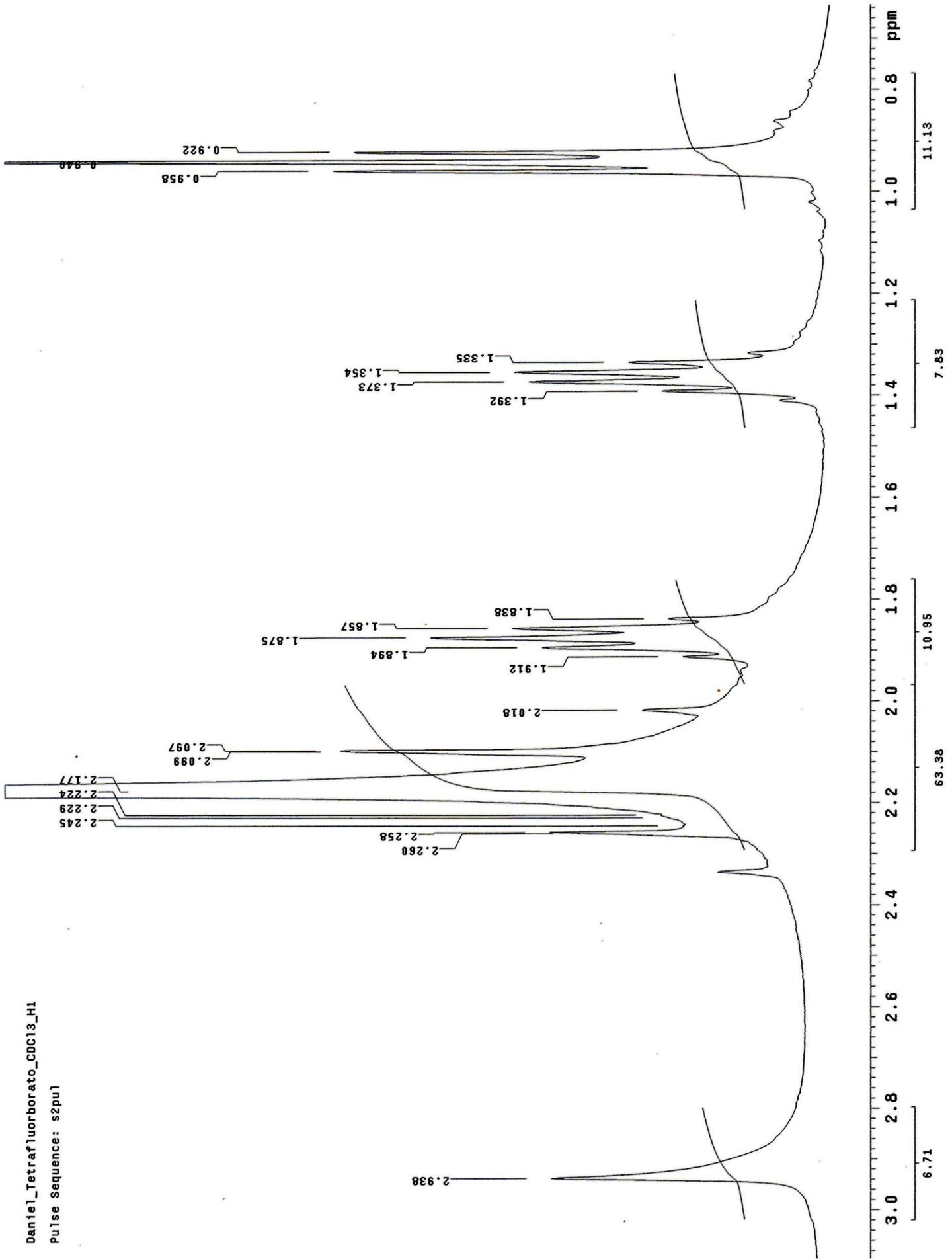
Figura 41: Janela do Software desenvolvido

**APÊNDICE C – ESPECTROS DE RMN DE
TETRAFLUOROBORATO DE
1-METIL-3-BUTILIMIDAZOL**

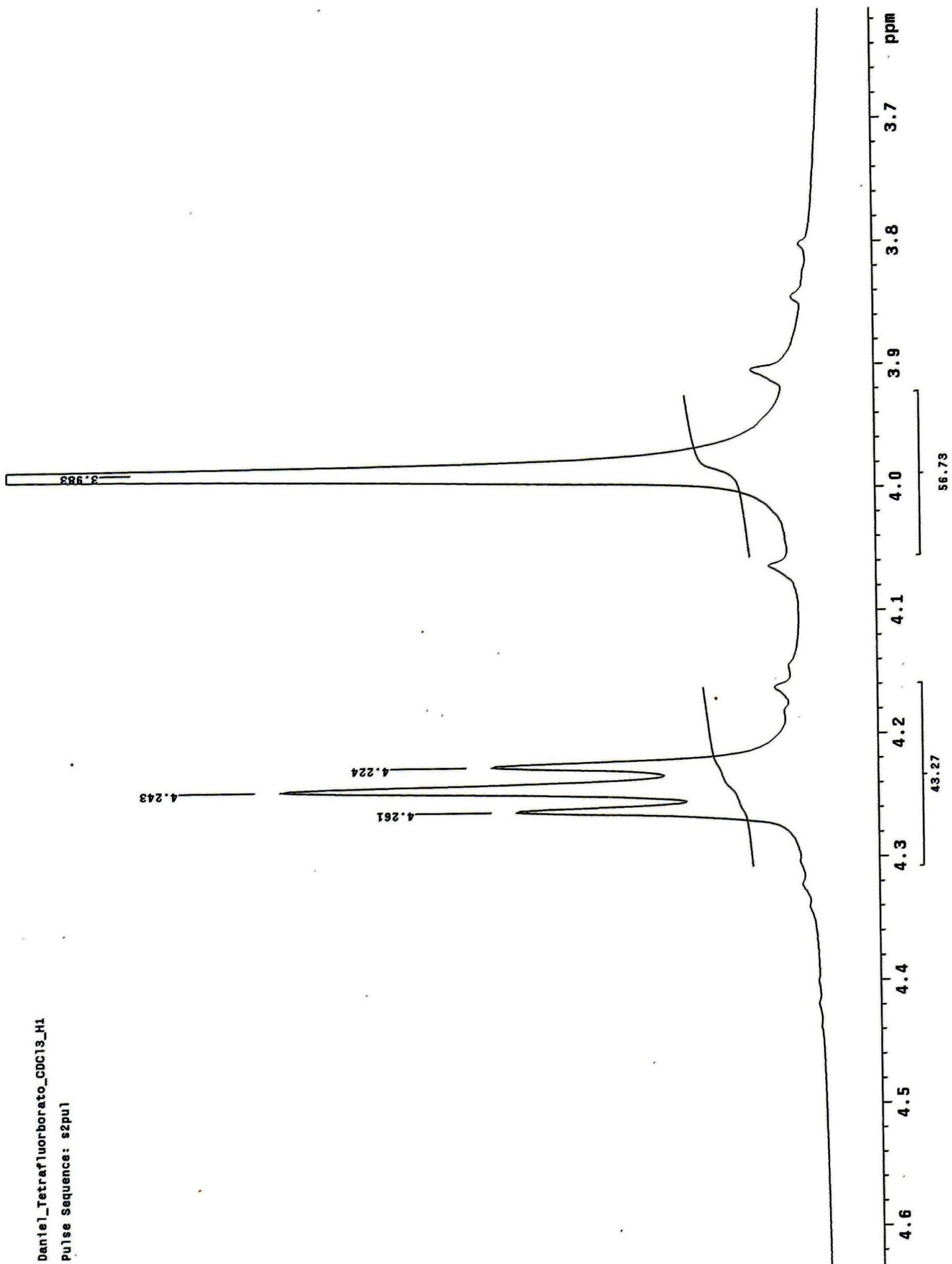
Daniel_Tetrafluorborato_CDCl3_H1
Pulse Sequence: s2pul



Daniel_Tetrafluorborato_CDCl3_H1
Pulse Sequence: s2pul



Daniel_Tetrafluorborato_CDCl3_H1
Pulse Sequence: s2pu1



ANEXO A - FOLHA DE DADOS DO PIEZOTUBO



PRODUCTS

Lead Zirconate Titanates
Piezoceramic Tubes
Transducer Wearplates
Piezocomposites

Terms and Conditions

CONTACT US

HOME

Ideal for STM/AFM
Wide variety of piezo materials
Unlimited electrode configurations
Custom designs invited



Piezoceramic Tubes

Material Properties	EBL #1	EBL #2	EBL #3	EBL #4	EBL #9
$d_{31} \text{ \AA/V@293}^\circ\text{K}$	-1.27	-1.73	-2.62	-.95	-1.35
$d_{33} \text{ \AA/V@293}^\circ\text{K}$	2.95	3.80	5.83	2.20	3.15
$d_{31} \text{ \AA/V@4.2}^\circ\text{K}$	---	-0.31	-0.33	---	---
$d_{33} \text{ \AA/V@4.2}^\circ\text{K}$	---	0.69	0.74	---	---
Dielectric constant K^T_3	1300	1725	3450	1050	1450
AC depoling field kV/cm rms	10	7	4	15	10
Young's modulus 10^{10} N/m^2	8.1	6.3	6.3	8.5	7.5
Curie Temperature $^\circ\text{C}$	320	350	190	300	320
Thermal Conductivity $\text{W/m}^\circ\text{C}$	2.1	1.5	1.5	2.1	2.1
Thermal expansion coefficient ppm/ $^\circ\text{C}$	---	---	4.7	3.0	---
Density g/cm^3	7.5	7.5	7.45	7.5	7.6
Mechanical Q	400	100	65	960	600
Poisson's ratio	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
Industry Type	PZT-4	PZT-5A	PZT-5H	PZT-8	PZT-4D

The above values are nominal. Thermal data are compiled from a variety of sources and are provided for convenience only. Hysteresis is a complex property for which no hard data exists. Generally, however, hysteresis decreases with increasing mechanical Q.

- Polarization:** OD positive, OD negative on special request.
- Standard** OD: +/- .002"
- Tolerances:** Length: +/- .003"
Wall Thickness: +/- .001", except +/- .002" for 0.125" OD tubes longer than 0.5"
Eccentricity: .002" max, except .004" max for 0.125" OD tubes longer than 0.5"
- Example** OD: 0.125", 0.25", 0.375", 0.5", 0.75", or 1.00"
- Dimensions:** Length: up to 1.25" for 0.125" OD, up to 3.0" for all other ODs
Wall Thickness: 0.01" to 0.023" for 0.125" OD, 0.01 to 0.04" for all other ODs
- Electrode Types:** Nickel, Gold, Copper, or Silver (Silver not

available for tubes with IDs < 0.20")

Electrode Options:	Single or double wrap tabs Axial segmenting (such as four 90° quadrants on the OD & ID) Circumferential Bands Electrode removal at the tube ends Lead attachment
---------------------------	--

Other wall thicknesses, lengths, diameters, tolerances, and electrodes on request. Drawings or sketches are strongly urged.

Note:

All values are nominal: actual production values may vary up to 20%.

Design Formulae:

$$\Delta L = \frac{d_{31} V L}{t}$$

$$\Delta d_m = \frac{d_{31} d_m V}{t}$$

$$\text{Cap} = \frac{2K_3^T \epsilon_0 \pi L}{\ln \left(\frac{OD}{ID} \right)}$$

$\Delta x, y$: for tubes with OD quadrants

for voltage applied to single quadrant:

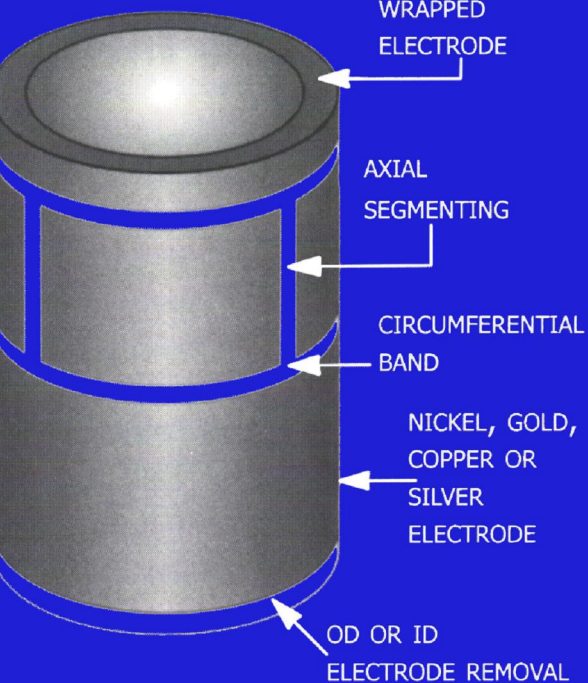
$$= \frac{0.45 d_{31} V L^2}{d_{mt}}$$

or

for equal and opposite voltages applied to opposite quadrants:

$$= \frac{0.9 d_{31} V L^2}{d_{mt}}$$

L=length
 V=Voltage
 t=wall thickness



$$d_m = (OD + ID) / 2$$

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Farad/meter}$$

EBL Products Inc.

91 Prestige Park Circle, East Hartford, CT 06108
 PH (860) 290-3737 FAX (860) 291-2533
 EMAIL eblpzt.paul@sbcglobal.net
 Or eblproducts@gmail.com

