Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física 'Gleb Wataghin'

Dissertação de Mestrado

Quantificação de forças na manipulação de nano-objetos individuais em experimentos *in situ* de microscopia eletrônica

Autor:

Vitor Toshiyuki Abrão Oiko

Este exemplar corresponde à redação Final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Vitor Toshiyuki Abrão Oika e aprovada pela Comissão Julgadova At (H) Campinas, 16 de abril de 2010

Orientador:

Prof. Daniel Mario Ugarte - IFGW-UNICAMP

Banca Examinadora:

Prof. Antonio Domingues dos Santos - IF-USP

Prof. Fernando Alvarez - IFGW-UNICAMP

Campinas, 2010.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Oiko, Vitor Toshiyuki Abrão

Quantificação de forças na manipulação de nano-objetos individuais em experimentos *"in situ"* de microscopia eletrônica / Vitor Toshiyuki Abrão Oiko . -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Daniel Mario Ugarte.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

- 1. Nanomanipulação. 2. Diapasão de quartzo.
- 3. Instrumentação. 4. Microscopia eletrônica de varredura.
- 5. Nanociência. I. Ugarte, Daniel Mario. II. Universidade Estadual
- de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Quantification of forces on the manipulation of individual nano-objects in "in situ" experiments of electron microscopy

- Palavras-chave em inglês (Keywords):

- 1. Nanomanipulation
- 2. Quartz tuning fork
- 3. Instrumentation
- 4. Scanning electron microscopy
- 5. Nanoscience

Oi4q

- Área de Concentração: Física da Matéria Condensada
- Titulação: Mestre em Física
- Banca Examinadora: Prof. Daniel Mario Ugarte Prof. Antonio Domingues dos Santos Prof. Fernando Alvarez
- Data da Defesa: 31-03-2010
- Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE VITOR TOSHIYUKI ABRÃO OIKO – RA 036513 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 31/03/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos - IF/USP

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

Agradecimentos

Gostaria primeiramente de agradecer ao Prof. Daniel Mario Ugarte, meu orientador neste projeto. Seus ensinamentos contribuíram não somente para a minha formação acadêmica, indo muito além disso. O ganho cultural adquirido em todo esse período de convívio, juntamente com toda a experiência de trabalho compartilhada, só fizeram aumentar meu respeito por ele.

Agradeço ao Prof. Varlei Rodrigues pelo seu grande interesse e pelas discussões que me guiaram ao longo do mestrado. Sua colaboração foi essencial para a conclusão deste projeto.

Ao Grupo de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS), Paulo Cesar Silva, Sidnei Ramos de Araújo, Jefferson Bettini, Conrado Ramos Moreira Afonso e Antonio Jose Ramirez Londono. Agradeço por me ajudarem das formas mais diversas possíveis. Gostaria de destacar o meu reconhecimento ao Paulo Cesar Silva pelo grande suporte com relação a realização dos experimentos *in situ* e por toda a compreensão.

Meus agradecimentos à Profa. Mônica Cotta pelo apoio e pelas amostras de nanofios. Sou muito grato a Thalita Chiaramonte pela boa vontade e por toda a ajuda com relação as amostras. Também gostaria de agradecer ao João Hermes Clerici pelas discussões em eletrônica e por toda sua paciência.

Aos colegas de grupo, Tizei, Bruno, Artur, Giulia e Maureen, pela interação construtiva, pelo aprendizado e por não deixarem o cotidiano no laboratório se transformar em uma rotina.

Aos amigos de graduação e de pós-graduação, pela amizade e por todos os momentos e histórias vivenciados juntos.

Meus agradecimentos à comissão julgadora que avaliou este trabalho, Prof. Antonio Domingues dos Santos (IF-USP) e Prof. Fernando Alvarez (IFGW-UNICAMP).

À FAPESP pelo apoio financeiro (bolsa de mestrado 2007/57962-8), ao CNPq e à CAPES.

À minha Cris, pelo carinho, pelas lições, pelos projetos paralelos e, principalmente, por ter dividido comigo todos os momentos emocionantes que surgiram ao longo do mestrado.

Aos meus pais e minha irmã, pessoas fundamentais para a realização desse projeto. Sou extremamente grato aos esforços que vocês fizeram para que eu chegasse até esse ponto. Dedico a vocês este trabalho.

"... compreendi que a ordem, com o tempo, se faz por si mesma em torno das coisas." *Raymond Radiguet*

Resumo

O estudo de nano-sistemas tem atraído grande atenção nos últimos anos, principalmente devido às suas possíveis e novas aplicações tecnológicas. Muitos esforços têm sido feitos nessa área, porém há ainda várias questões em aberto com relação à compreensão de nanoestruturas. Um dos principais desafios diz respeito à manipulação e o posicionamento controlado de nano-objetos, juntamente com a quantificação das forças envolvidas e a caracterização das propriedades mecânicas em nanoescala. Muitos avanços foram atingidos com a combinação de técnicas de microscopia de força atômica (AFM). Infelizmente nestes experimentos o sensor de forças também é utilizado para gerar uma imagem da amostra. Assim não é possível visualizar o nano-sistema ao mesmo tempo em que ele é submetido a algum esforço mecânico. Outros experimentos são realizados in situ em microscópios eletrônicos onde são utilizados porta-amostras especiais com sensores de força de microscópios de AFM. Combina-se dessa forma a capacidade de se observar diretamente o nano-sistema com a de aplicar e medir forças em sistemas nanométricos. Nesta dissertação é estudada então uma alternativa para a fabricação de um sensor de forças baseado no uso de diapasões de quartzo (tuning forks). Esse sensor deverá ser utilizado em experimentos de nanomanipulação. Este projeto abordou todos os aspectos necessários à instrumentação, desenho, construção e implementação do sensor. O sensor foi acoplado a um nanomanipulador que opera dentro de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução. Com essa montagem, realizaram-se experimentos preliminares de manipulação e deformação de nanofios semicondutores (InP, de alguns mícrons de comprimento, e de 50-200 nm de diamêtro). As forças foram quantificadas baseando-se nas imagens de microscopia dos fios sendo deformados e utilizando um modelo teórico de deformações elásticas. Esses valores foram correlacionados com as variações das curvas de ressonância do *tuning fork*, para finalmente obter a calibração do sensor de forças. O sistema permite medir forças com uma sensibilidade de $0.5\mu N$ baseando-se somente nas mudanças dos sinais elétricos utilizados para alimentar o diapasão de quartzo.

Abstract

The study of nanosystems has attracted great attention in recent years, mainly due to their novel possible technological applications. Many efforts have been made in this area, however there are still several open questions concerning the comprehension of such systems. One of the biggest challenges is the manipulation and the controlled positioning of nano-objects, together with the quantification of the forces involved and the mechanical characterization at the nanoscale. Many advances have been achieved with the combination of atomic force microscopy (AFM) techniques. Unfortunately, in these experiments the force sensor is also applied to generate the sample's images. It doesn't allow the system's visualization simultaneously with the stress application. Other experiments are performed in situ electron microscopes where special sample-holders with AFM cantilevers are used. It combines then the ability of observing the nanosystem directly to the possibility of applying and measuring forces in nanometric scale. In this dissertation it is studied an alternative to the fabrication of a force sensor based on quartz tuning forks. This sensor will be used on nanomanipulation experiments. The project covered all the aspects necessary to the sensor's instrumentation, design, construction and implementation. The sensor was attached to a nanomanipulator that operates inside a high resolution scanning electron microscope. Semiconductor nanowires (InP, a few microns in length and 50-200nm in diameter) were manipulated and deformed with this experimental setup. The force quantification was based on microscopy images of the deformed nanowires and on theoretical model of elastic deformations. The force values were correlated with the variations of tuning fork's resonant curves in order to obtain a calibration curve for the sensor. Sensitivity of $0.5\mu N$ were achieved based only on changes on electrical signals fed to the quartz tuning fork.

$Sum{{\acute{a}}rio}$

\mathbf{Li}	Lista de Figuras			
1	Intr	ntrodução		
2	2 Metodologia			
	2.1	Microscópio Eletrônico	p. 4	
	2.2	Nanomanipulador	p.6	
		2.2.1 Fontes de Alimentação	p.8	
	2.3	Medidas de Força	p. 12	
3	Tur	ning Fork	p. 17	
	3.1	Descrição	p.17	
	3.2	Constante de Mola (k)	p. 21	
	3.3	Fator de Qualidade (Q)	p. 22	
	3.4	Modelagem do <i>Tuning Fork</i> : Definição das Componentes RLC	p. 24	
4	Sen	sor de Força	p. 28	
	4.1	Aplicação como Sensor de Força	p. 28	
	4.2	Concepção do Sensor de Força	p. 29	
		4.2.1 Pontas de Prova	p. 30	
		4.2.2 Sistema de Controle	p. 31	
		4.2.3 Fator de Qualidade (Q)	p. 35	

	4.3	Exper	imentos de Nanomanipulação <i>in situ</i>	p. 36
		4.3.1	Manipulação e Deformação de Nanofios	p. 37
		4.3.2	Caracterização dos Nanofios	p. 42
5	Qua	ntifica	ção da Força	p. 44
	5.1	Deflex	ão de uma Barra	p. 44
	5.2	Quant	ificação da Força	p. 47
6	Pers	spectiv	/as	p. 55
7	Con	clusõe	s	p. 57
8	8 Apêndice A - Dedução das Expressões de R_1, L_1, C_1 e C_0			p. 59
9	Apê	endice	B - Produção de Pontas de Prova	p.61
Re	Referências			p. 65

Lista de Figuras

p.5	1 Esquema de raios da óptica do microscópio onde tem-se o canhão, o conjunto de lentes condensadoras, lente objetiva e a abertura	
p.7	2 Foto da instrumentação realizada para permitir a manipulação de nanossis- temas. Na foto são indicadas a ponta de prova e a posição das amostras	
p. 7	3 Esquema da mesa elástica descrita anteriormente. A mesa sem aplicação de forças externas (a) e com aplicação de força (b). A parte superior se move paralelamente à sua posição inicial e a parte inferior sofre um deslocamento no mesmo sentido.	
р. 8	4 Esquema do conjunto responsável pela movimentação fina das pontas de prova do manipulador. Ele é formado por lâminas piezoelétricas e por um atuador comercial. Essa montagem é necessária para cada ponta. Pode-se ver como essa movimentação ocorre (tracejado)	
p. 9	5 Esquema de blocos do circuito utilizado para alimentar os elementos pi- ezoelétricos responsáveis pela movimentação fina das pontas de prova do manipulador.	
p.11	6 Fotos do circuito visto por cima (a) e das trilhas (b). Foto da caixa fechada onde estão as seis fontes de alimentação dos piezos (c). Pode-se ver as saídas de cada uma das fontes na frente da caixa. A caixa possui 33cm de comprimento, 11cm de altura e 27cm de largura	
p. 13	7 Esquema evidenciando a aplicação do cantilever para realização de medidas quantitativas de força. A deflexão Δx é dada pelas imagens de microscopia.	

8	Esquema da montagem experimental em que são acoplados <i>piezos</i> aos <i>canti-</i> <i>levers</i> para causar com isso a deflexão do mesmo (<i>inset</i>). Tem-se o esquema de funcionamento desse tipo de montagem, exibindo a deflexão do sensor. O <i>cantilever</i> cinza equivale a situação em que não há amostras presas	p. 13
9	Esquema da montagem experimental em que são utilizados dois <i>cantilevers</i> para se medir a força. Tem-se que o deslocamento total será igual a diferença dos deslocamentos dos dois sensores.	p.14
10	Foto de um <i>cantilever</i> (a), esquema da deflexão do sensor de força conforme ele se aproxima e encosta na amostra (b) e esquema mostrando as interações de longo e de curto alcance entre os átomos da superfície da amostra e os átomos mais pronunciadas da ponta do <i>cantilever</i> , indicados por setas e por regiões vermelhas respectivamente.	p. 15
11	Esquema da representação mecânica do oscilador (a) e o seu circuito equivalente (b).	p. 18
12	Fotos de microscopia eletrônica de varredura mostrando a distibuição dos eletrodos na superfície superior (a), e na lateral (b) dos braços do <i>tuning fork</i> . Tem-se ainda um esquema mostrando a distribuição completa dos eletrodos (c).	p. 19
13	Curvas de ressonância obtidas experimentalmente com o <i>tuning fork</i> fechado a vácuo (<i>encapsulated</i>), e aberto em condições ambientes (<i>opened</i>). A anti- ressonância é clara nas duas curvas. Além disso nota-se que a mudança em ω_0 é significativa	p. 20
14	Curva de ressonância de um TF encapsulado a vácuo	p. 23
15	Circuito equivalente do TF, composto por um resistor (R_1) , um indutor (L_1) , um capacitor (C_1) ligados em série e um capacitor parasita (C_0) em paralelo.	p. 24
16	Resultados experimentais das medidas da parte real da admitância (es- querda) e da parte imaginária (direita) para um TF encapsulado. Vê-se claramente o pico de ressonância em $32763.3Hz$	р. 26
	1	- ·

17	Esquema de uma montagem básica de um sensor utilizando um TF e uma ponta de prova.	p. 28
18	Esquema da concepção do sensor de força em que são acopladas duas pontas de prova, uma em cada extremidade dos braços do diapasão	p. 31
19	Esquema mostrando o porquê pontas longas (a) são ideais para os experi- mentos de manipulação, equanto que as curtas (b) não o são	p. 31
20	Esquema do aparato experimental utilizado para excitar e medir o sinal de resposta do TF	p. 32
21	Screenshotda janela do programa desenvolvido para controlar o experimento.	p. 33
22	Fotos do aparato experimental completo (esquerda) onde vê-se o sistema de controle do sensor de força e o microscópio eletrônico. À direita tem-se o manipulador montado dentro do microscópio	p. 34
23	Esquema da vista lateral da montagem do sensor dentro do SEM (a) e uma foto dessa respectiva porção do aparato experimental (b). Na foto encontram-se as indicações dadas no esquema. No <i>inset</i> tem-se a extremi- dade da ponta de prova que faz a manipulação do NW	p. 35
24	Curvas de ressonância para o TF encapsulado (a), balanceado (b) e sem balancear (c). Vê-se que os sinais diferem drasticamente uns dos outros, alterando com isso o valor de Q obtido para cada caso	p. 36
25	Curvas de ressonância para o TF encapsulado (direita) e balanceado (es- querda). São mostrados os intervalos em freqüência a partir dos quais são obtidos Δf e $\Delta f'$ respectivamente.	p. 37
26	Esquema il ustrando os exeperimentos de deformação $in\ situ$ dos nanofios	p. 38
27	Imagens de SEM e as respectivas curvas de ressonância do TF. Cada curva equivale a situação mostrada na foto de microscopia. A curva na qual o TF	26
	encosta no NW é adotada como referência (curva vermelha)	p. 39

28	Imagens de SEM e as respectivas curvas de ressonância do TF. Cada curva equivale a situação mostrada na foto de microscopia. Os números associados aos nanofios são para indicar fios diferentes, ou seja, números diferentes equivalem a fios diferentes.	p. 40
29	Curvas de ressonância obtidas durantes os experimentos de manipulação de NW. Á esquerda tem-se o pico completo, enquanto à direita vê-se somente a extremidade do pico.	p. 41
30	Esquema mostrando o ângulo θ entre a direção do substrato e a de cresci- mento do nanofio. Também é mostrada a projeção do NW que é vista nas imagens de microscopia e o feixe de elétrons do microscópio	p. 43
31	Foto de um NW de InP com o porta-amostra inclinado $(55 \pm 1)^{\circ}$ (top view) onde é possível ver tanto o facetamento do fio quanto a variação da sua largura (a). O mesmo nanofio visto agora sem nenhuma inclinação (b)	p. 43
32	Esquema de um <i>cantilever</i> de comprimento L sendo defletido por uma força \vec{F} que é aplicada a uma distância d da extremidade fixa	p.44
33	Esquema transversal de um elemento da barra sendo dobrado, mostrando as deformações, as forças que atuam e a superfície neutra (a). Seção transversal da barra sem deformações (b).	р. 45
34	Fotos de microscopia de um NW de InP sendo dobrado. As informações ao lado foram retiradas diretamente das imagens e utilizadas para o cálculo da força	p. 48
35	Fotos de microscopia de um NW de InP sendo dobrado. As informações ao lado foram retiradas diretamente das imagens e utilizadas para o cálculo da força	p. 49
36	<i>Fitting</i> de um polinômio de terceiro grau aos pontos da extremidade do pico de ressonância. As barras de erro não aparecem no gráfico devido a escala.	p. 50
37	Gráfico que correlaciona as forças quantificadas através das análises das imagens de microscopia com as variações da altura do pico de ressonância (Δi_{rms}) .	p. 51

de oscilação do oscilador (setas coloridas) e da base onde ele está acoplado	
(seta preta). Tem-se ao lado a relação entre a força aplicada e a amplitude	
de oscilação do sistema.	p. 52
Gráfico que correlaciona as forças quantificadas através das análises das	
imagens de microscopia com as variações da altura do pico de ressonância	
(Δi_{rms}) . Também no gráfico aparece o ajuste de uma raiz quadrada aos	
pontos	p. 53
Circuito equivalente do TF, composto por um resistor (R_1) , um indutor	
(L_1) , um capacitor (C_1) ligados em série e um capacitor parasita (C_0) em	
paralelo	p. 59
Esquema do processo de corrosão por solução eletrolítica para a produção de	
pontas de prova. É representado no esquema o aumento da taxa de corrosão	
no menisco que é formado ao introduzir o fio na solução eletrolítica. \ldots .	p.62
Esquema do dispositovo desenvolvido para colagem do fio de tungstênio	
nos braços do TF e para corrosão (esquerda). No esquema pode-se ver o	
circuito formado pelos dois anéis, pela bolha de solução eletrolítica e pelo	
fio. Á direita é mostrada uma foto do dispositivo desenvolvido	p.63
Foto de um TF balanceado com duas pontas de prova, uma em cada braço	
(a) e o detalhe da extremidade de uma das pontas que possui menos de	
100nm de tamanho (b)	p.64
	(seta preta). Tem-se ao lado a relação entre a força aplicada e a amplitude de oscilação do sistema

1 Introdução

Quando as dimensões de um certo objeto são reduzidas à escalas nanométricas, temse a manifestação da natureza quântica da matéria. O comportamento geral dos materiais torna-se diferente dos observados macroscopicamente e novas propriedades são encontradas. A exploração dessas propriedades e o emprego de sistema nanométricos na geração de novas tecnologias é conhecido como nanotecnologia. Trata-se de umas das áreas de pesquisa mais promissoras e tem tido grande atenção tanto por parte da comunidade científica, quanto das agências de fomento.

Inúmeros esforços têm sido aplicados, no entanto o desenvolvimento nesta área ainda é lento. Isso se deve a dificuldade de se trabalhar nesse regime de escala. Uma variedade de desafios técnicos básicos continuam sem solução. Isso decorre do fato de nano-sistemas estarem na fronteira entre os átomos e os sólidos, onde não é possível a aplicação das metodologias ou técnicas físicas e químicas convencionais. Desse modo tem-se que atividades corriqueiras realizadas nos laboratórios deixam de ser simples tarefas e tornam-se experimentos extremamente elaborados e de difícil execução.

Nesse aspecto tem-se que até a visualização de nano-objetos trata-se de um processo não trivial, sendo necessário o emprego de microscópios de dieferentes tipos, entre eles pode-se citar os microscópios eletrônicos de varredura (*SEM - Scanning Electron Microscopy*) e de transmissão (*TEM - Transmission Electron Microscopy*). Essas ferramentas permitem acesso a informações da morfologia, da estruturas e até a realização de estudos espectroscópicos com alta resolução espacial.

Contudo, no modo tradicional de operação os experimentos são estáticos. A tendência atual é a realização de experimentos dinâmicos *in situ* em microscópios eletrônicos que demonstraram que porta-amostras especializados podem transformar um simples microscópio em um laboratório muito poderoso para o estudo de nano-sistemas [1, 2]. Isso é uma prova que a instrumentação de porta-amostras com novas características é uma alternativa que pode gerar grandes avanços na área. Tendo em vista isso, foi desenhado e montado um porta-amostras para ser operado dentro de um microscópio eletrônico de varredura que permite a manipulação e o posicionamento controlado de nano-objetos [3, 4]. Experimentos *in situ* de manipulação de nanotubos de carbono [5] foram realizados por exemplo [6].

Para objetos tão pequenos a força de van der Waals (usualmente considerada fraca) pode ser dominante, gerando atrito e adesão comparáveis à robustez intrínseca de um nanossistema. Assim a manipulação constitui um desafio de enorme interesse não só tecnológico mas também de física fundamental. O maior entendimento dos efeitos dominantes nesse processo seria de grande utilidade para o aprimoramento das técnicas existentes. Há uma enorme deficiência de conhecimento básico nos aspectos de forças de superfície, atrito, caracterização das propriedades mecânicas, etc. Nessa área específica da nanotecnologia tem-se que todo e qualquer pequeno progresso pode ter um enorme impacto.

Diversos estudos *in situ* foram realizados: em TEM [7], em microsospia de força atômica (*AFM - Atomic Force Microscopy*) [8], combinando ambos [9]. Também são encontrados experimentos utilizando sistemas de nano-manipulação *in situ* em um SEM [10] e de AFM+SEM [11]. Vê-se que tratam-se de trabalhos cujos resultados são de alta relevância. Artigos extremamente recentes relacionados a esses estudos são encontrados entre as referências.

Os experimentos citados retiram as informações das propriedades mecânicas somente através das imagens de microscopia, que fornecem a deflexão sofrida pelos *cantilevers* de AFM quando forças são exercidas sobre eles. Estes últimos são os sensores de força mais conhecidos para aplicações em nano-sistemas. No entanto, novos modelos surgiram com a aplicação de diapasões de quartzo (*tuning forks*).

Resoluções da ordem de pN foram reportadas [12], juntamente com aplicações em diferentes sistemas experimentais [13, 14, 15]. Fica evidente que podem ser obtidos sensores com sensibilidades altíssimas e versáteis a partir dos *tuning forks* (TF). Isso motivou por sua vez o desenvolvimento de um sensor de força baseado no TF que pudesse ser operado *in situ* em um SEM.

Os objetivos desse projeto são então a instrumentação e a implementação desse sensor

de força dentro do microscópio eletrônico de varredura. Ele será acoplado ao sistema de nanomanipulação desenvolvido no próprio grupo. Com isso pretende-se quantificar as forças envolvidas nos processos de manipulação de nano-estruturas individuais como nanofios por exemplo. Serão tratados então todos os aspectos relacionados ao desenvolvimento do sensor e os primeiros resultados da sua aplicação serão apresentados e discutidos.

2 Metodologia

Neste capítulo serão tratados os aspectos gerais do microscópio eletrônico, do sistema de nanomanipulação e da realização de medidas de força. Uma descrição breve a respeito do microscópio eletrônico de varredura será fornecida. O sistema de manipulação terá suas principais características de movimentação consideradas, e as medidas de força serão discutidas de forma a contextualizar o assunto.

2.1 Microscópio Eletrônico

Para a realização desse projeto fez-se uso das instalações do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS). Os experimentos *in situ* foram feitos em um microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (*Field Emission Gun - Scanning Electron Microscopy - JEOL 6330F*). O sistema de manipulação (descrito brevemente a seguir) foi desenvolvido para operar dentro da câmara de amostras desse microscópio. Os critérios que levaram á escolha desse equipamento são:

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

O primeiro item é de importância primordial uma vez que a capacidade de resolver os nano-objetos a serem manipulados é pré-requesito essencial para os experimentos. O segundo item é relevante por permitir que o sistema de manipulação projetado seja da ordem de alguns centímetros, facilitando a sua montagem e o seu desenvolvimento.

A seguir será tratado o funcionamento básico de um microscópio eletrônico de varredura (SEM), considerando-se suas partes principais assim como suas características. Um SEM

possui os seguintes componentes fundamentais: canhão de elétrons, lentes condensadoras, lente objetiva, aberturas e detectores.

O canhão é responsável por produzir e acelerar o feixe de elétrons focalizado que será utilizado para varrer a amostra. As lentes por sua vez demagnificam o diâmetro do feixe e as aberturas limitam os ângulos de dispersão dos elétrons. Isso para garantir que serão produzidos feixes extremamente finos. Essa preocupação é devido ao fato de que, em microscopia eletrônica de varredura, tem-se que a resolução é diretamente proporcional ao tamanho do feixe.

Na figura 1 tem-se um esquema de raios da óptica do microscópio juntamente com as partes listadas acima [16].



Figura 1: Esquema de raios da óptica do microscópio onde tem-se o canhão, o conjunto de lentes condensadoras, lente objetiva e a abertura.

As caracteríticas das imagens estão diretamente relacionadas a esses parâmetros (tipo de canhão, aberturas, etc) e também ao detectores utilizados. Os principais tipos de detectores encontrados são os de elétrons secundários, os de elétrons retro-espalhados e os de raios-x. Cada um deles fornece uma informação diferente a respeito da amostra.

Os elétrons secundários são produzidos por interações inelásticas com o feixe que causam excitações para níveis de energia que superam a função trabalho da amostra, fazendo com que os elétrons sejam ejetados. Eles saem de uma pequena profundidade, da ordem de alguns nanometros. Tem-se com isso que eles carregam informações referentes a superfície.

Os elétrons retro-espalhados são parte do feixe incidente que sofrem espalhamentos múltiplos e saem da amostra. Seu principal mecanismo de contraste é a dependência com o número atômico. Por serem elétrons com altas energias ($\approx kV$), eles provém de regiões mais profundas da amostra. As interações entre o feixe e a amostra também produzem raios-x. Esse sinal é utilizado para determinação de composição química.

Isso conclui, de forma muito resumida e simplificada, a descrição do microscópio eletrônico de varredura. Mostrou-se então as principais partes que compõem o equipamento e viu-se também os vários sinais que podem ser medidos dentro de um SEM.

2.2 Nanomanipulador

Os sistemas de manipulação foram desenvolvido e montados no projeto de D. Nakabayashi (Bolsa DD FAPESP PROC:03/03810-1) [17]. Eles consistem basicamente de pontas de prova extremamente finas, com um diâmetro no ápex da ordem de algumas dezenas de nanometros (10-90 nm). Elas são utilizadas como dedos e são individualmente controladas, possuindo dois sistemas de movimentação em três dimensões, um grosseiro e um fino. Foram construídos dois protótipos, um com apenas um ponta de prova e outro com duas. Os dois são baseados nos mesmos mecanismos de movimentação, sendo o número de pontas a maior diferença entre eles. Neste trabalho optou-se por utilizar o de apenas uma ponta por se tratar de uma versão mais simples. Uma foto dela é mostrada na figura 2.

A razão para essa escolha foi o fato desse trabalho se tratar de um primeiro contato com as técnicas que serão necessárias para o desenvolvimento do sensor de força. Dessa forma tenta-se manter o aparato experimental o mais simples possível. Isso é para impedir que complicações desnecessárias com outras partes do experimento surjam.

O sistema de movimentação grosseira é baseado em um conjunto de picomotores (*New Focus - Mod. 8321-UHV*) com passo mínimo de 30 nm. Os motores são utilizados para movimentar mesas elásticas que consistem de duas placas, uma inferior e outra superior, e um suporte lateral fixo. Essas partes são conectadas entre si por lâminas de aço-mola conforme mostrado no esquema da figura 3.

Quando uma força é aplicada na parte superior (figura 3b) [17], mantendo-se os supor-



Figura 2: Foto da instrumentação realizada para permitir a manipulação de nanossistemas. Na foto são indicadas a ponta de prova e a posição das amostras.

tes laterais fixos, a parte inferior responde elevando-se e movendo-se na mesma direção do movimento da parte superior. A elevação é decorrente da deformação das lâminas molas que transferem parte da força aplicada na placa superior para a placa inferior. Isso resulta no movimento preciso em um eixo sem mudança de altura da placa central.



Figura 3: Esquema da mesa elástica descrita anteriormente. A mesa sem aplicação de forças externas (a) e com aplicação de força (b). A parte superior se move paralelamente à sua posição inicial e a parte inferior sofre um deslocamento no mesmo sentido.

Além disso, a movimentação grosseira também é feita a partir de trilhos de cerâmica. O trilho é feito colando pequenas placas de cerâmica uma nas outras, de forma a deixar um pequeno vão entre elas. Insere-se nesse espaço uma outra placa também de cerâmica que deslizará ali, sendo puxada ou empurrada pelo motor. O vão criado entre as placas serve como guia para que o deslizamento ocorra somente em uma direção.

Já a movimentação fina é feita a partir de atuadores comerciais (*Morgan Matroc - Mod.* 70037-02) e lâminas piezoelétricas com passo mínimo de 0.1-1 nm. Para cada ponta monta-se um conjunto com duas lâminas e um atuador que fornece a movimentação nos três eixos. Um esquema é mostrado na figura 4 [17].



Figura 4: Esquema do conjunto responsável pela movimentação fina das pontas de prova do manipulador. Ele é formado por lâminas piezoelétricas e por um atuador comercial. Essa montagem é necessária para cada ponta. Pode-se ver como essa movimentação ocorre (tracejado).

Os controles de cada sistema de movimentação (fino e grosseiro) são independentes também, não havendo nenhum tipo de *feedback* entre eles. Os picomotores são controlados por meio de um *driver* (*New Focus - Mod. 8766-KIT*) conectado a um *joystick* (*New Focus - Mod. 8754*) que faz a interface com o usuário. Esse conjunto permite controlar cada motor individualmente, dois motores simultaneamente, alterar a velocidade e travar todo o sistema. Todos esses recursos são importantes por conferirem maior controle às pontas durante os experimentos.

O piezos e o atuador são controlados por fontes de tensão que os alimentam. A movimentação desse sistema é em função da voltagem aplicada, assim quanto mais estáveis forem as fontes, mais estável será a movimentação das pontas. Isso também contribui para o aumento do controle sobre as pontas e conseqüentemente sobre o experimento. Dessa forma torna-se clara a importância dessas fontes para o equipamento. Na seção seguinte elas serão abordadas com maiores detalhes.

2.2.1 Fontes de Alimentação

O circuito utilizado para alimentar os piezos está ilustrado na figura 5. Ele foi desenvolvido pelo técnico em eletrônica Ângelo R. da Silva, do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Sua principal característica é o uso de dois miniconversores de alta voltagem (*EMCO - Mod Q04-12 e Q05-12*) que fornecem uma tensão de saída que pode ser variada continuamente no intervalo de 0 a ± 400 V (*Q04-12*) ou de 0 a ± 500 V (*Q05-12*). São necessários dois modos conversores, um para varredura em tensões positivas e outro para tensões negativas.

Os miniconversores podem ser alimentados com uma voltagem de 0-12 V e possuem uma corrente de saída máxima da ordem de 1 mA. O sinal de saída é proporcional ao de entrada para uma voltagem de entrada a partir de 0.7 V. Eles são comumente empregados em circuitos para dispositivos com elementos piezoelétricos, possuindo um *ripple* muito pequeno, da ordem de 0,05% [18].



Figura 5: Esquema de blocos do circuito utilizado para alimentar os elementos piezoelétricos responsáveis pela movimentação fina das pontas de prova do manipulador.

No esquema do circuito os miniconversores estão indicados pelos quadrados com o rótulo *EMCO*. O primeiro deles, responsável pela verredura em tensões positivas, está ligado a dois transistores que por sua vez estão conectados a um amplificador operacional, e ligado a ele há uma chave que possibilita a conexão com a resistência variável indicada pelo número 2 (posição A da chave).

Essa resistência variável trata-se de um potenciômetro externo com o qual se controla a voltagem de saída das fontes. Essa voltagem de saída é aplicada diretamente nos piezos. Já a resistência variável 1 é responsável por controlar a referência do sinal de saída, ou seja, o zero na voltagem. Tem-se que o terra aplicado ao elementos piezoelétricos é flutuante e pode ser alterado convenientemente. Normalmente ajusta-se esse valor para que a fonte fique simétrica.

As duas resistências variáveis são alimentadas com uma tensão constante de 10 V fornecida por uma referência (LH0070). O circuito conectado pela linha tracejada está ligado a mesma chave que conecta o amplificador ao potenciômetro (posição B da chave na figura 5). Esse circuito é responsável por retrair os piezos. Ele é ligado à chave através de um relé (MCH2RC2). Além disso ele trava a voltagem de alimentação, não permitindo que essa seja variada, sendo necessário voltar a chave para a posição que liga o potenciômetro ao amplificador (posição A na figura 5).

Ainda tem-se no circuito a presença de um display que mostra a tensão de saída das EMCO (V_{out}) que é aplicada ao piezos. Esse display é alimentado por baterias de 9V. Com isso completa-se a descrição das partes mais importantes do circuito, bem como de seus principais elementos.

No mestrado foram montadas três fontes, completando assim um total de seis (as outras três já estavam montadas). Elas foram feitas na forma de circuito impresso, sendo todo o processo de fabricação realizado no próprio laboratório. As vantagens de fazer dessa forma estão na maior facilidade para montar o próprio circuito, para trocar componentes, para encontrar erros, para diminuir ruídos e aumentar a estabilidade e para evitar curtos-circuitos.

Na figura 6 tem-se uma fotos da vista superior da montagem (figura 6a) e das trilhas do circuito (figura 6b). O circuito utilizado nas duas primeiras fotos foi o mesmo, e observando-as ficam claras as vantagens descritas anteriormente.

As fontes foram colocadas todas em uma caixa de ferro, figura 6c. Assim o conjunto das fontes pode ser mantido em um módulo compacto e mais seguro. A maior vantagem adquirida em colocar as fontes na caixa de ferro é que pode-se blindar todos os circuitos ao mesmo tempo e diminuir o ruído do sinal de saída das fontes. Além disso há também a mobilidade adquirida ao criar um módulo com todas as fontes de tensão.

As fontes foram caracterizadas medindo-se o *ripple* do sinal de saída. Primeiramente mediu-se uma fonte feita em placa padrão e depois uma feita em circuito impresso. Essa medida foi realizada fora da caixa de ferro, com as fontes funcionando livre de qualquer blindagem e isoladas umas das outras. O *ripple* observado para a fonte feita em placa padrão foi da ordem de $(200.0 \pm 0.2)mV$, enquanto a feita em circuito impresso foi da ordem de



Figura 6: Fotos do circuito visto por cima (a) e das trilhas (b). Foto da caixa fechada onde estão as seis fontes de alimentação dos piezos (c). Pode-se ver as saídas de cada uma das fontes na frente da caixa. A caixa possui 33cm de comprimento, 11cm de altura e 27cm de largura.

 $(40.0 \pm 0.2)mV.$

Mediu-se depois o *ripple* das fontes dentro da caixa, porém dessa vez a medida foi feita com as seis fontes ligadas ao mesmo tempo com a caixa aterrada na rede e fechada. Essas medidas foram feitas para verificar quais seriam os efeitos das fontes estarem bem próximas umas das outras e próximas também aos três transformadores que fazem parte do circuito de alimentação.

Foram tomadas medidas conforme a tensão de saída era variada para verificar como o ripple se comportava com relação à saída. Verificou-se que o *ripple* de todas as fontes foi aproximadamente o mesmo, variando entre 500 e 600mV. Esse aumento considerável é resultado justamente da proximidade das fontes entre si e entre os transformadores, fatores esses que contribuem para a instabilidade do sinal de saída.

Os deslocamentos dos piezo causados por esse ruído elétrico são 9nm, 40nm e 110nm nos eixos X, Y e Z respectivamente. Isso significa que as pontas de prova do manipulador são controladas com uma precisão dada por isso.

E claro que esses níveis de ruído devem diminuir para garantir que manipulação de nanopartículas seja possível. Com esses valores é possível manipular nanotubos e nanofios que podem apresentar dimensões da ordem de $10^{-8} - 10^{-7}m$. Porém manipulação de nano-objetos com algumas dezenas de nanometros se torna mais complicada e menos controlável.

Para diminuir o ruído pode-se colocar placas de cobre aterradas como blindagem entre as fontes e entre os transformadores. Além disso pode-se também trançar os cabos e alocar os transformadores em outra caixa, blindada e separada das fontes de alimentação. Essas alterações não foram realizadas até o presente momento mas serão brevemente.

2.3 Medidas de Força

A forma mais bem disseminada entre as técnicas de medidas de força em sistemas nanométricos consistem basicamente na combinação da aplicação de *cantilevers* de AFM dentro de microscópios eletrônicos de varredura. O *cantilever* utilizado tem sua constante elástica calibrada (k_{AFM}) . No experimento as forças são aplicadas de modo a causar um deslocamento do sensor (figura 7). Mede-se esse valor (Δx) a partir das imagens de microscopia e obtém-se a força aplicando-se a lei de Hooke $(F = k_{AFM}\Delta x)$.

Há basicamente dois tipos de montagens padrão para esse tipo de experimento: uma com apenas um *cantilever* e outra com dois. Nesse último caso tem-se que são utilizados *cantilevers* de constantes de mola diferentes.

A idéia do funcionamento da primeira montagem consiste em prender uma das extremidades da estrutura que se deseja estudar no cantilever e fixar a outra em um substrato de modo a deixá-la estática. Afasta-se então o cantilever e mede-se a deformação conforme descrito. As formas de se causar a deflexão do *cantilever* são variadas.

Geralmente essa tarefa é feita por *piezos* que são acoplados aos sensores [19]. Também há



Figura 7: Esquema evidenciando a aplicação do cantilever para realização de medidas quantitativas de força. A deflexão Δx é dada pelas imagens de microscopia.

a possibilidade de utilizar nanomanipuladores comerciais [20]. Um esquema do funcionamento desse tipo de *setup* é fornecido na figura 8 [19].



Figura 8: Esquema da montagem experimental em que são acoplados *piezos* aos *cantilevers* para causar com isso a deflexão do mesmo (*inset*). Tem-se o esquema de funcionamento desse tipo de montagem, exibindo a deflexão do sensor. O *cantilever* cinza equivale a situação em que não há amostras presas.

A idéia do funcionamento para o caso em que há dois *cantilevers* é análoga. A diferença surge que agora ambas as extremidades da amostra estarão presas ao sensores. O deslocamento é dado então pela diferença da quantidade que cada *cantilever* se movimentou. São utilizados nessa montagem sensores com constantes de mola diferentes, uma sendo geralmente muito maior do que a outra [21, 22]. Essa diferença é para que toda deformação aconteça em um único sensor. Um esquema desse montagem é encontrado na figura 9 [21].

O range de forças a ser medido com essas montagens é definido pela constante elástica



Figura 9: Esquema da montagem experimental em que são utilizados dois *cantilevers* para se medir a força. Tem-se que o deslocamento total será igual a diferença dos deslocamentos dos dois sensores.

do sensor de força. São encontrados na literatura valores que vão de k = 0.01 - 0.7N/mque permitem medidas de força no intervalo de $nN - \mu N$. Vê-se com isso que vários valores diferentes, em ordens de grandeza diferentes são reportados.

Nessas montagens tem-se que as imagens de SEM são fundamentais para o cálculo da força. Todas as medidas e o processo de quantificação é feito a partir da análise e do tratamento delas. Esse tipo de abordagem pode se tornar complicado, além de abrir possibilidades para diferentes interpretações a partir da mesma foto de microscopia.

Isso porque a definição da posição da amostra e do deslocamento do sensor nunca será exatamente conhecida. A grande profundidade de foco presente nos SEM dificulta a determinação de alturas e de inclinações. O não conhecimento desses parâmetros tem conseqüências diretas na determinação dos valores das forças através desse método.

Buscou-se então desenvolver um sensor que permitisse que experimentos *in situ* em um SEM fossem realizados nos quais a quantificação das forças aplicadas estivessem desacopladas das imagens de microscopia. Essa independência entre ambos é importante para que as subjetividades que podem surgir no tratamento das imagens não influenciem as medidas. Uma forma interessante seria relacionar as forças envolvidas com sinais físicos que pudessem ser medidos com grande precisão também *in situ*. A principal alternativa é então o uso de sinais elétricos.

Essa característica é adquirida quando sensores de força baseados em TF são utilizados.

Há varias maneiras diferentes de aplicar o TF como sensor de força. A mais comum e a que talvez tenha mais motivado utilização dos diapasões como sensores de força seja a operação de AFM com modulação em freqüência, FM-AFM (*Frequency Modulation - Atomic Force Microscopy*). O modo padrão de funcionamento do AFM consiste em aproximar um sensor de força (*cantilever* - figura 10a [23]) da superfície da amostra até que haja contato entre eles (figura 10b).

O cantilever fica sujeito a ações de forças de longo alcance (elestrostáticas e de ven der Waals) e de curto alcance (ligações químicas) que causam deformações no seu formato (figura 10c [23]). Mede-se essas deformações e, sabendo-se a constante de mola do sensor, estima-se a partir da lei de Hooke a força de interação entre a amostra e o sensor. Varre-se a amostra repetindo esse processo ponto a ponto de modo que as imagens de AFM consistem em mapas da força de interação entre o sensor e a amostra.



Figura 10: Foto de um *cantilever* (a), esquema da deflexão do sensor de força conforme ele se aproxima e encosta na amostra (b) e esquema mostrando as interações de longo e de curto alcance entre os átomos da superfície da amostra e os átomos mais pronunciadas da ponta do *cantilever*, indicados por setas e por regiões vermelhas respectivamente.

O modo FM-AFM difere do modo padrão nos seguintes quesitos:

- 1. O *cantilever* é mantido oscilando com amplitude constante na sua freqüência de ressonância.
- 2. Não há contato entre a ponta do sensor e a superfície da amostra.

3. A força é obtida através de modelos que levam em conta a mudança na freqüência de ressonância do *cantilever* conforme o mesmo é aproximado da amostra.

Os modelos de cálculo da força entre a ponta e a amostra para a modulação em freqüência são bem mais complexos do que a simples aplicação da lei de Hooke. Uma abordagem comum é o emprego de teoria de perturbação para descrever a interação ponta-amostra. Um grande número de diferentes técnicas de derivação da força partindo de variações da freqüência dos *cantilevers* é encontrada na literatura [23-30], cada uma delas considerando diferentes aspectos, aproximações e limites de aplicabilidade.

No entanto uma característica fundamental para o emprego de tais modelos é manter a amplitude de vibração constante. É importante que esse parâmetro permaneça assim, pois caso contrário a modelagem seria muito custosa e os dados seriam de difícil interpretação. Isso porque nesse modo de operação a sensibilidade do sensor está diretamente ligada com a amplitude de vibração. Para garantir então que tal condição é satisfeita, utiliza-se um controle em *loop* fechado que impede que grandes variações da amplitude ocorram.

Contudo, na montagem experimental adotada neste projeto, o TF é empregado em uma forma alternativa ao FM-AFM. Não foi com isso implementado nenhum sistema de controle de *feedback* da amplitude. Por se tratar de uma primeira abordagem do problema de quantificação de forças em experimentos de manipulação de nano-objetos, optou-se por desenvolver inicialmente o aparato da forma mais simples possível. Outro fator que levou a essa escolha foi o curto período de tempo do projeto, não sendo possível desenvolver sistemas de controle mais avançados. As descrições do *tuning fork* e da sua aplicação como sensor de força são fornecidas nos capítulos seguintes.

3 Tuning Fork

Neste capítulo pretende-se fornecer a descrição do *tuning fork* e das suas principais características. Isso é de grande importância para o entendimento do porquê esses diapasões de quartzo podem ser aplicados como sensores de força.

3.1 Descrição

Os TF foram amplamente empregados como referências para medidas de freqüência. Isso é devido ao seu baixo custo, sua alta estabilidade e seu baixo consumo de energia. Esses ressonadores são comumente encontrados em relógios, substituindo os pêndulos e as molas como referência e também são utilizados em circuitos eletrônicos com essa mesma finalidade. Eles são vendidos encapsulados a vácuo por uma cobertura de metal de aproximadamente 6mm de comprimento e 2mm de diâmetro, com dois terminais saindo do encapsulamento. Possuem uma freqüência de ressonância nominal de $2^{15} = 32768$ Hz.

Além dessas aplicações, os *tuning forks* estão bem estabelecidos como sensores em diferentes tipos de microscopia de ponta, como AFM [31, 32, 33], MFM (*Magnetic Force Microscopy*) [34] e SNOM (*Scanning Near-field Optical Microscopy*) [35]. Há também trabalhos que utilizam o ressonador como sensor de força para estudos de propriedades mecânicas de contatos atômicos [36], e como dispositivo de alta sensibilidade para AGM (*Alternating Gradient Magnetometry*) [37]. Com esses exemplos torna-se clara a versatilidade que esses osciladores possuem e a sua crescente aplicação no mundo científico.

O princípio básico de funcionamento de um TF é o mesmo do funcionamento de um diapasão usado por músicos para afinar alguns instrumentos musicais [38]. Ele consiste de dois braços paralelos unidos por uma base em comum, sendo a freqüência de ressonância determinada pela geometria dos braços e pelo material do qual é feito o oscilador. Podese estudar o *tuning fork* e obter seus modos vibracionais e sua frequência de ressonância analiticamente, resolvendo suas equações de movimento e impondo as condições de contorno adequadas.

Outra forma de considerá-lo seria usando o seu circuito equivalente, uma vez que podemos modelar ressonadores como um circuito RLC em série [39]. Dessa forma possui-se dois modelos para tratar os diapasões de quartzo, um mecânico e um elétrico. Observando a figura 11 pode-se traçar as equivalências entre eles [40].



Figura 11: Esquema da representação mecânica do oscilador (a) e o seu circuito equivalente (b).

Nessa figura tem-se que h é o amortecimento, M é a massa e k a constante de mola. No modelo elétrico esses parâmetros são dados pela resistência R_1 , pela indutância L_1 e pelo inverso da capacitância $1/C_1$, respectivamente. A analogia se torna mais clara ao montar a equação que descreve cada modelo e a fórmula para a freqüência de ressonância ω_0 , onde tem-se que a equação 3.1 refere-se ao modelo mecânico e a 3.2 ao elétrico.

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

$$L_1 \ddot{q} + R_1 \dot{q} + q/C1 = U; \omega_0 = \sqrt{\frac{1}{L_1 C_1}}$$
(3.2)

Observando ainda a figura 11 nota-se a presença de um capacitor ligado em paralelo (C_0) ao circuito RLC que representa o ressonador. Essa capacitância extra, da ordem de alguns picofarads, é inserida no circuito pelo fato dos *tuning forks* de quartzo sempre possuirem dois eletrodos com polarizações opostas, depositados em lados adjacentes dos braços. Esses eletrodos, e conseqüentemente a capacitância deles (C_0) , são extremamente importantes, influenciando diretamente o funcionamento dos osciladores. Na figura 12 abaixo pode-se ver duas fotos de microscopia eletrônica de varredura juntamente com um esquema com a distribuição deles (figura 12c [41]).



Figura 12: Fotos de microscopia eletrônica de varredura mostrando a distibuição dos eletrodos na superfície superior (a), e na lateral (b) dos braços do *tuning fork*. Tem-se ainda um esquema mostrando a distribuição completa dos eletrodos (c).

A principal função desses eletrodos é possibilitar o uso das propriedades piezoelétricas do quartzo, permitindo que tanto a excitação externa, que faz o diapasão vibrar, quanto a medida da resposta à vibração sejam feitas mecânica ou eletricamente. No caso mecânico, a excitação é feita por meio de piezos e bobinas, e a resposta é dada pela amplitude de vibração de cada braço. No caso elétrico, a excitação é feita aplicando uma voltagem AC com um gerador de funções por exemplo, e a resposta é dada pela voltagem (ou corrente) que sai do *tuning fork* e ambos são feitos através dos terminais dos eletrodos. Pode-se combinar as diferentes formas de excitação com as de medição da resposta, sendo possível então excitar o TF mecanicamente e registrar seu sinal de saída eletricamente, e vice-versa. A posição em que eles são depositados nos braços definem também o modo como a deformação ocorrerá, ou seja, definem o tipo de onda acústica gerada no *tuning fork*. Isso ocorre devido ao fato dos eletrodos, que estão em faces adjacentes dos braços, estarem polarizados inversamente. Forma-se então um campo elétrico entre eles, que interage com o substrato de quartzo e altera a oscilação dos braços. Esse campo induz um movimento de flexão dos braços no plano do corpo do oscilador, longitudinal, considerando que a distribuição dos eletrodos é como a mostrada no esquema da figura 12.

A presença do capacitor C_0 resulta em uma assimetria da curva de ressonância, caracterizada pelo comportamento diferente do sinal acima e abaixo de ω_0 . Na figura 13 abaixo são mostradas duas curvas de ressonância obtidas experimentalmente, uma medida com o *tuning* fork encapsulado a vácuo, e a outra com ele aberto operando em condições ambientes. Antes do pico a corrente possui um valor pequeno mas não nulo da ordem de $10^{-8}A$, enquanto que após o pico ela tende a zero rapidamente. A assimetria é clara em ambas as curvas.



Figura 13: Curvas de ressonância obtidas experimentalmente com o *tuning fork* fechado a vácuo (*encapsulated*), e aberto em condições ambientes (*opened*). A anti-ressonância é clara nas duas curvas. Além disso nota-se que a mudança em ω_0 é significativa.

Nessa mesma figura pode-se observar que ω_0 possui diferentes valores, sendo igual a $(32763.3 \pm 0.1)Hz$ para o caso em que o TF oscila no vácuo e $(32759.8 \pm 0.1)Hz$ para o TF aberto a pressão ambiente. Essa mudança da posição do pico é devido ao fato de que ao ser exposto a pressão ambiente, contaminantes aderem a superfície dos braços, acarretando um aumento da massa do TF. Esse aumento resulta na diminuição da freqüência de ressonância.

A mudança das condições ambientes em que o diapasão oscila também acarreta o alargamento e a diminuição do pico de ressonância. Esses dois últimos efeitos são devidos a perdas dissipativas causadas principalmente pelo aumento da resistência que o ar oferece ao TF em cada oscilação.

Pode-se dividir então as mudanças nas curvas ressonância em dois grupos: um grupo onde as alterações são causadas por efeitos dissipativos e outro onde os efeitos têm origem nãodissipativa. O primeiro acarreta variações no formato e no tamanho do pico de ressonância, e o segundo por sua vez afeta a posição.

Os tuning forks utilizados nesse projeto são do fabricante Vishay Dale Electronics do modelo XT38T. Eles podem ser adquiridos em lojas especializadas de componentes eletrônicos (código Farnell: 18C1425). Possuem um custo extremamente baixo de R\$1.37.

O fácil acesso a esse tipo de componente junto com a qualidade dos osciladores encontrados, com o fato de serem baratos e com as suas diversas aplicações possíveis no meio científico são características que viabilizam a realização de instrumentação com esses diapasões.

3.2 Constante de Mola (k)

O primeiro parâmetro a ser considerado a respeito do TF é a sua constante de mola, k. A justificativa de se começar o estudo das características básicas do TF por ela é que essa constante depende apenas do material com o qual o diapasão é feito e das dimensões dos seus braços: comprimento L, largura w e espessura t. Dessa forma tem-se que não são necessários nenhum tipo de medida que dependa de outros parâmetros ainda não definidos. A importância de se conhecer o valor da constante elástica reside no fato dela ser determinante na aplicação dos TF como sensores de força [23].

Tem-se que k é dado pela seguinte equação:

$$k = \frac{1}{4}Yt\left(\frac{w}{L}\right)^3\tag{3.3}$$

onde Y é o módulo de Young do material de fabricação do diapasão.

A partir de fotos de microscopia obteve-se o seguintes valores: $L = (5.85 \pm 0.01)mm$, $w = (565 \pm 1)\mu m$ e $t = (339 \pm 1)\mu m$.
Adotou-se $Y = 7.87 \cdot 10^{10} Pa$ como valor para ao módulo de Young do quartzo [41]. Substituindo esses valores na equação 3.3 obtém-se $k = (590 \pm 5) \cdot 10N/m$.

3.3 Fator de Qualidade (Q)

Outro parâmetro fundamental dos *tuning forks* é o fator de qualidade (Q), que é definido como a razão da energia armazenada no ressonador pela energia dissipada, durante cada período. No caso dos *tuning forks* esse valor é geralmente da ordem de dezenas de milhares $(10^3 - 10^5)$.

Por possuírem um fator de qualidade alto, os TF são extremamente sensíveis a pequenas mudanças que possam alterar a interação entre o oscilador e o meio em que ele está. Essa característica permite que eles sejam empregados como sensores de força com resolução de sub-pN quando operados próximos a freqüência de ressonância e em condições propícias para tal (ultra-alto vácuo e baixas temperaturas) [12]. As medidas de força com tamanha precisão equivalem a mudanças de subhertz em ω_0 .

Pode-se obter Q de diferentes formas, conforme é enumerado a seguir [40]:

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

Pela sua definição, pode-se aumentar e diminuir o valor de Q fornecendo e retirando energia do sistema a cada ciclo. Isso geralmente feito adicionando à alimentação um sinal senoidal de freqüência ω_0 e de fase apropriada. Outra forma de alterar o valor de Q é modificando o meio em que o ressonador está sendo utilizado. Isso pode ser feito alterando a viscosidade por exemplo.

A interação com o meio viscoso aumenta a contribuição de oscilações perpendiculares ao corpo do ressonador (oscilações tranversas), que faz com que a energia dissipada seja maior.

Isso diminui o fator de qualidade, e equivale a mudar o parâmetro h da equação de movimento do modelo mecânico (3.1).

Assim, uma mudança em Q não deveria acarretar uma mudança em ω_0 , uma vez que ele só depende da constante de mola (k) e da massa do oscilador (M). Em outras palavras, alterar o valor de Q equivale a alterar a forma da curva de ressonância, deixando-a mais larga ou mais fina, não influenciando na posição do pico. Entretanto, alterar o valor de Q através de mudanças nas condições ambientes geralmente acarreta alterações em ω_0 também. Um exemplo são as curvas da figura 13.

Os modos apresentados acima para calcular o valor de Q tratam-se dos mais simples. Eles assumem que os osciladores são lineares, ou seja, que as suas curvas de ressonância são simétricas ou muito próximas disso. Outros métodos para esse caso podem ser encontrados na literatura [42].

Foi calculado o valor de Q para o caso do TF encapsulado a vácuo. A partir da curva mostrada na figura 14 obtém-se $f_0 = (32763.3 \pm 0.1)Hz$, $\Delta f = (0.70 \pm 0.01)Hz$ e com isso tem-se que $Q = (46.9 \pm 0.7)10^3$. Esse número corresponde ao caso ideal de operação do diapasão, a vácuo e com o máximo de semelhança entre os braços.



Figura 14: Curva de ressonância de um TF encapsulado a vácuo.

Quando osciladores não-lineares com curvas assimétricas são estudados, essas técnicas não rendem bons resultados. Isso torna necessário o uso de aproximações no cálculo de Q. Essas aproximações não estão bem estabelecidas ainda, não havendo um modo padrão para procedê-las. Cada trabalho realiza a aproximação que julgar mais coerente aos dados e às limitações impostas pelo aparato experimental utilizado.

3.4 Modelagem do *Tuning Fork*: Definição das Componentes RLC

Pode-se definir os valores RLC que caracterizam o oscilador, e também o valor da capacitância parasita, a partir da parte real e da parte imaginária da admitância do TF [43]. Essas quantidades são medidas utilizando um amplificador *lock-in*, correspondendo a componente X e Y do sinal de saída do amplificador. A seguir serão mostradas as expressões da admitância do oscilador e junto com ela estarão as relações que permitem determinar os valores de R_1 , L_1 , C_1 e da capacitância parasita C_0 , conforme indicado na figura 15.



Figura 15: Circuito equivalente do TF, composto por um resistor (R_1) , um indutor (L_1) , um capacitor (C_1) ligados em série e um capacitor parasita (C_0) em paralelo.

A admitância do circuito acima é dada por:

$$\frac{1}{Z} = Y(i\omega) = \frac{1}{R_1 + i\omega - \frac{i}{\omega C_1}} + \frac{1}{\frac{-i}{\omega C_0}}$$

$$Y(i\omega) = \frac{i\omega C_0(-\omega^2 + \frac{i\omega R_1}{L_1} + \frac{1}{L_1 C_T})}{-\omega^2 + \frac{i\omega R_1}{L_1} + \frac{1}{L_1 C_0}},$$
(3.4)

A parte real é dada por:

$$Re\{Y(i\omega)\} = \frac{\omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2} \frac{1}{R_1}}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2}},$$
(3.5)

onde

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

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

O valor de C_1 pode ser obtido uma vez que se tem o valor de ω_0 e de L_1 , já o de C_0 pode é determinado a partir da parte imaginária da admitância. No limite de Q >> 1 ela é dada por:

$$Im\{Y(i\omega)\} = \frac{\omega C_0(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)},$$
(3.6)

onde

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

Quando $\omega \to \omega_0$ há uma discontinuidade em $Im\{Y(i\omega)\}$ e, para $\omega = \omega_T$ tem-se que $Im\{Y(i\omega_T)\} = 0$. Assim, medindo-se a parte imaginária da admitância, e obtendo o valor em que ela se anula (fora da condição de ressonância) pode-se obter o valor de ω_T e conseqüentemente o de C_T . Com os valores de C_1 e de C_T calcula-se C_0 . A dedução detalhada das expressões acima é encontrada no apêndice A dessa dissertação.

Isso descreve o método de obtenção dos valores de R_1 , L_1 , C_1 e C_0 e consequentemente a descrição física do TF. O conhecimento desses valores são importantes por questões de completeza. Além disso a realização de experimentos que permitam a coleta dos dados necessários à aplicação desse modelo é uma boa forma de se ganhar experiência com o TF e com as técnicas experimentais envolvidas.

A seguir são mostradas medidas tanto da parte real quanto da imaginária da admitância (figura 16). Os valores das componentes RLC do TF serão determinados a partir dessas curvas.

Dos dados acima tem-se que a freqüência de ressonância do oscilador foi igual a $f_0 = (32763.3 \pm 0.1) Hz$ e o fator de qualidade (Q), determinado a partir da largura da curva, foi de



Figura 16: Resultados experimentais das medidas da parte real da admitância (esquerda) e da parte imaginária (direita) para um TF encapsulado. Vê-se claramente o pico de ressonância em 32763.3Hz.

 $(46.9\pm0.7)\cdot10^3$. Para obter o valor de R_1 e de L_1 é preciso ainda o valor de $Re\{Y(i\omega_0)\}$. Esse dado é obtido a partir da medida da corrente do sinal X do *lock-in* no ponto de ressonância $(X(\omega_0))$ e da amplitude da tensão de alimentação V_0 . Utilizou-se um $V_0 = (10, 00\pm0, 05)V$ e tem-se que $X(\omega_0) = (4.1901\pm0.0001)\cdot10^{-7}A$. Com esses valores segue que: $Re\{Y(i\omega_0)\} = 4.1901\cdot10^{-7}/(0.010) = (4.19\pm0.06)\cdot10^{-5}S$, e portanto $R = 1/(4.1901\cdot10^{-5}) = (23.86\pm0.02)k\Omega$.

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

Uma vez definido o valor de $R_{lock-in}$ obteve-se $R_1 = (8.66 \pm 0.03)k\Omega$. Com o valor de $f_0 = (32763.3 \pm 0.1)Hz$ e de Q define-se o valor de $L_1 = (1.97 \pm 0.03)kH$. O valor de C_1 é dado pela equação que define ω_0 , $\omega_0 = 1/\sqrt{L_1C_1}$: $C_1 = (12.0 \pm 0.2)fF$.

O valor de C_0 é obtido utilizando a parte imaginária da admitância. Para tal é necessário o valor da frequência de ressonância, já fornecido, e o valor da freqüência na qual $Im\{Y(i\omega_T)\} = 0$. Da curva mediu-se $f_T = (32799.1 \pm 0.1)Hz$. Utilizando $\omega_T = 1/\sqrt{L_1C_T}$ tem-se que $C_T = (11.9 \pm 0.2)fF$. Substituindo-se esse valor na definição de C_T (equação 3.6) chega-se ao resultado $C_0 = (5.48 \pm 0.02)pF$.

Resumindo-se os resultados desta seção tem-se:

- 1. A frequência de ressonância do TF medida foi igual a $f_0 = (32763.3 \pm 0.1)Hz$.
- 2. A resistência interna do *lock-in* tem o valor $R_{lock-in} = (15.20 \pm 0.02)k\Omega$.
- 3. A resistência do TF é de $R_1 = (8.66 \pm 0.03)k\Omega$.
- 4. A indutância é dada por $L_1 = (1.97 \pm 0.03)kH$.
- 5. As capacitâncias são iguais a $C_1 = (12.0 \pm 0.2) fF \ e \ C_0 = (5.48 \pm 0.02) pF.$

Isso descreve de forma completa o circuito equivalente do TF, concluindo assim a caracterização do mesmo. É importante ressaltar que esse tratamento não foi feito para todos os *tuning forks* utilizados nos experimentos. Caracterizou-se apenas um deles a fim de fornecer uma descrição mais detalhada e assumiu-se que os outros possuem características semelhantes. Termina-se assim a descrição dos parâmetros fundamentais do diapasão de quartzo.

4 Sensor de Força

O tratamento dado até aqui para TF foi em relação à sua função básica de ressonador. São características fundamentais de natureza física do diapasão. Pretende-se agora iniciar a discussão da aplicação dos *tuning forks* como sensores de força.

4.1 Aplicação como Sensor de Força

O princípio de funcionamento dos sensores de força baseados nos diapasões de quartzo é bem simples e semelhante a de outros sensores como os *cantilevers* de AFM.

Para transformar um TF em um sensor é necessário primeiramente acoplar algo que seja responsável por interagir com a amostra. Esse papel é desempenhado pelas pontas de prova. Elas podem ser de diversos materiais e tamanhos, sendo geralmente definidas pelo tipo de amostra a ser medida. As pontas podem ser de tungstênio (STM) [33, 44], *cantilevers* de AFM [41], fibras-ópticas [45, 46], etc. Uma vez definido o tipo de ponta, acopla-se ela em um dos braços do TF. Essa é a montagem padrão dos sensores e um esquema dela pode ser encontrado na figura 17 abaixo [44].



Figura 17: Esquema de uma montagem básica de um sensor utilizando um TF e uma ponta de prova.

Uma vez acoplada a ponta, o funcionamento do sensor consiste em excitar o TF e medir as

curvas de ressonância antes e durante a aplicação da força. A partir das variações nas curvas e da aplicação de modelos teóricos para o tratamento dos dados, obtém-se as medidas do sensor. Pode-se optar em utilizar os dados para quantificar forças [25], para gerar diferenças de constraste e construir imagens da topografia da amostra [44], para cálculo de massas [47, 48], entre outras possibilidades.

Como mencionado anteriormente, para excitar o TF existe três possiblidades:

- 1. Excitação mecânica utilizando piezos.
- 2. Excitação através da aplicação de campos magnéticos.
- 3. Excitação elétrica, aplicando-se uma voltagem alternada em um dos terminais do TF.

Os dois primeiros modos possuem a vantagem de que os efeitos da capacitância paralela C_0 são minimizados, produzindo um sinal mais simétrico. Eles requerem o acoplamento de um piezo ou de um imã na estrutura do TF, não necessariamente nos braços, e de sinais de excitação para o piezo e de campos oscilatórios para o imã. Porém essa abordagem nem sempre é possível ou desejável, tendo então ainda a alternativa de excitar eletricamente o tuning fork.

Ao utilizar o modo elétrico, os efeitos de capacitância não só do capacitor C_0 , mas também dos cabos e do circuito que fornece a tensão AC inteferem no sinal. Os efeitos causados podem ser minimizados utilizando cabos curtos e compensando as capacitâncias parasitas que interferem no circuito RLC equivalente ao TF. A principal vantagem de utilizar esse método é a possibilidade de implementá-lo experimentalmente em diferentes condições, inclusive *in situ* em SEM.

Com isso abordou-se, brevemente, a forma de empregar TF como sensores e como excitálos. Será discutido a seguir o desenho do sensor adotado para esse trabalho. Uma vez definido o *design* do sensor serão considerados suas características.

4.2 Concepção do Sensor de Força

Conforme discutido, para transformar o TF em um sensor é necessário acoplar pontas de prova. Isso quebra a simetria entre os braços do diapasão, tornando-o um oscilador não linear. A fim de se contornar essa situação, algumas alternativas são propostas na literatura.

A primeira possibilidade consiste em acoplar a ponta em um dos braços e fixar o outro em um substrato bem pesado, de modo que apenas o braço que contém a ponta possa oscilar. Isso equivale a transformar o TF em um *cantilever* de AFM modificado. Esse tipo de sensor foi denominado como *Q-plus sensor* [44]. Com essa montagem é possivel excitar o TF tanto mecanicamente quanto eletricamente e pode-se aplicar os modelos teóricos de FM-AFM para quantificar as forças sentidas pela ponta [25, 27]. Resultados supreendentes foram obtidos com esse ipo de sensor, correspondendo ao estado-da-arte da microscopia de pontas atualmente [49].

A segunda possibilidade é tentar balancear os braços do TF de modo a diminuir as assimetrias entre eles. Uma forma prática de se fazer isso é acoplando uma segunda ponta de prova. Como a fabricação das pontas é feita do modo mais controlado possível, espera-se que a diferença entre as massas delas e as posições em que elas são postas no TF sejam mínimas [50].

Escolheu-se a segunda opção como forma de implementação do sensor de força ao nanomanipulador. Os motivos para tal decisão foram primeiramente o fato do sensor fica suspenso em uma lâmina piezoelétrica pertencente ao sistema de movimentação fina do manipulador (lâmina do eixo z). Esse sistema de movimentação é bem sensível. Se um substrato muito pesado fosse aderido ao TF, o peso do sensor aumentaria muito. Isso limitaria o sistema de movimentação, podendo até quebrá-lo.

Além disso pode-se usar o mesmo TF quando uma das pontas é danificada durante os experimentos ou não está adequada para a manipulação. Procura-se com isso aumentar o rendimento de sensores produzidos que estão adequados para os experimento. Dessa forma o sensor de força segue o esquema da figura 18 abaixo.

4.2.1 Pontas de Prova

São utilizadas pontas de STM de tungstênio (W) feitas por polimento/corrosão eletroquímico. Optou-se por esse método porque ele permite um controle aproximado do formato e fornece pontas com diâmetros menores do que 100nm na extremidade. O formato das pontas e o seu diâmetro são parâmetros importantes principalmente para os experimentos de manipulação.



Figura 18: Esquema da concepção do sensor de força em que são acopladas duas pontas de prova, uma em cada extremidade dos braços do diapasão.

A importância dessas características das pontas nos experimentos de manipulação advém do fato delas serem empregadas como dedos na manipulação dos nano-objetos, conforme mencionado anteriormente na seção que descreve o nanomanipulador. Tem-se então que o ideal são pontas longas e finas, para garantir assim que somente a parte mais fina alcançe a amostra e não outras partes, como mostrado na figura 19.



Figura 19: Esquema mostrando o porquê pontas longas (a) são ideais para os experimentos de manipulação, equanto que as curtas (b) não o são.

Desenvolveu-se um dispositivo para permitir tanto o acoplamento correto das pontas nos braços do TF quanto o processo de polimento/corrosão. São encontrados detalhes do processo físico e químico envolvido na fabricação das pontas, bem como do dispositivo, no apêndice B no final da dissertação.

4.2.2 Sistema de Controle

Todas as curvas de ressonância exibidas nesse trabalho foram obtidas utilizando o sistema de controle e de aquisição de dados descrito nesta seção. Será tratada a montagem responsável por excitar o TF e por adquirir o sinal de resposta.

Para excitar o TF utiliza-se um gerador de freqüências (Agilent - Mod. 33250A) e um amplificador *lock-in (Stanford Research Systems* - SR830). Um esquema da montagem pode

ser visto na figura 20. O gerador de freqüências serve como referência para o *lock-in*, e este último é responsável por excitar o TF com uma tensão alternada e por medir o sinal de resposta que sai do diapasão.



Figura 20: Esquema do aparato experimental utilizado para excitar e medir o sinal de resposta do TF.

A freqüência do sinal de excitação é dada pelo gerador, ficando ao *lock-in* o controle da amplitude e da fase desse sinal. Como sinais de saída do TF medidos tem-se: a parte real e imaginária da sua admitância (representados por X e Y respectivamente no *lock-in*) juntamente com a amplitude e a fase (R e θ respectivamente). O controle do gerador de freqüências e do *lock-in* é feito por um computador. Esse *setup* experimental é tradicionalmente utilizado mesmo quando a excitação é feita mecanicamente. Nesse caso somente para a aquisição dos dados.

A fim de controlar o gerador de funções e o amplificador *lock-in* de forma remota, implementou-se um programa de controle. O *software* foi escrito em linguagem TCL-TK (*Tool Command Language - Toolkit*). Escolheu-se essa linguagem devido sua simples implementação de interface visual e de controle de comunicação através da porta serial do computador. Uma imagem do quadro de controle do programa segue na figura 21 a seguir.

Uma lista contendo a função de cada botão é fornecida abaixo:

• *Initialization*: estabelece comunicação entre o computador, o gerador de funções e o *lock-in*.



Figura 21: Screenshot da janela do programa desenvolvido para controlar o experimento.

- *Func Synth*.: inicia a varredura em freqüência e aquisição dos dados do *lock-in*. O intervalo de freqüência, o passo com o qual se deseja que ocorra a varredura e o tempo entre um passo e outro são inseridos diretamente no código do programa.
- Parameters: Fornece os parâmetros de funcionamento do lock-in.
- Reference Source: O lock-in possui um gerador de funções interno que pode ser utilizado para substituir o gerador externo. Essa caixa de valores fornece então se a referência de freqüência adotada pelo lock-in é interna ou externa.
- Amplitude Voltage: Fornece o valor da amplitude do sinal de alimentação do sistema. Esse sinal parte do amplificador e excita o diapasão.
- *Input Configuration*: Fornece que tipo de sinal o *lock-in* está medindo (voltagem ou corrente) e o ganho.
- Sensitivity: Fornece a sensibilidade ajustada no amplificador para realizar a medida.
- *Time Constant*: Fornece o tempo de integração ajustado no *lock-in* para a realização da medida. Esse tempo depende do tempo de resposta do sistema que está sendo medido.
- Out: Sai do programa.

O arquivo de saída do programa trata-se de um arquivo de texto em que são colocados em colunas os valores adquiridos. As colunas correspondem respectivamente a freqüência fornecida pelo gerador de função, a parte real e imaginária da admitância, a amplitude do sinal de resposta do tuning fork e a fase desse sinal.

Um outro arquivo armazena os seguintes parâmetros utilizados no *lock-in*: referência (interna ou externa), tipo de sinal medido (corrente ou tensão), sensibilidade, constante de tempo e amplitude do sinal de excitação. Para cada curva de ressonância medida há um arquivo de configurações.

Dessa forma tem-se que tanto a excitação quanto a medição dos sinais de saída do TF são controlados simultaneamente pelo programa. Isso conclui a descrição do sistema de controle do sensor de força.

A seguir tem-se uma foto da montagem do aparato experimental indicando o sistema de controle do sensor (figura 22 à esquerda) e da montagem do manipulador dentro do microscópio (figura 22 à direita). Nesta figura vê-se a parte externa da montagem.



Figura 22: Fotos do aparato experimental completo (esquerda) onde vê-se o sistema de controle do sensor de força e o microscópio eletrônico. À direita tem-se o manipulador montado dentro do microscópio.

Na figura 23a tem-se um esquema da vista lateral da montagem do sensor de força no nanomanipulador em relação à amostra e ao feixe de elétrons do microscópio. Uma foto dessa parte do sistema é mostrada na figura 23b onde estão indicadas as partes identificadas no esquema.

Cada uma dessas partes (microscópio, manipulador e sensor de força) possui um controle independente dos outros. Dessa forma tem-se que coordenar esses três equipamentos para a realização dos experimentos *in situ* não é uma tarefa simples. Tratam-se de máquinas



Figura 23: Esquema da vista lateral da montagem do sensor dentro do SEM (a) e uma foto dessa respectiva porção do aparato experimental (b). Na foto encontram-se as indicações dadas no esquema. No *inset* tem-se a extremidade da ponta de prova que faz a manipulação do NW.

sensíveis que estão sendo operadas em condições que fogem do padrão. Um exemplo da complexidade do experimento está no tempo de preparação necessário para cada tentativa de medida, sendo de no mínimo 05 horas. Isso reflete o cuidado na montagem e o nível de preparação que experimentos desse tipo exigem.

4.2.3 Fator de Qualidade (Q)

Como nenhum balanceamento é perfeito, tem-se que as curvas nunca respeitarão exatamente as condições dos modelos para a quantificação de Q. A qualidade com que é feita a compensação entre os braços do TF altera consideravelmente o sinal de saída. Um exemplo é mostrado nas figura 24 abaixo. Nessa figura tem-se as diferenças das curvas de ressonância do *tuning fork* encapsulado (figura 24a), com um bom (figura 24b) e com um mal balanceamento (figura 24c). As curvas referentes ao balanceamento foram medidas *in situ* no SEM, na própria montagem utilizada para os experimentos. Vê-se que elas diferem muito entre si, o que deve obviamente causar alterações nos valores de Q.

Adotou-se então a mesma forma de quantificar Q tanto para curvas simétricas quanto para as assimétricas. O método escolhido foi a partir da largura do pico de ressonância. Para curvas simétricas (figura 24a) obtém-se a largura do próprio pico, não sendo necessário nenhum tipo de aproximação.

Para o caso assimétrico (figura 24b) pode-se estimar a largura da seguinte forma [51]: mede-se a largura a $1/\sqrt{2}$ da altura do pico considerando o lado das freqüencias mais baixas



Figura 24: Curvas de ressonância para o TF encapsulado (a), balanceado (b) e sem balancear (c). Vê-se que os sinais diferem drasticamente uns dos outros, alterando com isso o valor de Q obtido para cada caso.

 $(\Delta f')$, multiplica-se esse valor por 2 e considera-se isso como a largura do pico. Umas vez obtido o valor da largura do pico, calcula-se Q como no caso simétrico. Na figura abaixo tem-se um exemplo de como são considerados os intervalos para a quantificação do fator de qualidade.

Para o caso assimétrico tem-se que $f_0 = (24921.6 \pm 0, 1)Hz$, $\Delta f = (28 \pm 2)Hz$ e $Q = (89 \pm 6) \cdot 10$. Não foram calculados os valores de Q para curvas semelhantes a mostrada na figura 24c, porque nesse caso o sensor de força não era considerado adequado para a realização dos experimentos.

4.3 Experimentos de Nanomanipulação in situ

Todos os resultados apresentados até então estão relacionados com o funcionamento do nanomanipulador e do sensor de força. Agora serão fornecidos os ligados aos experimentos



Figura 25: Curvas de ressonância para o TF encapsulado (direita) e balanceado (esquerda). São mostrados os intervalos em freqüência a partir dos quais são obtidos $\Delta f \in \Delta f'$ respectivamente.

de manipulação de nanofios (NW).

4.3.1 Manipulação e Deformação de Nanofios

Nos experimentos de manipulação foram utilizados como amostra nanofios de InP. Os fios apresentam diferentes comprimentos e diâmetros. Os NW manipulados possuiam um comprimento típico da ordem de $5\mu m$ e um diâmetro de 200nm. A quantificação desses valores é feita com base na imagens de microscopia eletrônica feitas durante os experimentos.

Os experimentos de manipulação e deformação consistem em aproximar a ponta de prova do nanofio até que haja contato entre elas. O contato é estabelecido quando as distâncias entre o NW e a ponta são bem pequenas, da ordem de alguns nanometros, então por forças de van der Waals a fio gruda-se à ponta. Começa-se então a curvar o nanofio até que grandes deformações sejam realizadas. Esse processo está exemplificado na figura 26.

Foram manipulados 3 nanofios diferentes. No entanto o tratamento detalhado dos dados será feito apenas para um NW, bem como será mostrada a seqüência de manipulação. Os resultados para os outros dois serão somente apresentados e discutidos, uma vez que todos eles apresentaram comportamentos semelhantes.

A seguir são mostrados uma seqüência de manipulação de um fio e as respectivas curvas de ressonância (figura 27). Incialmente tem-se que o TF oscila livremente, a ponta de prova não toca no NW (curva preta). É feito então o contato entre eles (curva vermelha). Curva-se levemente o nanofio (curva azul) até que grandes deformações são atingidas (curva verde).



Figura 26: Esquema ilustrando os exeperimentos de deformação in situ dos nanofios.

Escolheu-se o momento em que é estabelecido o contato entre a ponta de prova e o nanofio como referência. Foi adotado essa situação porque nela ocorre o acoplamento entre o nanofio e o *tuning fork*. Como todas as medidas são feitas após isso, considerou-se razoável adotar como marco esse ponto. Sendo assim, tem-se que na figura 27 as duas últimas curvas são plotadas juntamente com a curva vermelha (sinal de referência). Os cálculos da força e o tratamento das curvas de ressonância serão feitos todos em relação ela.

Esse comportamento geral das curvas, em que conforme a deformação do nanofio aumenta, a altura do pico de ressonância também aumenta, foi observado em todos os fios. Isso pode ser visto na figura 27.

Várias tentativas são necessárias para que esse processo seja realizado completamente. É comum os NW se soltarem das pontas conforme elas são movimentadas para alterar a deformação causada no fio. Também ocorriam casos de se soltarem durante a obtenção de uma curva de ressonância. Tem-se que o tempo médio para realização da sequência mostrada na figura 27 é de aproximadamente 08 horas. Isso não leva em consideração o tempo de preparação do experimento. Foram necessários 08 dias seguidos de tentativas no microscópio para que as medidas de todos os fios fossem realizadas.

Além das medidas mostradas na figura 27, foram feitas medidas das curvas de ressonância completas (figura 28). São mostradas as curvas para diferentes NW em diferentes situações e as respectivas curvas de ressonância. A curva ao lado de cada foto de microscopia é plotada junto com as curvas referentes ás fotos anteriores. Dessa forma tem-se, por exemplo, que a curva ao lado da foto 28b contém a curva referente a situação mostrada por essa foto e pela foto anterior (figura 28a). Já a curva ao lado da foto 28d contém as quatro curvas de ressonância, das fotos 28a-d.



Figura 27: Imagens de SEM e as respectivas curvas de ressonância do TF. Cada curva equivale a situação mostrada na foto de microscopia. A curva na qual o TF encosta no NW é adotada como referência (curva vermelha).



Figura 28: Imagens de SEM e as respectivas curvas de ressonância do TF. Cada curva equivale a situação mostrada na foto de microscopia. Os números associados aos nanofios são para indicar fios diferentes, ou seja, números diferentes equivalem a fios diferentes.

A relação entre as curvas mostradas nas figuras 27 e 28 é evidenciada na figura 29. Em todas as curvas dos experimentos com os NW utilizou-se uma amplitude do sinal de alimentação do TF igual a $(100.0 \pm 0.5)mV$.



Figura 29: Curvas de ressonância obtidas durantes os experimentos de manipulação de NW. Á esquerda tem-se o pico completo, enquanto à direita vê-se somente a extremidade do pico.

Para as curvas de ressonância completas (figura 29 à esquerda) fez-se a varredura no intervalo de 24700 - 25100Hz com um passo de 2Hz. Já as curvas em que somente o pico era medido (figura 29 à direita) a varredura foi de 24915 - 24925Hz com um passo de 0.1Hz. O tempo entre cada passo em freqüência é igual a 5 segundos. Esse intervalo é necessário para que o *lock-in* respeitasse o tempo de resposta do diapasão e ainda realizasse todo o processamento dos dados para a realização da medida (tempo de integração, etc).

Além disso tem-se que para cada situação diferente de manipulação do NW foram medidas 3 curvas. Isso foi feito para que o número de pontos se tornasse razoável e também que um comportamento médio pudesse ser adquirido. Sabe-se que o ideal seria a aquisição de um número maior de curvas, porém isso seria muito custoso no sentido de tempo de operação do microscópio. Os gráficos, bem como as fotos de microscopia, mostrados correspondem aos dados crus do experimento. Nenhum tipo de tratamento de imagens e de estatística foram realizados sobre eles ainda.

Da figura 28 nota-se que não houve mudanças significativas entre as curvas de ressonância para diferentes situações. Como para o cálculo do fator de qualidade são considerados apenas a metade da curva que está antes da ressonância, fez-se um ajuste de uma lorentziana a esses pontos e verificou-se que a largura dos picos se manteve constante. Assume-se então que o fator de qualidade do sensor de força não se alterou durante as medidas. Essa afirmação equivale a dizer que a sensibilidade do sensor foi a mesma para todas as medidas, não sendo relatado nenhum tipo de deterioramento do mesmo.

Isso conclui os resultados referentes aos experimentos *in situ* de manipulação de nanofios. Percebe-se que os dados experimentais puros são bem simples. Contudo eles são bem densos no sentido de que muita informação é retirada deles. Isso faz com que o tratamento deles seja elaborado e requeira muito cuidado durante sua realização.

4.3.2 Caracterização dos Nanofios

Os nanofios utilizados nos experimentos foram crescidos através do modelo Vapor-Liquid-Solid (VLS) [52] dentro de uma câmara de crescimento por epitaxia de feixe químico (*Che*mical Beam Epitaxy - CBE). Eles são crescidos sob um substrato de GaAs com a direção [100] perpendicular a superfície.

Como material catalisador foram utilizadas nanopartículas de ouro com diâmetro variando entre 25-35 nm. As fontes do grupo III e do grupo V foram trimetilíndio (TMI) diluído em hidrogênio (H_2) gasoso e fosfina (PH_3) termicamente decomposta. A temperatura de crescimento foi mantida constante e igual a 420°C durante 90 minutos de crescimento. Os fluxos de TMI + H_2 e PH_3 foram de 2 e 15 Standard Cubic Centimeters per Minute (sccm), respectivamente.

Os NW crescem na direção [111]. Dessa forma tem-se que o ângulo entre a direção de crescimento do fio e a direção normal ao substrato (θ) é de aproximadamente 54.7° (figura 30a).

Nas imagens de microscopia os fios parecem perpendiculares ao substrato. Trata-se na verdade de uma projeção (indicada de vermelho na figura 30a) com relação ao feixe de elétrons do microscópio. A grande profundidade de foco dos SEM faz com que a noção de altura seja perdida, dessa forma a inclinação do NW deixa de ser evidente nas imagens.

A medida desse ângulo de inclinação é importante para que se saiba exatamente o comprimento do NW que está sendo manipulado e a posição onde a ponta está aplicando a força. Para tal é necessário retirar o substrato do manipulador e colocá-lo em um porta-amostras padrão. Isso porque o manipulador, por ser muito grande, não permite que inclinações dessa ordem sejam feitas sem o risco de se bater na lente objetiva ou no detector de elétrons se-



Figura 30: Esquema mostrando o ângulo θ entre a direção do substrato e a de crescimento do nanofio. Também é mostrada a projeção do NW que é vista nas imagens de microscopia e o feixe de elétrons do microscópio.

cundários. Mesmo no porta-amostra padrão é preciso muito cuidado, pois o ângulo máximo de inclinação é de 60°.

Quando uma inclinação dessa ordem é feita, espera-se que a imagem do nanofio se torne um ponto devido à sua projeção (figura 30b). Colocou-se então o substrato no porta-amostra padrão e ele foi inclinado até a imagem do fio se assemelhar-se a um ponto. Mediu-se assim um ângulo de $(55 \pm 1)^{\circ}$. As imagens do fio inclinado, alinhado em relação ao feixe de elétrons, e do fio com o substrato perpendicular ao feixe são encontradas nas figuras 31a e 31b respectivamente.



Figura 31: Foto de um NW de InP com o porta-amostra inclinado $(55 \pm 1)^{\circ}$ (top view) onde é possível ver tanto o facetamento do fio quanto a variação da sua largura (a). O mesmo nanofio visto agora sem nenhuma inclinação (b).

Pode-se agora determinar o comprimento real dos fios. Tanto essa medida quanto a da largura dos fios são feitas baseadas nas imagens de microscopia dos experimentos de manipulação. Com isso tem-se todas as informações referentes aos NW que são relevantes para o objetivos desse trabalho.

5 Quantificação da Força

Nesse capítulo serão realizadas a quantificação das forças bem como a correlação com as curvas de ressonância do TF medidas. Para o cálculo ds forças utilizou-se um modelo simples de uma barra sendo defletida por uma força. Inicialmente será apresentado o modelo teórico e então ele será aplicado aos dados dos experimentos *in situ*.

5.1 Deflexão de uma Barra

Como modelo teórico considerou-se uma barra com uma das extremidades fixas e a outra livre (*cantilever*) sendo deformada pela ação de uma força aplicada em um ponto qualquer (figura 32). Por deflexão pura entende-se que a barra não está sendo comprimida ou esticada enquanto é dobrada. Essa situação simula, a princípio, o NW sendo dobrado pela força exercida pela ponta de prova. A seguir será demonstrada a equação que descreve a deflexão desse sistema [53].



Figura 32: Esquema de um *cantilever* de comprimento L sendo defletido por uma força \vec{F} que é aplicada a uma distância d da extremidade fixa.

Em uma deflexão pura tem-se que a barra é distorcida conforme mostrado na figura 33a. Internamente, existe uma superfície que não é deformada consideravelmente e que recebe o nome de superfície neutra. Ela passa pelo centro de gravidade da barra.



Figura 33: Esquema transversal de um elemento da barra sendo dobrado, mostrando as deformações, as forças que atuam e a superfície neutra (a). Seção transversal da barra sem deformações (b).

Tanto o material abaixo da superfície neutra, quanto o acima dela, sofrem um *strain* que é proporcional a distância da superfície neutra. A constante de proporcionalidade é igual a l (figura 33a). Dessa forma tem-se que a força por unidade de área (*stress*) em uma pequena faixa Δy também é proporcional a distância da superfície neutra (figura 33b):

$$\frac{\Delta F}{\Delta A} = Y \frac{y}{R} \tag{5.1}$$

onde Y é o módulo de Young e R o raio de curvatura da barra.

As forças que produzem tal *strain* são mostradas como setas nas laterais da figura 33a. Elas atuam em um sentido acima da superfície neutra e no sentido oposto abaixo dela. Isso cria um torque definido como "*bending moment*"M. O momento total pode ser calculado integrando o produto da força pela distância da superfície neutra:

$$M = \int y dF \Rightarrow M = \frac{Y}{R} \int y^2 dA$$
(5.2)

A integral de $y^2 dA$ é chamada de segundo momento de área, sendo na verdade o momento de inérica de uma fatia com uma unidade de massa por unidade de área. Ela será denominada por I:

$$M = \frac{YI}{R}; I = \int y^2 dA \tag{5.3}$$

A partir desse resultado pode-se deduzir a deflexão de uma barra causada por uma força, conforme mostrado no esquema da figura 32. Tem-se que a curvatura 1/R é dada por:

$$\frac{1}{R} = \frac{d^2 z/dx^2}{\left[1 + (d^2 z/dx^2)\right]^{3/2}}$$
(5.4)

Como estamos interessados em pequenas deflexões:

$$\frac{d^2z}{dx^2} \ll 1 \Rightarrow \frac{1}{R} \cong \frac{d^2z}{dx^2} \tag{5.5}$$

Tem-se então para x < d:

$$M = \frac{YI}{R} = F(d-x) = YI\frac{d^2z}{dx^2} \Rightarrow \frac{d^2z}{dx^2} = \frac{F}{YI}(d-x)$$

Integrando esse resultado duas vezes obtém-se a deflexão z(x) para x < d.

$$z(x)_{menor} = \frac{Fx^2}{6YI}(3d - x)$$
(5.6)

Como não há forças sendo aplicadas na barra para x > d e desprezando-se deflexões causadas pela força gravitacional (barra não muito longa e rígida), assume-se que nessa porção a barra não se curva. Por isso entenda-se que a a partir desse ponto a barra apresenta uma inclinação constante e de mesmo valor que em x = d [54]:

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_{x=a} = \frac{Fd^2}{2YI} \tag{5.7}$$

Então z(x) nesse caso passa a ser uma reta com inclinação dada pela equação 5.7 acima:

$$z(x)_{maior} = \frac{Fd^2}{2YI}x + C; C = constante$$
(5.8)

A constante C é extraída da condição $z(x = d)_{menor} = z(x = d)_{maior}$:

$$\frac{Fd^3}{2YI}x + C = \frac{Fd^3}{3YI} \Rightarrow C = -\frac{Fd^3}{6YI}$$
(5.9)

Com isso tem-se o resultados final para $z(x)_{maior}$:

$$z(x)_{maior} = \frac{Fd^2}{6YI}(3x - d)$$
(5.10)

As equações 5.6 e 5.10 exprimem a deflexão de um ponto x qualquer da barra quando uma força F é aplicada em um ponto d. Para utilizar essas expressões é necessário ainda calcular o momento de inércia I. Considerando uma barra com seção transversal circular de raio r_0 e escrevendo $y \in dA$ em coordenadas polares tem-se:

$$I = \int y^2 dA = \int_0^{r_0} \int_0^{2\pi} (rsin^2\theta)^2 (rdrd\theta) = \frac{\pi r_0^4}{4}$$
(5.11)

Utilizando as imagens de microscopia pode-se estimar z(x), $d \in r_0$. O valor de Y considerado é tabelado. Isso reune todos os dados necessários para estimar teoricamente a força aplicada aos NW enquanto os mesmos são dobrados.

Essa estimativa teórica trata-se obviamente de uma aproximação grosseira, visto que as seguintes condições não são satisfeitas e são necessárias:

- O módulo de Young utilizado é para o material *bulk* com estrutura cristalina *zinc blend*. Como estamos considerando um objeto de dimensões nanométricas, o valor de Y pode variar bastante e sabe-se através de comunicação interna entre membros do grupo que a estrutura cristalina dos NW medidos é *wurtzite*. Utilizou um valor de 105GPa [55].
- Ao calcular I considerou-se que os NW são cilíndricos. Contudo, os nanofios não apresentam seção transversal circular de raio constante, eles são facetados e de espessura variável.

Utilizou-se ela como primeira abordagem pela sua simplicidade basicamente. Para a implementação de métodos mais complexos é necessário que modificações no sensor sejam realizadas. O uso desse modelo fornece um valor para a força que será utilizada na construção de uma curva de calibração para o sensor desenvolvido no projeto.

5.2 Quantificação da Força

Uma vez considerados os resultados dos experimentos de manipulação e de deformação dos nanofios, serão realizados o tratamento dos dados para a quantificação das forças. Será obtida o valor da força considerando-se o modelo apresentado na seção anterior. Como discutido, o ponto em que ocorre o acoplamento do fio com o diapasão é tomado como referência e a partir dele serão realizados todos os cálculos. Nas figuras a seguir (figura 34 e 35) são mostradas as imagens de microscopia para um dos fios. Elas estão agrupadas e a foto da esquerda corresponde a referência. Ao lado encontra-se os parâmetros obtidos a partir das imagens de microscopia, juntamente com a quantificação da força. Esses são os mesmos parâmetros da figura 32.



Figura 34: Fotos de microscopia de um NW de InP sendo dobrado. As informações ao lado foram retiradas diretamente das imagens e utilizadas para o cálculo da força.

Esses valores foram determinados a partir da contagem dos *pixels* das imagens de microscopia. Para tal utilizou-se um *software* próprio para tratamento de imagens (*DigitalMicrograph* - Gatan) que correlaciona as imagens. Deve-se lembrar de levar em conta o fato das imagens serem uma projeção bidimensional. Assim é necessário sempre utilizar o fator de escala dado pelo cosseno do ângulo de crescimento dos fios em realação ao substrato $(\theta = 55^{\circ})$.

Outro ponto importante no tratamento das imagens é a determinação dos erros. As imagens apresentam ruídos causados pelo próprio diapasão, além dos ruídos ambientes e de toda eletrônica da montagem que interfere no microscópio. Isso dificulta a análise, de forma que o erro estimado variou de 50 nm a 500nm. Optou-se por esse procedimento, que em alguns casos pode superestimar os valores erros, para evitar que questionamentos a respeito desse assunto sejam levantados.

Esse tratamento foi realizado para todos os outros nanofios. Por questões de simpli-



Figura 35: Fotos de microscopia de um NW de InP sendo dobrado. As informações ao lado foram retiradas diretamente das imagens e utilizadas para o cálculo da força.

cidade, não serão mostrados esses resultados dessa maneira. Após a curvas de ressonância serem devidamente consideradas, será apresentado um gráfico que reunirá todos os resultados obtidos para os fios e para as curvas.

O tratamento das curvas de ressonância é bem simples. À elas são feitos ajustes nãolineares. A função considerada foi um polinômio de terceiro grau. A qualidade do *fitting* foi muito boa ($\chi^2 = 0.95$). Escolheu-se essa função porque ajustes de lorentzianas não tinham resultados razoáveis devido a assimetria do pico.

Desse ajuste retira-se a posição do máximo (f_0) e o valor da função nesse ponto (i_{rms}) . Uma curva em que tal procedimento é realizado é mostrada a seguir (figura 36). Para essa curva obteve-se uma freqüência de ressonância (posição do máximo) igual a $f_0 = (24921.7 \pm 0.1 Hz)$ e uma corrente de $i_{rms} = (5.4088 \pm 0.0001)10^{-7}A$ nesse ponto.

Esse tratamento também foi feito para todas as curvas, e novamente para não se tornar repetitivo, não serão mostrados todos os ajustes. Viu-se que não houve variações significativas das freqüências de ressonância. O único parâmetro que apresentou uma mudança considerável foi o valor da corrente no pico. Isso é visível quando são consideradas as curvas das figuras 27 e 28.

Montou-se então um gráfico (figura 37) que correlaciona os valores das forças aplicadas



Figura 36: *Fitting* de um polinômio de terceiro grau aos pontos da extremidade do pico de ressonância. As barras de erro não aparecem no gráfico devido a escala.

calculadas com as variações observadas nas correntes i_{rms} . Esse resultado será útil para a obtenção de uma curva de calibração para o sensor desenvolvido nesse projeto, sendo possível com isso aplicá-lo a outras nano-estruturas ainda não estudadas.

A origem desses gráfico vem das imagens de microscopia e das curvas de ressonância mostradas na figura 27. Dada a relevância desses dados, serão consideradas algumas características deles a seguir.

Primeiramente tem-se que o comportamento das freqüências de ressonância do TF que permaneceram constantes. O fato de não ocorrerem mudanças na freqüência de ressonância é explicado quando considera-se o acoplamento entre o tuning fork e o nanofio. O TF trata-se de um oscilador com ressonância em aproximadamente $f_{TF} \approx 25 - 30kHz$ enquanto que para os NW tem-se $f_{NW} \approx 1 - 3MHz$ [3]. No experimento tem-se que ao ocorrer o acoplamento da ponta de prova com o nanofio, a freqüência de ressonância é na verdade a do conjunto TF+NW, ou seja, $f_0 = f_{TF+NW}$.

A situação física pode ser descrita como na figura 38. Nessa figura é encontrada uma representação de um oscilador harmônico forçado. O oscilador possui uma ressonância em f_1 e a força aplicada à ele é harmônica de freqüência f_2 . As setas coloridas indicam a amplitude de oscilação do sistema massa-mola, a seta preta indica o movimento da base devido a força e os gráficos mostram a relação entre a amplitude de oscilação da massa (colorido) e a força aplicada (preto).



Figura 37: Gráfico que correlaciona as forças quantificadas através das análises das imagens de microscopia com as variações da altura do pico de ressonância (Δi_{rms}).

Quando $f_1 < f_2$ tem-se que o sistema massa-mola oscila na mesma freqüência da força aplicada mas fora de fase com relação a força aplicada. Na situação em que $f_1 \approx f_2$ o sistema entra em ressonância e a amplitude de oscilação aumenta. E para $f_1 > f_2$ tem que ambos oscilam com a mesma freqüência e em fase.

Traçando o análogo com o experimento tem-se que o nanofio é representado pelo sistema massa-mola, e que o tuning fork é representado pela base que força o oscilador. O diapasão possui dimensões muito maiores do que o nanofio, sendo o primeiro da ordem de mm enquanto o último é da ordem de μm . Daí tem-se o TF como a base que força o oscilador. Como observado anteriormente $f_{NW} > f_{TF}$, o que equivale ao último caso tratado na figura. Daí explica-se porque não há variações nas freqüências de ressonância do sistema TF+NW.

O comportamento apresentado por i_{rms} , em que ocorre um aumento do seu valor conforme a força aplicada é maior não é de fácil modelagem. Não foram encontrados estudos ainda que discutem o fenômeno observado. Isso se deve ao fato dos sensores de força baseados nos TF não serem aplicados em medidas de contato.

Uma possibilidade para estudar esse comportamento é com a implementação de um circuito de controle da altura do pico (*feedback loop*). Com a implementação desse circuito o sistema de aquisição dos dados passa a ser em *loop* fechado e com isso diminui-se os graus de liberdade do experimento. Pode-se com isso verificar se ocorreriam mudanças em f_0 ou em Q conforme a força aplicada fosse variada.



Figura 38: Esquema de um oscilador harmônico forçado. São mostradas as amplitudes de oscilação do oscilador (setas coloridas) e da base onde ele está acoplado (seta preta). Tem-se ao lado a relação entre a força aplicada e a amplitude de oscilação do sistema.

Para esse tipo de análise é necessário então a aquisição das curvas de ressonância completas. Esse processo se tornaria mais longo que o atual. A incorporação de um *spectrum analyzer* ao sistema de medição contornaria esse aumento do tempo de aquisição das curvas, além de permitir que as características importantes das curvas sejam determinadas de forma mais precisa. Essas inovações no tipo de controle podem fornecer informações valiosas para novas formas de se quantificar as forças.

Seguindo agora para a quantificação da força, há algumas considerações a serem feitas. Uma vez tratado o processo de quantificação, será abordado agora o gráfico mostrado que resume todos os resultados do trabalho. A fim de se obter uma relação entre a força e a variação da altura do pico $(F(\Delta i_{rms}))$, foram ajustados ao pontos diferentes funções.

Apenas as funções mais simples foram consideradas, ajuste linear, quadrático e de raiz quadrada. Desse conjunto a que apresentou melhor adequação aos dados (χ^2_{red} mais próximo de 1) foi a raiz, com um valor de 0.63. As funções lineares e quadráticas forneceram valores de χ^2_{red} iguais a 0.42 e 0.49 respectivamente. O ajuste da raiz pode ser visto na figura 39. Estabeleceu-se com isso a seguinte relação:

$$F = \alpha \sqrt{\Delta i_{rms}},\tag{5.12}$$

onde $\alpha = (0.17 \pm 0.02) N / \sqrt{A}$.



Figura 39: Gráfico que correlaciona as forças quantificadas através das análises das imagens de microscopia com as variações da altura do pico de ressonância (Δi_{rms}). Também no gráfico aparece o ajuste de uma raiz quadrada aos pontos.

Com ela tem-se que o erro mínimo associado às medidas de força é igual a $0.5\mu N$. Para que uma maior sensibilidade seja adquirida é necessário então melhorar a resolução das medidas de i_{rms} . Isso porque o interesse em desenvolver o sensor está em poder determinar as forças de modo independente das imagens, medindo-se a corrente no caso.

Considerando-se ainda o gráfico, há uma questão relevante a ser discutida, que é o porquê se optou por calibrar o sensor de força utilizando um NW a não um *cantilever* de AFM. Isso foi feito porque o principal objetivo do estudo era a quantificação das forças envolvidas em experimentos com nanofios. A realização desse tipo de experimento já era bem estabelecida no grupo e por isso optou-se por aplicar o sensor diretamente nessas nano-estruturas.

A melhor adequação dos dados á raiz quadrada é interessante no sentido de que há modelos teóricos que relacionam a amplitude de oscilação dos braços do diapasão com a raiz quadrada da corrente i_{rms} [56]. Considerando a lei de Hooke tem-se então que $\Delta F = k\Delta x$

e que $x \to \sqrt{i_{rms}}$. No entanto são necessários mais estudos para que se possa afirmar $\Delta x \to \sqrt{\Delta i_{rms}}$, e com isso aplicar essa lei. As razões que impedem essa afirmação são as seguintes:

- Esse modelo foi feito para oscilações livres do TF, ou seja, para operações no modo não-contato. Nele não são levados em conta efeitos de acoplamento e de dissipações que surgem no modo de contato.
- 2. O modelo também não trata da presença das pontas de prova, que causam assimetrias que alteram as curvas de ressonância.

A proximidade que esse ajuste cria com as amplitudes de oscilação dos braços do diapasão pode ser uma primeira abordagem a ser considerada. Para maiores esclarecimentos será necessário um número maior de experimentos e com medidas mais finas, tanto das imagens quanto das curvas. Isso forneceria informações valiosas que poderiam elucidar a questão.

O formato da ponta também pode ser otimizado a fim de melhorar o desempenho do sensor. Com pontas mais finas e mais longas pode-se aplicar a força de modo mais bem determinado, aumentando dessa forma o controle sobre o experimento. Essa característica é crucial para o sucesso das manipulações de nano-objetos, e com ela pode-se aplicar o sensor em outras amostras.

Uma consideração final, no capítulo de metodologia foram tratados algumas técnicas que permitem a quantificação da força. Resumidamente mostrou-se que esses métodos obtinham forças que variavam no intervalo de $nN - \mu N$. Tem-se então que o sensor desenvolvido aqui está dentro desse *range* e além disso ele fornece uma nova abordagem para o problema de quantificação de forças em nano-sistemas.

6 Perspectivas

Durante a apresentação dos resultados e também com a discussão dos mesmos foram evidenciadas algumas limitações do experimento proposto e realizado nesse projeto. Juntamente com elas encontram-se algumas sugestões de melhorias e novas considerações a serem feitas a fim de melhorar todos os aspectos do experimento. As principais preocupações focaram-se no sistema de medidas e no tratamento dos dados. Tendo isso em vista, tem-se que as principais perspectivas são:

- Aprimorar o formato das pontas de prova, para que com isso pontas mais finas e mais longas possam ser produzidas. Isso facilitará a execução dos experimentos *in situ*.
- Implementar um novo sistema de aquisição das curvas de ressonância que permitirá que elas sejam obtidas em bem menos tempo. Para tal será adquirido um *spectrum analyzer*. Pretende-se com isso também melhorar a qualidade na determinação dos parâmetros das curvas (altura, posição, largura do pico de ressonância). Um melhor estudo sobre esse último parâmetro deverá ser realizado por ele estar ligado ao fator de qualidade do diapasão, que por sua vez está relacionado com a sensibilidade do mesmo. Essas informações serão fundamentais para que seja feito um tratamento mais refinado dos dados.
- Uma outra opção de alteração do sistema de medidas é a implementação de um controle da altura do pico de ressonância. Isso pode ser feito inserindo um circuito de *feedback*.
- Medir novas nano-estruturas a fim de expandir as aplicações do sensor de TF desenvolvido. Isso permitirá que novos conhecimentos sejam produzidos na área de caracterização mecânica de nano-objetos. Experimentos desse tipo e com aplicações do TF são de alto impacto científico e extremamente recentes, como pode se visto nas referências.

Uma mudança da concepção do sensor de força para que novas aplicações sejam feitas se torna mais simples agora que conhecimentos básicos já foram adquiridos com a execução desse projeto. A principal possibilidade seria o *Q-plus sensor* na implementação de um AFM. Resultados extraordinários foram apresentados recentemente [49, 57]. O AFM seria adaptado em uma montagem de UHV-STM que está sendo desenvolvida no grupo de pesquisa. Essa implementação consistirá então na montagem de um UHV-AFM/STM, tratando-se de um equipamento extremamente sofisticado e de uma ferramenta muito poderosa.

Os três primeiros itens estão relacionados com a melhora da performance do sensor, enquanto que as duas últimas são de aplicações futuras. Procurou-se aqui estabelecer perspectivas que fosse cabíveis de serem realizadas dentro do grupo de pesquisa no qual o projeto foi realizado. A relevância científica do projeto fica clara uma vez que o tema englobado por ele é de fronteira e extremamente atual.

7 Conclusões

Nesse trabalho realizou-se toda a instrumentação e a implementação de um sensor de forças baseado em diapasões de quartzo. Foram tratadas todas as questões referentes ao desenvolvimento do mesmo, como *design* do sensor, fabricação de pontas de prova, sistema de controle, testes *in situ* de manipulação de nano-estruturas, modelagem teórica e possíveis aperfeiçoamentos no *setup* experimental.

As primeiras medidas de deformação de nanofios de InP foram realizadas e quantificaramse as forças empregadas durante os experimentos. Resultados da ordem de μN foram obtidos. O sensor apresentou uma sensibilidade de $0.5\mu N$.

As curvas de ressonância do diapasão foram adquiridas simultaneamente aos experimentos de manipulação e variações sutis, ainda assim significativas, foram observadas. Entre a altura, a largura e a posição do pico de ressonância, apenas o primeiro parâmetro apresentou mudanças consideráveis conforme os fios eram manipulados. Observou-se que conforme os fios eram mais deformados a altura do pico aumentava. Criou-se então um gráfico que relaciona os valores das forças com essas variações da altura do pico.

O comportamento das curvas com relação a inalteração da freqüência de ressonância ao ocorrer o acoplamento da ponta de prova com o nanofio foi devidamente considerado. Contudo, os efeitos apresentados pela altura do pico são de difícil modelagem sendo necessários então a realização de mais experimentos.

A fim de se obter um curva de calibração para o sensor foram realizados alguns ajustes aos pontos. O melhor resultado foi o ajuste de uma raiz quadrada que forneceu o valor de χ^2 igual a 0.63. Estabeleceu-se assim a seguinte relação: $F = \alpha \sqrt{\Delta i_{rms}}$, com $\alpha = (0.17 \pm 0.02) N/\sqrt{A}$. O melhor ajuste da raiz quadrada aos dados sugere que possa haver uma relação com a amplitude de oscilação dos braços do *tuning fork*.
Tanto os valores de χ^2_{red} , quanto da sensibilidade são conseqüências diretas dos erros associados às medidas. Para a minimização dos erros a montagem experimental sofrerá alterações permitindo com isso a aquisição dos sinais do TF com melhor resolução. Uma vez refinado os resultados obtidos, o sensor será empregado em outros nano-objetos. Uma outra aplicação possível é a implementação de um microscópio de força atômica de ultra-alto vácuo em conjunto com um microscópio de tunelamento também de ultra-vácuo que está sendo desenvolvido no grupo. O AFM teria um sensor baseado nos diapasões de quartzo.

Tem-se dessa forma que com os conhecimentos adquiridos na realização desse projeto, novas oportunidades de atividades de pesquisa se tornaram possíveis. Como todos os aspectos do desenvolvimento do sensor tiveram de ser abordados, tem-se que esse trabalho proporcionou uma formação sólida e completa ao aluno. A experiência adquirida é de fundamental importância para que resultados de impacto sejam produzidos em uma próxima etapa.

O *tuning fork* pode ser modelado como um circuito RLC com uma capacitância em paralelo (figura 40).



Figura 40: Circuito equivalente do TF, composto por um resistor (R_1) , um indutor (L_1) , um capacitor (C_1) ligados em série e um capacitor parasita (C_0) em paralelo.

A admintância dele é dada por:

$$\frac{1}{Z} = Y(i\omega) = \frac{1}{R_1 + i\omega - \frac{i}{\omega C_1}} + \frac{1}{\frac{-i}{\omega C_0}}$$

$$Y(i\omega) = \frac{i\omega C_0(-\omega^2 + \frac{i\omega R_1}{L_1} + \frac{1}{L_1 C_T})}{-\omega^2 + \frac{i\omega R_1}{L_1} + \frac{1}{L_1 C_0}},$$
(8.1)

onde

$$C_T = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0}$$

Tomando a parte real da admitância tem-se:

$$Re\{Y(i\omega)\} = \frac{\omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2} \frac{1}{R_1}}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \frac{\omega_0^2}{Q^2}},$$
(8.2)

onde

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

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

O valor de C_1 pode ser obtido uma vez que se tem o valor de ω_0 e de L_1 , já o de C_0 pode é determinado a partir da parte imaginária da admitância, que é dada por:

$$Im\{Y(i\omega)\} = \frac{\left(\frac{1}{L_1C_1} - \omega^2\right)\left(\frac{\omega C_0}{L_1C_T} - \omega^3 C_0\right) + \frac{\omega R_1}{L_1}\left(\frac{\omega^2 R_1 C_0}{L_1}\right)}{\left(\frac{1}{L_1C_1} - \omega^2\right)^2 + \omega^2 \frac{R_1^2}{L_1^2}}.$$
(8.3)

Definindo

$$\omega_T = \sqrt{\frac{1}{L_1 C_T}}$$

obtém-se:

$$Im\{Y(i\omega)\} = \frac{\omega C_0\{\omega^4 - \omega^2[\omega_T^2 + \omega_0^2(1 - \frac{1}{Q^2}) + \omega_T^2\omega_0^2\}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\frac{\omega_0^2}{Q^2}}.$$
(8.4)

Considerando Q >> 1, condição normalmente satisfeita pelos TF ($Q \approx 10^3 - 10^4$), pode-se simplificar a expressão acima, e a equação 8.4 pode ser reescrita como:

$$Im\{Y(i\omega)\} = \frac{\omega C_0(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)}.$$
(8.5)

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

60

9 Apêndice B - Produção de Pontas de Prova

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

Os processos de corrosão e polimento são fenomenologicamente distintos. Na corrosão ocorre geralmente a remoção de material de forma seletiva, isto é, existem diferentes taxas para lugares sob diferentes parâmetros como orientação cristalográfica, composição e microestrutura [58]. Essa parte resulta em uma superfície áspera com uma topografia determinada. O polimento tende a ser insensível a tais fatores, removendo o material mais rapidamente, criando superfícies mais lisas. Os parâmetros importantes nesse processo são os eletrólitos utilizados, a concentração da solução, tipo de voltagem, magnitude da voltagem, contraeletrodo e o método de lavagem.

Para a fabricação das pontas de prova utilizou-se um fio de tunstênio de 99,95% de pureza, de 0.25 mm de diâmetro e anéis de aço inox como ânodo e cátodo. A solução usada foi solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) com concetração de 3M. A voltagem aplicada entre os eletrodos foi de 3.88V DC.

O processo químico pode ser descrito de acordo com a seguinte equação [59]:

Cátodo: 6 H_2O + 6 $e^- \rightarrow 3 H_2(g)$ + 6 OH^-

Ânodo: W(s) + 8
$$OH^- \rightarrow WO_4^{2-} + 4 H_2O + 6 e^-$$

Global: W(s) + 2 OH- $\rightarrow WO_4^{2-} + 3 H_2$

A corrosão ocorre na interface entre o ar e a solução quando uma voltagem positiva é aplicada ao fio (ânodo). Da reação que acontece no ânodo vê-se que o tungstênio é convertido em ânions de tungstato (WO_4^{2-}) , enquanto que no cátodo a redução da água é a responsável pela liberação de gás hidrogênio e de hidroxilas (OH^-) . O mecanismo de reação é, na realidade, muito mais complexo que o indicado pelas equações, oxidações do tungstênio a óxidos intermediários seguidos de dissoluções não-eletroquímicas dos óxidos são necessários para a formação do ânion tungstato, que apresenta maior estabilidade em meio básico [59].

A tensão superficial da solução aquosa causa a formação de um menisco em torno do fio, como mostrado na figura 41. O formato da ponta está primeiramente ligado ao formato do menisco, que determina a razão de aspecto dela. A taxa de corrosão no topo do menisco é menor do que no final por causa do gradiente de concentração originado da difusão dos íons OH^- para o ânodo. A parte do fio abaixo do menisco não sofre grandes corrosões, uma vez que os íons de tungstato, por serem mais densos, depositam-se nas regiões mais baixas formando um escudo que protege o fio. Essa barreira cria uma diferença entre as massas do topo do menisco e da região abaixo dele. A força gravitacional puxa então o fio inteiro para baixo, estrangulando a parte superior, onde se encontra o menisco, até que o fio se rompa. Isso está ilustrado também na figura 41.



Figura 41: Esquema do processo de corrosão por solução eletrolítica para a produção de pontas de prova. É representado no esquema o aumento da taxa de corrosão no menisco que é formado ao introduzir o fio na solução eletrolítica.

Isso descreve resumidamente o processo químico e físico envolvido na fabricação das pontas de prova. Para a confecção do sensor foi desenvolvido um dispositivo que permite a colagem do fio nos braços do TF e a posterior corrosão que dará origem à ponta. Sua montagem é bem simples, consistindo em um apoio para o TF que está afixado em um conjunto de parafusos micrométricos que permitem a movimentação em três eixos perpendiculares entre sí, uma agulha que serve de guia para o fio e dois anéis de aço inox para a corrosão do fio [60].

Inicialmente coloca-se um pedaço do fio na agulha. Esse pedaço de fio contém uma quantidade bem pequena de epóxi não-condutora. Aproxima-se então o *tuning fork* até que o seu braço encoste no fio, espera-se a epóxi secar e com isso tem-se o fio preso no TF. Depois de fixado o fio, cria-se uma bolha de solução eletrolítica em cada um dos anéis e aplica-se uma diferença de potencial entre eles. O fio é utilizado para fechar o circuito atravessando as duas bolhas, sendo assim corroído. A diferença de potencial é aplicada de forma que a parte corroída fique no anel superior, próximo ao TF.

E importante garantir que não haja contato do TF com a solução, evitando dessa forma que hajam alterações no processo químico de corrosão. Além disso é necessário que o fio esteja o mais centralizado possível dentro do anel a fim de eliminar forças laterais decorrentes da tensão superficial. Essas forças causam o rompimento prematuro do fio, tornando a ponta de prova inadequada para os experimentos de manipulação. Um esquema e uma foto do dispositivo são fornecido na figura 42 a seguir.



Figura 42: Esquema do dispositovo desenvolvido para colagem do fio de tungstênio nos braços do TF e para corrosão (esquerda). No esquema pode-se ver o circuito formado pelos dois anéis, pela bolha de solução eletrolítica e pelo fio. Á direita é mostrada uma foto do dispositivo desenvolvido.

Utilizando o dispositivo desenvolvido especificamente para colá-las e corroê-las, foram obtidos ótimos resultados. Pontas com menos de 100nm na extremidade e com razão de aspecto adequada para os experimentos *in situ* de manipulação foram fabricadas. Na figura 43 abaixo tem-se um exemplo de um TF balanceado com duas pontas de prova e o detalhe

do ápice de uma delas.



Figura 43: Foto de um TF balanceado com duas pontas de prova, uma em cada braço (a) e o detalhe da extremidade de uma das pontas que possui menos de 100nm de tamanho (b).

Referências

- F. Banhart and P. M. Ajayan. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, 382(6590):433–435, August 1996.
- [2] Hideaki Ohnishi, Yukihito Kondo, and Kunio Takayanagi. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature*, 395(6704):780–783, October 1998.
- [3] Denise Nakabayashi, Paulo C. Silva, Juan C. González, Varlei Rodrigues, and Daniel Ugarte. Low-cost nanomanipulator for in situ experiments in a sem. *Microscopy* and *Microanalysis*, 12(04):311–316, 2006.
- [4] D. Nakabayashi, P.C. Silva, and D. Ugarte. Inexpensive two-tip nanomanipulator for a sem. Applied Surface Science, 254(1):405 – 411, 2007. Proceedings of the 13th International Conference on Solid Films and Surfaces - ICSFS 13.
- [5] Ijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [6] D. Nakabayashi, A. L. D. Moreau, V. R. Coluci, D. S. Galvão, M. A. Cotta, and D. Ugarte. Carbon nanotubes as reinforcement elements of composite nanotools. *Nano Letters*, 8(3):842–847, 2008.
- [7] Philippe Poncharal, Z. L. Wang, Daniel Ugarte, and Walt A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, 283(5407):1513–1516, 1999.
- [8] Min-Feng Yu, Tomasz Kowalewski, and Rodney S. Ruoff. Investigation of the radial deformability of individual carbon nanotubes under controlled indentation force. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1456–1459, 2000.
- [9] Dmitri Golberg, Pedro M. F. J. Costa, Oleg Lourie, Masanori Mitome, Xuedong Bai, Keiji Kurashima, Chunyi Zhi, Chengchun Tang, and Yoshio Bando. Direct force measurements and kinking under elastic deformation of individual multiwalled boron nitride nanotubes. *Nano Letters*, 7(7):2146–2151, July 2007.
- [10] Gilgueng Hwang, Hideki Hashimoto, Dominik J. Bell, Lixin Dong, Bradley J. Nelson, and Silke Schön. Piezoresistive ingaas/gaas nanosprings with metal connectors. *Nano Letters*, 9(2):554–561, February 2009.
- [11] Seung Yoon Ryu, Jianliang Xiao, Won Il Park, Kwang Soo Son, Yonggang Y. Huang, Ungyu Paik, and John A. Rogers. Lateral buckling mechanics in silicon nanowires on elastomeric substrates. *Nano Letters*, 9(9):3214–3219, September 2009.

- [12] Schuck J. Hesseman D. Kindlemann P. J. Hespanha J. Morse A. S. Karrai K. Tiemann I. Manus S. Grober R. D., Acimovic J. Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks. *Rev. Sci. Instrum.*, 71:2776–2780, 2000.
- [13] A. Wetzel, A. Socoliuc, E. Meyer, R. Bennewitz, E. Gnecco, and C. Gerber. A versatile instrument for in situ combination of scanning probe microscopy and time-of-flight mass spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, 76(10):103701, 2005.
- [14] Anatoliy A. Kosterev, Frank K. Tittel, Dmitry V. Serebryakov, Alexander L. Malinovsky, and Igor V. Morozov. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing. *Review of Scientific Instruments*, 76(4):043105, 2005.
- [15] Agraït N. Rubio-Bollinger G., Joyez P. Metallic adhesion in atomic-size junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 93:116803, 2004.
- [16] Ludwig Reimer. Scanning Electron Microscopy. Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [17] Ugarte D. Nakabayashi D. Nanomanipulação e caracterização de nano-objetos individuais por experimento in-situ de microscopia eletrônica. PhD thesis, IFGW – Instituto de Física 'Gleb Wataghin' – UNICAMP, 2007.
- [18] EMCO High voltage power supply manufacturer. Q series ultra-miniature dc to hv dc converters. Technical report, Forest Products Road, Sutter Creek CA 95685.
- [19] Arepalli S. Ruoff R. S. Yu M-F, Files B. S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett*, 84:5552–5555, 2000.
- [20] Qin Q. Fung W. Y. Lu W. Zhu Y., Xu F. Mechanical properties of vapor-liquid-solid synthesized silicon nanowires. *Nano Letters*, 9(11):3934–3939, November 2009.
- [21] Dikin D. A. Ding W. Ruoff R. S. Pan L. Nakayama Y. Chen X., Zhang S. Mechanics of a carbon nanocoil. *Nano Letters*, 3(9):1299–1304, September 2003.
- [22] Ding W M\u00e4dler L. Ruoff R. S. Friedlander S. K. Rong W. Mechanical properties of nanoparticle chain aggregates by combined afm and sem: Isolated aggregates and networks. *Nano Letters*, 6(12):2646–2655, December 2006.
- [23] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. Rev. Mod. Phys., 75:949–983, 2003.
- [24] Hans-Jürgen Butt, Brunero Cappella, and Michael Kappl. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. Surface Science Reports, 59(1-6):1 – 152, 2005.
- [25] Manhee Lee, Junghoon Jahng, Kyungho Kim, and Wonho Jhe. Quantitative atomic force measurement with a quartz tuning fork. *Applied Physics Letters*, 91(2):023117, 2007.
- [26] Ricardo García and Rubén Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. Surface Science Reports, 47(6-8):197 – 301, 2002.

- [27] U. Durig. Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy. *Applied Physics Letters*, 76(9):1203–1205, 2000.
- [28] T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2):668–673, 1991.
- [29] John E. Sader and Suzanne P. Jarvis. Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 84(10):1801–1803, 2004.
- [30] Jarvis S. P. Sader, J. E. Coupling of conservative and dissipative forces in frequencymodulation atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 74:195424, 2006.
- [31] L. Pham Van, V. Kyrylyuk, F. Thoyer, and J. Cousty. A stabler non contact atomic force microscopy imaging using a tuning fork for air and liquid environments: The zero phase mode atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 104(7):074303, 2008.
- [32] Franz J. Giessibl. High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork. Applied Physics Letters, 73(26):3956–3958, 1998.
- [33] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, and K. Ensslin. A low-temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields. *Review of Scientific Instruments*, 70(6):2765–2768, 1999.
- [34] Hal Edwards, Larry Taylor, Walter Duncan, and Allan J. Melmed. Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor. *Journal of Applied Physics*, 82(3):980–984, 1997.
- [35] Walid A. Atia and Christopher C. Davis. A phase-locked shear-force microscope for distance regulation in near-field optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 70(4):405– 407, 1997.
- [36] Untiedt C. Babaei Gavan K. Oosterkamp T. H. van Ruitenbeek J. M. Valkering A. M. C., Mares A. I. A force sensor for atomic point contacts. *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 2005.
- [37] M. Todorovic and S. Schultz. Miniature high-sensitivity quartz tuning fork alternating gradient magnetometry. Applied Physics Letters, 73(24):3595–3597, 1998.
- [38] Thomas D. Rossing, Daniel A. Russell, and David E. Brown. On the acoustics of tuning forks. American Journal of Physics, 60(7):620–626, 1992.
- [39] Van Dyke K. S. The piezo-electric resonator and its equivalent network. Proceedings of the Institute of Radio Engineers, 16:742–764, 1928.
- [40] Carry É. Friedt J. M. Introduction to the quartz tuning fork. Am. J. Phys., 75 (5):415–422, 2007.

- [41] Yexian Qin and R. Reifenberger. Calibrating a tuning fork for use as a scanning probe microscope force sensor. *Review of Scientific Instruments*, 78(6):063704, 2007.
- [42] Paul J. Petersan and Steven M. Anlage. Measurement of resonant frequency and quality factor of microwave resonators: Comparison of methods. *Journal of Applied Physics*, 84(6):3392–3402, 1998.
- [43] Sang-Hun Song. Electrical characterization of a tuning fork crystal oscillator using dualphase lock-in technique. *Review of Scientific Instruments*, 80(3):034703, 2009.
- [44] Franz J. Giessibl. Atomic resolution on si(111)-(7 x 7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. Applied Physics Letters, 76(11):1470-1472, 2000.
- [45] D. V. Serebryakov, A. P. Cherkun, B. A. Loginov, and V. S. Letokhov. Tuning-forkbased fast highly sensitive surface-contact sensor for atomic force microscopy/near-field scanning optical microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 73(4):1795–1802, 2002.
- [46] Khaled Karrai and Robert D. Grober. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. Applied Physics Letters, 66(14):1842–1844, 1995.
- [47] G. Zeltzer, J. C. Randel, A. K. Gupta, R. Bashir, S.-H. Song, and H. C. Manoharan. Scanning optical homodyne detection of high-frequency picoscale resonances in cantilever and tuning fork sensors. *Applied Physics Letters*, 91(17):173124, 2007.
- [48] Barwich V. Ghatkesar M. K. Bredekamp A. H. Gerber C. Hegner M. Lang H. P. Braun, T. Micromechanical mass sensors for biomolecular detection in a physiological environment. *Phys. Rev. E*, 72:031907, 2005.
- [49] Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth, and Gerhard Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, 325(5944):1110– 1114, 2009.
- [50] Boon Ping Ng, Ying Zhang, Shaw Wei Kok, and Yeng Chai Soh. Improve performance of scanning probe microscopy by balancing tuning fork prongs. *Ultramicroscopy*, 109(4):291 – 295, 2009.
- [51] Jang-Hoon Yoo, Jae-Hoon Lee, Sang-Youp Yim, Seung-Han Park, Myong-Do Ro, Joo-Ho Kim, In-Sik Park, and Kyuman Cho. Enhancement of shear-force sensitivity using asymmetric response of tuning forks for near-field scanning optical microscopy. *Opt. Express*, 12(19):4467–4475, 2004.
- [52] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. Applied Physics Letters, 4(5):89–90, 1964.
- [53] Sands M. Feynman R. P., Leighton R. B. The Feynman lectures on physics the definitive edition Vol. II. Pearson Addison Wesley, 1964.

- [54] C. E. Murdock H. E., M. E. Strength of materials First edition. New York: John Wiley & Sons; London; Chapman & Hall, Limited, 1911.
- [55] Gopal M. Shen L. Akkipeddi R. Cho J. T., Quan C. Nanoindentation techniques in the measurement of mechanical properties of inp-based free-standing mems structures. J. Micromech. Microeng., 18:025015, 2008.
- [56] Jinquan Liu, Andrea Callegari, Martin Stark, and Majed Chergui. A simple and accurate method for calibrating the oscillation amplitude of tuning-fork based afm sensors. Ultramicroscopy, 109(1):81 – 84, 2008.
- [57] Leo Gross, Fabian Mohn, Peter Liljeroth, Jascha Repp, Franz J. Giessibl, and Gerhard Meyer. Measuring the charge state of an adatom with noncontact atomic force microscopy. *Science*, 324(5933):1428–1431, 2009.
- [58] Melmed Allan J. The art and science and other aspects of making sharp tips. J. Vac. Sci. Technol. B, 9:601–608, 1991.
- [59] J. P. Ibe, Jr. P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(4):3570–3575, 1990.
- [60] M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, L. Cramer, H.-P. Rust, H.-J. Freund, T. P. Pearl, and P. S. Weiss. A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors. *Review* of Scientific Instruments, 74(2):1027–1030, 2003.