

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

MESTRADO EM FÍSICA PARA O ENSINO

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri



MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA
(Observação de Amostras de Mármore)

Mestrando: João Carlos Chicharo Lopes

Orientadores:

Prof. Manuel Pereira dos Santos (U. Évora e CeFITec/FCT-UNL)

Prof. Manuel Maneira (FCT-UNL)

Junho/2005

Título

Microscopia de Força Atómica (Observação de Amostras de Mármore)

Autor

João Carlos Chícharo Lopes (N.º 90002189)

Orientadores

Prof. Manuel Pereira dos Santos (U. Évora e CeFITec/FCT-UNL)

Prof. Manuel Maneira (FCT/UNL)



155-059

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri.

*... in the great future - we can
arrange the atoms the way we
want...*

Richard P. Feynman

ÍNDICE

Resumo/Abstract	5
Introdução	8
1 Mecânica Quântica: alguns tópicos para o Ensino Secundário	11
1.1 Da mecânica de Newton até à Mecânica Quântica	11
1.2 O Princípio da Incerteza	15
1.3 As ondas de matéria de De Broglie	16
1.4 O efeito de túnel	17
2 Microscopias	22
2.1 Introdução	22
2.2 Do microscópio óptico até ao microscópio electrónico	22
2.2.1 O microscópio óptico	22
2.2.2 O microscópio electrónico	24
2.3 As Microscopias de Varrimento por Sonda	25
2.3.1 O Microscópio de Efeito de Túnel	27
2.3.2 Outros microscópios de varrimento por sonda	29
3 Microscopia de Força Atómica	31
3.1. Introdução	31
3.2. Princípio de funcionamento do microscópio de força atómica	32
3.3. Modos de funcionamento do microscópio de força atómica	35
3.3.1 O modo de contacto	35
3.3.2 O modo de não-contacto	38
3.3.3 O modo de contacto intermitente	40
3.3.4 O modo de forças laterais	41
3.5 Curvas <i>Força vs. distância</i>	42
4 Os elementos fundamentais do microscópio de força atómica	45
4.1 Introdução	45
4.2 A sonda	45
4.2.1 Relação entre a ponta de prova e a resolução	47

4.3	O scanner	48
	4.3.1 Relação entre o scanner e a resolução	49
4.4	O sistema óptico de detecção	50
4.5	Descrição do AFM do CeFITec	52
5	Processamento e análise de imagens AFM	56
5.1	Introdução	56
5.2	Processamento	56
	5.2.1 Subtração de inclinação constante	57
5.3	Análise	58
	5.3.1 Perfil de uma linha	59
	5.3.2 Rugosidade da superfície	60
	5.3.3 Análise de grão	61
6	Observação mediante AFM da superfície de amostras de mármore após tratamento térmico	63
6.1	Resumo	63
6.2	Introdução	64
6.3	Materiais e métodos	64
6.4	Resultados	65
6.5	Conclusão	69
	Conclusão Geral	71
	Anexos	73
	Anexo I – Escalas características de alguns objectos	74
	Anexo II – Unidades de medida de energia	75
	Anexo III – Movimento oscilatório e ondas	77
	Anexo IV – A equação de Schrödinger	82
	Anexo V – “<u>Surface observation by AFM of marble samples after thermal treatment</u>”: Poster apresentado em 18/05/2005 ao “The Worldwide Congress on Materials and Manufacturing Engineering and Technology COMMENT’2005”	84
	Referências bibliográficas	86

RESUMO

Uma breve descrição de alguns aspectos da Mecânica Quântica e de um fenómeno em particular – Efeito de Túnel – permite-nos entrar no campo das microscopias de varrimento por sonda, onde se destacam dois aparelhos: o Microscópio de Efeito de Túnel (STM) e o Microscópio de Força Atómica (AFM).

O STM, consiste essencialmente numa ponta de prova metálica que efectua um varrimento sobre a superfície a ser investigada. A corrente de túnel que circula entre a superfície e a ponta é muito sensível à distância que as separa. Essa extrema dependência é a base do STM.

O AFM baseia-se na detecção de forças de pequeníssima intensidade entre a ponta de prova e a superfície da amostra e apresenta como grande vantagem sobre o STM, a possibilidade de utilização sobre uma maior diversidade de amostras.

Neste trabalho utilizámos um AFM na observação de amostras de mármore, de origens totalmente distintas, após terem sido submetidas a tratamento térmico.

Palavras-Chave: Efeito túnel, microscópio de efeito túnel, microscópio de força atómica, mármore, tratamento térmico.

ABSTRACT

Atomic Force Microscopy – Marble Samples Observation

A quick description of some aspects of Quantum Mechanics and of a quantum phenomenon in particular – tunnel effect – we go through the Scanning Probe Microscopy. In this field there are two exponents: Scanning Tunneling Microscope (STM) and Atomic Force Microscope (AFM).

The STM consists essentially in scanning a metal tip over the surface to be investigated. The tunnel current which circulates between the sample to a tip is a sensitive function of the distance sample-tip. This strong dependence is the basis of the STM.

The atomic force microscope is based in the detection of small intensity forces between the tip and the sample surface. The atomic force microscope shows a great advantage on the STM, the possibility of being used over a greatest variety of samples.

In this work, we used an AFM to study marble samples, from two completely different origins, after thermal treatment.

Key-words: Tunnel effect, scanning tunneling microscope, atomic force microscope, marble, thermal treatment.

AGRADECIMENTOS

A realização de um trabalho desta natureza, mesmo tendo um carácter individual, não pode deixar de contar com diversos contributos. No fundo, para além da pesquisa desenvolvida individualmente, são todas as conversas e discussões sobre os temas desenvolvidos, assim como todas as ajudas nos mais pequenos pormenores, que tornam possível o produto final apresentado. Assim, quero expressar os mais sinceros agradecimentos:

- ao Prof. Dr. Manuel Pereira dos Santos, pela sugestão do tema, por ter aceite prontamente o papel de orientador, pela constante disponibilidade e acessibilidade e por todo o processo de orientação;
- ao Prof. Dr. Manuel Maneira, por ter aceite o papel de orientador, pela amabilidade com que me recebeu e integrou no laboratório de Engenharia Física do CeFITec e por todo o processo de orientação;
- ao Eng. Yuri Nunes pela amabilidade, pela enorme paciência e tempo gasto na operação do microscópio e na preparação das amostras, e pela constante disponibilidade no envio de informação e dados importantes para esta dissertação;
- à Direcção do CEVALOR;
- à Eng. Sandra Lopes (anterior Técnica Principal do Departamento Técnico do CEVALOR) pela forma amável como me recebeu, pela sugestão do problema a estudar e pelo processo de preparação das amostras;
- à Eng. Paula Rebola (actual Técnica Principal do Departamento Técnico do CEVALOR) pela forma simpática como pegou no projecto após a saída da Eng. Sandra, pela constante disponibilidade e pelo desenvolvimento do processo de preparação de amostras;
- ao Sr. Pinguicha, responsável pela serração do CEVALOR, pela sua participação no processo de preparação das amostras;
- à minha colega Corália Piedade, Professora de Inglês, pela constante disponibilidade e simpatia sempre que me surgiram dúvidas de inglês.

INTRODUÇÃO GERAL

Esta dissertação constitui a segunda etapa da frequência do Mestrado em Física para o Ensino (1ª Edição), ministrado pela Universidade de Évora.

Motivação

Na altura de escolher um tema para a dissertação no Mestrado em Física para o Ensino, surgiram no horizonte três possíveis áreas de trabalho, correspondentes aos três pilares fundamentais em que assentou a parte curricular do curso: Física, História e Filosofia da Ciência, Didáctica da Física.

Após alguma reflexão a opção recaiu sobre a realização de um trabalho em Física. De preferência um tema contemporâneo e experimental. Todavia, estou plenamente convencido que em qualquer uma das outras áreas teriam surgido temas interessantes e úteis, para um professor que lecciona *Física e Química* nos ensinos básico e secundário. Mas, por um lado, julgo que nos muitos anos de carreira docente que tenho pela frente, terei muitas oportunidades para realizar trabalho naquelas duas áreas. Basta que haja motivação, uma vez que os temas para investigar são e continuarão a ser muitos; os recursos materiais e humanos, principalmente os materiais, ser-me-ão sempre mais acessíveis do que os necessários numa investigação em física experimental. Por outro lado, imperou o desejo de, pelo menos uma vez na vida, poder participar num projecto de investigação experimental. Desse ponto de vista a frequência de um mestrado constitui uma oportunidade rara para levar a cabo tal intenção. O mestrado abre portas que de outra forma seriam difíceis de abrir. Finalmente, julgo que para um professor de física, deve ser igualmente interessante e útil, saber sempre um pouco mais de física, e que a participação num projecto desta natureza trará importantes contributos para o seu desenvolvimento profissional. Portanto, por esta via, ainda que de forma indirecta, e como não podia deixar de ser, serão os seus alunos os maiores beneficiários da sua formação.

Mas, uma vez que este trabalho é parte integrante de um mestrado dirigido para o ensino, o produto final não está desprovido de preocupações de carácter pedagógico, didáctico e histórico. No entanto, essas preocupações não se manifestam através de fundamentações teóricas ou tentativas de enquadramento paradigmático. O principal objectivo centrou-se na tentativa de construir um texto que pudesse ser lido e compreendido, no todo ou na sua maior parte, por alunos dos anos terminais do ensino secundário. Essa tarefa, de extrema complexidade, reflecte-se, por exemplo, nas tentativas de: explicar, sempre que possível, os fenómenos/princípios de forma qualitativa; adequar ou reduzir o formalismo matemático até um nível compatível com o ensino secundário; fazer um encadeamento histórico das ideias; ilustrar o texto com figuras adequadas e, dada a actualidade da “ferramenta” Internet, referenciar sites de interesse relacionados com os assuntos apresentados.

Enquadramento histórico e científico

O trabalho aqui apresentado enquadra-se no campo das “Microscopias de Varrimento por Sonda”. Este conceito engloba uma família de técnicas de recente desenvolvimento que se agrupam sob a sigla inglesa SPM (*Scanning Probe Microscopy*).

Hoje em dia, o contributo destas “novas microscopias” é essencial em diversos campos da ciência fundamental e aplicada. A sua versatilidade e alto poder de resolução deram origem a uma evolução relativamente rápida e, actualmente, são várias as técnicas que partilham o mesmo princípio fundamental de funcionamento. De entre todas, destacam-se a Microscopia de Efeito de Túnel (*Scanning tunneling Microscopy* ou STM) e a Microscopia de força Atómica (*Atomic Force Microscopy* ou AFM). É sobre esta segunda técnica que recai a maior parte deste trabalho.

Todavia, a revisão histórica do desenvolvimento das SPM passa necessariamente por várias referências à primeira delas, a microscopia de efeito de túnel. O princípio físico sobre o qual assenta esta técnica – o efeito de túnel – só pode ser explicado pela Mecânica Quântica. Assim, esta dissertação começou

exactamente por aí. No capítulo 1, é feita uma breve incursão pelo mundo quântico.

Começamos o capítulo 1 com uma tentativa de distinguir, nos seus aspectos fundamentais, a mecânica quântica da mecânica clássica. De seguida, focamos dois dos pilares fundamentais da mecânica quântica: o Princípio da Incerteza de Heisenberg e o comportamento dual da matéria proposto por Louis de Broglie. Julgamos que este caminho facilitará a compreensão do “misterioso” Efeito de Túnel.

No capítulo 2 começamos por fazer uma breve descrição do microscópio óptico e do microscópio electrónico. Continuamos com uma breve descrição dos princípios fundamentais que regem o funcionamento das SPM, para logo entrarmos, de forma mais específica, na microscopia de efeito de túnel.

Os capítulos 3, 4 e 5, são inteiramente dedicados à microscopia de força atómica. O capítulo 3 diz respeito ao princípio de funcionamento, no capítulo 4 apresentamos uma descrição detalhada dos constituintes principais do microscópio de força atómica e uma breve descrição do microscópio usado neste trabalho. No capítulo 5 descrevemos algumas das “ferramentas” usadas no processamento e análise das imagens obtidas pelo microscópio de força atómica.

O capítulo 6, é o culminar do processo. Neste último capítulo apresentamos os resultados do trabalho experimental desenvolvido com o AFM: “Observação mediante AFM da superfície de amostras de mármore após tratamento térmico”. As observações foram feitas usando o AFM do Laboratório de Engenharia Física do CeFITec (*Centro de Física e Investigação Tecnológica – Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa*). Neste trabalho contamos com a participação do CEVALOR (*Centro Tecnológico para o Aproveitamento e Valorização das Rochas Ornamentais e Industriais*), sediado em Borba, no fornecimento das amostras, assim como na execução do processo de tratamento térmico das mesmas.

1. MECÂNICA QUÂNTICA: alguns tópicos para o ensino secundário

1.1 Da Mecânica de Newton até à Mecânica Quântica

Numa palestra sobre física, a certa altura, o orador propõe-nos a realização da seguinte experiência: após o escurecimento da sala, um dos membros da assistência lança uma pequena pena ao ar. Um outro colaborador, com uma vulgar lanterna de bolso, ficará encarregado de iluminar a pena ao longo da trajectória descrita.

Para além disso, na sala, existem sensores de movimento ligados a um computador pessoal. Os sensores registam as coordenadas de posição da pena em intervalos de tempo regulares, relativamente a um dos cantos da sala.

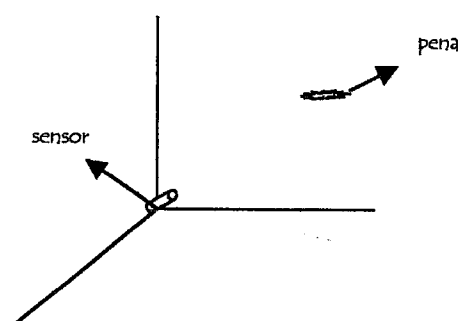


Fig. 1.1 – Um sensor de movimento colocado num dos cantos da sala regista, em intervalos de tempo iguais e conhecidos, as coordenadas espaciais (x, y, z) da pena.

A partir dos registos obtidos o orador descreveu o movimento da pena. Com a ajuda do computador construiu gráficos e determinou grandezas como velocidade (\vec{v}), aceleração (\vec{a}), momento linear ($\vec{p} = m\vec{v}$), etc. O “software” utilizado permitiu até a determinação da evolução futura do movimento da pena (por exemplo, conseguiu-se determinar que posição ocuparia a pena passado um intervalo de 5 s).

Numa segunda experiência a pena foi substituída por um pequeno grão de poeira. As dificuldades experimentais aumentaram, dada a redução nas dimensões do objecto observado. No entanto, com o grão bem iluminado e

usando um sensor capaz de detectar o movimento de objectos com dimensões abaixo do milímetro (10^{-3} m), foi possível fazer uma descrição do movimento daquele objecto, tal como tinha sido feita para a pena.

Até à segunda década do século XX, julgava-se que seria possível, conhecidas a posição \vec{r} , a velocidade \vec{v} e as forças que actuam sobre uma partícula num dado instante, assim como as condições iniciais do movimento, conhecer a posição e a velocidade da partícula, em qualquer outro instante (passado ou futuro).

Estamos no domínio da Física Clássica e, neste caso concreto, da mecânica construída por Newton (1643-1727) no século XVIII. A mecânica newtoniana é determinista: se conhecermos a origem de um determinado fenómeno e as condições em que ele ocorre, podemos prever o que vai acontecer no futuro.

«A astronomia dá exemplos surpreendentes de determinismo quando prevê a existência de planetas que mais tarde é confirmada; ou quando anuncia os eclipses, por exemplo do Sol ou da Lua com muitos anos de antecedência!» [1]

Agora o orador convida-nos a imaginar uma terceira experiência. Nesta, com um procedimento experimental semelhante aos das duas anteriores, o orador, a assistência e os “aparelhos” utilizados deveriam ser reduzidos às dimensões de um átomo (10^{-10} m = 1 angstrom – Anexo I). O objecto a observar vai ser um electrão (partícula subatómica com carga eléctrica negativa e massa da ordem de 10^{-31} kg) e a nossa fonte de luz emite radiação de vários tipos (não apenas luz visível).

Faça-se aqui uma pausa, para que possamos tecer algumas considerações, antes de retirarmos conclusões sobre a terceira experiência.

A luz (radiação electromagnética) transporta energia. Isto é facilmente verificável. Colocamos um copo com água exposto à luz solar e, passado algum tempo, podemos verificar que a temperatura da água aumentou. Numa descrição extremamente simplificada, este aumento de temperatura está relacionado com a energia que a luz transferiu para as moléculas de água. Essa transferência resultou num aumento da agitação das moléculas de água, isto é, num aumento da energia cinética de cada molécula.

De regresso à experiência, recordemos que é nosso propósito observar e descrever o movimento de um electrão.

Para determinarmos a posição daquela partícula com a maior precisão possível necessitamos empregar radiação com um comprimento de onda λ muito pequeno, pois o comprimento de onda da luz determina a distância mínima dentro da qual se pode localizar o objecto em observação [2].

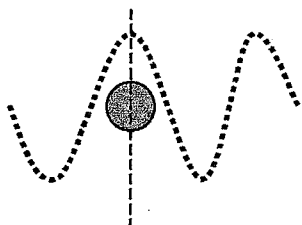


Fig. 1.2 – O comprimento de onda da radiação empregue na observação é determinante na localização do objecto a observar.

Uma vez que $\lambda f = c$ (1.1), sendo f a frequência da radiação e c a velocidade de propagação da radiação no vazio, $c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, um comprimento de onda muito pequeno implica uma frequência muito grande. E, conseqüentemente, uma energia E muito elevada, dado que a energia da radiação é directamente proporcional à sua frequência:

$$E = hf \quad (1.2)$$

em que a constante de proporcionalidade $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ - conhecida como constante de Planck - determina e especifica a escala dos fenómenos que envolvem objectos com dimensões submicroscópicas (átomos, moléculas, electrões,...).

Por exemplo, para uma partícula com um diâmetro igual a 1 angstrom (1 \AA), muito superior ao diâmetro de um electrão, deveríamos usar radiação com frequência:

$$f = \frac{c}{\lambda}$$

$$f = \frac{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{1 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

$$f = 3 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

ou seja, radiação com frequência muito maior que a da luz visível ($\sim 10^3$ vezes a frequência da luz visível). Isto significa fótons de elevada energia: $\sim 10^4$ eV ($1,99 \times 10^{-15}$ J – Anexo II).

Assim, deparámo-nos com uma enorme surpresa quando tentámos localizar o electrão. Sempre que o iluminávamos, com radiação de pequeno comprimento de onda (energia elevada), o seu momento linear era drasticamente alterado. Isto porque, quando um fóton incide sobre um electrão vai transferir-lhe uma grande quantidade de energia, o que faz com que o momento linear da partícula fique altamente alterado e, portanto, indeterminado. Por outro lado, quando o tentávamos detectar empregando radiação com um comprimento de onda grande (menor frequência e menor energia), de modo a não produzirmos variações no seu momento linear, deixávamos de o ver, isto é, passámos a ter imprecisão na determinação da posição.

«Assim, se se souber onde está um electrão, não se pode saber o que ele está a fazer e, inversamente, se se souber o que ele está a fazer, não se pode saber onde é que ele está.» [2]

Estranho? Talvez!

Mas não devemos esquecer-nos que visitámos um “mundo” numa escala demasiado pequena, quando comparada com aquela a que estamos habituados.

Principal conclusão: naquele mundo as leis da Física Clássica não funcionam. Naquele mundo não há determinismo possível!

Com esta terceira experiência penetrámos no mundo da Física Quântica, que trata dos sistemas de dimensões moleculares ou inferiores. Com o desenvolvimento desta nova física as ideias deterministas tiveram de ser postas de parte, no que diz respeito aos fenómenos à escala quântica. No entanto, isto não quer dizer que as teorias clássicas tenham deixado de “funcionar”. Ainda hoje estamos rodeados de aplicações dessas teorias. Todavia, de acordo com o chamado Princípio da Correspondência estabelecido por Niels Bohr (1885-1962), passaram a ser encaradas como casos limite contidos nas “novas teorias”.

1.2 O Princípio da Incerteza

Em 1924, o físico alemão Werner Heisenberg (1901-1976) estabeleceu um princípio geral que está na base de toda a Física Quântica [3], o Princípio da Incerteza de Heisenberg:

Quanto maior for a precisão com que se conhece a posição de uma partícula, menor é a precisão com que se conhece o seu momento linear.

Este princípio pode ser traduzido matematicamente por [3]:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h \quad (1.3)$$

em que Δx é a incerteza associada à medida da posição e Δp é a incerteza associada à medida do momento linear.

Mais exactamente:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1.4)$$

De acordo com a última expressão quanto menor for Δx maior será Δp e o inverso também é verdadeiro. Para além disso, aquela expressão mostra também que não é possível diminuir as incertezas abaixo de um certo limite: o seu produto nunca é inferior a $h/4\pi$. Se, por exemplo, pretendermos reduzir a incerteza na posição de um electrão a 1 \AA ($\Delta x = 10^{-10} \text{ m}$), o que não é pedir muito, pois este valor é da ordem do raio de um átomo, então obtemos

$$\Delta p \geq \frac{h}{4\pi\Delta x} \Leftrightarrow m \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi\Delta x} \Leftrightarrow \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \Delta x}$$

$$\Delta v \geq 5,79 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$$

o que é um valor enorme [4].

Mas, afinal, a que se deve esta incerteza na determinação do comportamento de uma partícula quântica? A resposta está relacionada com o comportamento ondulatório das partículas quânticas.

1.3 As ondas de matéria de De Broglie

Em 1924 o príncipe Louis de Broglie (1892-1987) sugeriu que toda a matéria, incluindo os objectos que normalmente consideramos como partículas – como os electrões – deveriam evidenciar um comportamento ondulatório! Esta ideia foi completamente revolucionária e, de acordo com a opinião de Einstein, um importante contributo para um dos maiores enigmas que a física apresentava na época [3].

Por intermédio do seu irmão Maurice, que era físico, Louis de Broglie, com formação académica no campo da História Antiga, teve acesso aos trabalhos de Einstein e Planck sobre a relatividade e a teoria dos quanta.

Naqueles trabalhos mostrava-se a incapacidade que as teorias clássicas tinham de explicar alguns fenómenos recentemente descobertos.

Um dos casos em destaque era o da natureza da luz. A teoria corpuscular de Newton, durante tantos anos hegemónica, tinha sido destronada pela ressuscitada teoria ondulatória de Huygens devido aos trabalhos de Fermat, Fresnel, Young e outros. No entanto, alguns dos novos fenómenos, nomeadamente os efeitos fotoeléctrico, explicado por Einstein, e o de Compton, não conseguiam ser explicados com base na "novel" teoria ondulatória. A luz tinha um comportamento dual. Isto é, consoante o fenómeno observado assim se comportava com partícula ou como onda. Como sair deste impasse?

Com tanto enigma interessante por resolver De Broglie abandonou a História em prol da Física.

Os trabalhos anteriormente citados e outras questões relacionadas com o modelo atómico de Bohr levaram-no a admitir que a dupla descrição (corpúsculo-onda) associada à luz se deveria estender aos electrões e a outras partículas em movimento. Assim, os electrões não poderiam ser considerados simplesmente

como corpúsculos, mas deveria associar-se-lhes igualmente uma periodicidade, ou, se quisermos, características ondulatórias [4].

De Broglie sugeriu que a uma partícula com um determinado momento linear p está associada uma onda de matéria com comprimento de onda λ dado pela expressão:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.5)$$

Nesta altura será conveniente tentar reforçar as explicações em torno desta ideia estranha. O que se quer dizer por comportamento ondulatório associado a electrões, ou outras partículas, em movimento é que a probabilidade de encontrar a partícula em certo ponto pode ser determinada matematicamente utilizando equações semelhantes às do movimento ondulatório clássico [4] (Anexo III).

Classicamente, as partículas estão bem localizadas e têm uma energia bem definida. No entanto uma partícula quântica não está bem localizada. A onda que lhe está associada estende-se por todo o espaço. Então, devido à natureza ondulatória da matéria não é possível determinar simultaneamente a posição e o momento linear de uma partícula quântica em movimento.

O comportamento ondulatório dos electrões foi demonstrado experimentalmente em 1927, por Davisson e Germer nos Estados Unidos, e por G.P. Thomson na Escócia, quando mostraram que um feixe de electrões sofre difracção (Anexo III) ao atravessar os átomos de um cristal.

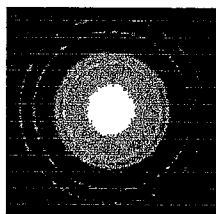


Fig. 1.3 – Difracção produzida num feixe de electrões atravessando os átomos de um cristal de alumínio [Ref. 1].

1.4. O Efeito de Túnel

É frequente, no dia-a-dia, fazermos ou vemos fazer ligações entre fios condutores eléctricos. A maior parte desses fios são revestidos com uma fina camada de um material isolante. Todavia, quando ligamos dois fios entre si nunca

temos o cuidado de raspar a camada isolante, e mesmo assim a corrente eléctrica passa de um fio para o outro. Assim, fica uma pergunta no ar. Como é que os electrões “saltam” de um fio para o outro?

A resposta à pergunta anterior assenta num fenómeno quântico, sem par no mundo macroscópico, a que se deu o nome de *Efeito de Túnel*.

Antes de avançarmos tentaremos recorrer a um exemplo clássico (Fig. 1.4) – o carrinho que desliza num troço de montanha russa [3]. No entanto começamos por impor algumas condições: o carrinho é abandonado (velocidade inicial nula) da posição A e não há atrito entre o carrinho e a pista (não haverá “perdas” de energia devido à fricção).

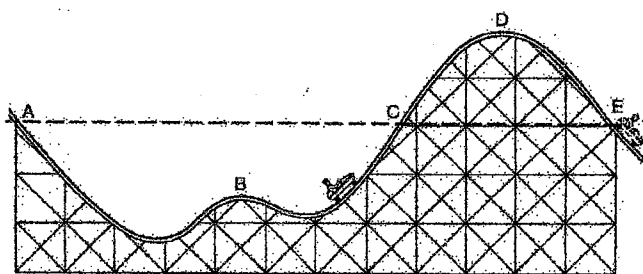


Fig. 1.4 – Ilustração do significado do efeito de túnel quântico para uma montanha russa ideal [Ref. 3].

Sabemos, do princípio de conservação da energia, que chegaremos ao outro lado até à mesma altura que tínhamos inicialmente (ponto C). Também sabemos que ao passarmos pela pequena colina B, no fundo do vale, a velocidade do carrinho diminui porque parte da energia cinética se transforma em energia potencial gravítica ao subir a colina, mas como partimos de um ponto muito mais elevado temos energia suficiente para superar a colina B e, ainda, chegar ao ponto C. No entanto, como inicialmente nos encontrávamos em repouso, não temos a energia suficiente para subir o monte D e chegar ao ponto E. Este é um exemplo de uma “barreira de energia” e podemos dizer que a região de C a E é “classicamente proibida”. Todavia, as partículas quânticas têm um comportamento diferente. Um electrão, por exemplo, mesmo tendo uma energia inferior, à necessária para atravessar uma barreira energética, tem sempre uma certa probabilidade de poder “perfurar” a barreira e surgir do outro lado, dando origem ao chamado efeito de túnel quântico.

A explicação para este fenómeno assenta, uma vez mais, no carácter ondulatório das partículas quânticas. A onda associada à partícula estende-se por todo o espaço. Assim, é provável que essa onda também se estenda para lá da barreira energética, mas com menor amplitude.

Um exemplo em que ocorre o efeito de túnel é o decaimento radioactivo de certos núcleos dos átomos: se o núcleo for pesado, uma partícula α – núcleo do átomo de hélio – atravessa a barreira da repulsão coulombiana à superfície do núcleo e é ejectada, obtendo-se um núcleo mais leve – é o processo de decaimento- α [5]. O efeito de túnel é o fundamento de certos dispositivos electrónicos modernos, tais como o díodo de túnel e o díodo de união de Josephson. E, também, como veremos no capítulo 2, do microscópio de efeito de túnel.

Numa representação simples, a barreira energética é rectangular com uma largura a e uma altura que corresponde à sua energia potencial E_0 (Fig. 1.5).

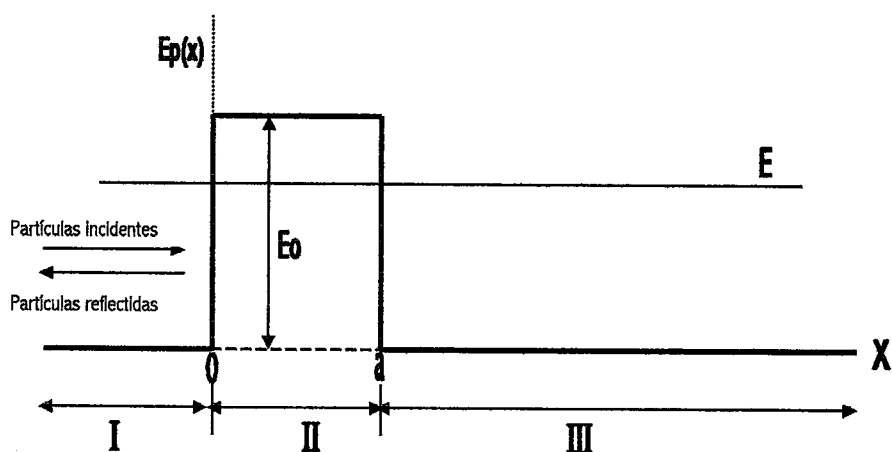


Fig. 1.5 – Barreira energética potencial com largura a e altura E_0 .

De acordo com a mecânica clássica, uma partícula vinda da esquerda com uma energia $E < E_0$ será reflectida em $x=0$. Quando se considera o problema de acordo com a mecânica quântica através da obtenção da solução da equação de Schrödinger (Anexo IV) para as regiões I, II e III, encontramos uma função de onda que, em geral, apresenta a forma ilustrada na fig. 1.6 [6].

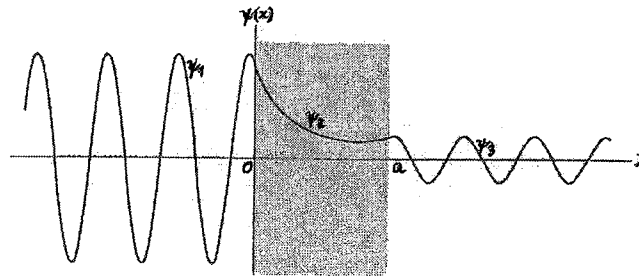


Fig. 1.6 – Função de onda correspondente à barreira energética da fig. 1.5 para uma energia menor que a altura da barreira [Ref. 6].

A função de onda ψ_1 corresponde às partículas incidentes e às partículas reflectidas; ψ_2 decai exponencialmente, mas como não se anula em $x=a$, a função de onda estende-se para a região III, com a forma oscilante ψ_3 , a qual representa partículas transmitidas que têm a mesma energia que as partículas incidentes, mas uma menor amplitude. Uma vez que ψ_3 não se anula, existe uma probabilidade finita de encontrar partículas na região III. Ou seja, existe a possibilidade de uma partícula passar através da barreira energética mesmo que a sua energia cinética seja menor do que a altura da barreira [6].

Tentaremos agora uma explicação do efeito de túnel sem apresentar uma solução detalhada da equação de onda (equação de Schrödinger). Essa explicação baseia-se no princípio de incerteza de Heisenberg, que foi enunciado anteriormente em termos das incertezas nas medidas da posição e do momento linear. No entanto, existe outra relação equivalente entre as incertezas na medida do tempo e da energia.

$$\Delta E \cdot \Delta t \cong h \quad (1.6)$$

De modo que, ainda que classicamente nunca possamos modificar a quantidade de energia sem violar o princípio de conservação da energia, em mecânica quântica se a incerteza temporal é Δt , não podemos conhecer o valor da energia com uma incerteza inferior a $\Delta E = h/\Delta t$. Em termos gerais, podemos «tomar emprestada» uma energia ΔE para passar a barreira desde que a devolvamos num tempo não superior a $\Delta t = h/\Delta E$. Recordamos que este tipo de argumentos

«informais» devem sustentar-se em cálculos detalhados com a equação de Schrödinger, mas dão-nos uma certa ideia do efeito de túnel [3].

Finalmente, para os mais curiosos, deixamos um endereço electrónico (<http://phys.educ.ksu.edu/vqm/html/qtunneling.html>) em que é possível “simular” o efeito de túnel quântico. O programa é interactivo e permite ao “experimentador” alterar os dados relativos à partícula e à barreira de potencial e, inclusivamente, verificar o que aconteceria num caso em que a constante de Planck fosse de uma outra ordem de grandeza.

2. MICROSCOPIAS

2.1 Introdução

A principal finalidade de qualquer técnica de microscopia é a aquisição de imagens ampliadas da superfície de uma amostra. Ao instrumento utilizado para tal fim dá-se o nome de microscópio (de *micro* = *muito pequeno* + *scopos* = *ver*).

Desde meados do séc. XVII até à actualidade, o microscópio tem-se afirmado como um instrumento de grande utilidade para a ciência. Actualmente os microscópios agrupam-se em três tipos fundamentais: microscópios ópticos, microscópios electrónicos e microscópios de varrimento por sonda. Os microscópios ópticos surgiram no séc. XVII, os electrónicos na terceira década do séc. XX e os microscópios de varrimento por sonda surgiram há pouco mais de 20 anos (1981).

No ponto que se segue apresentaremos uma descrição breve e simplificada sobre o princípio de funcionamento do microscópio óptico e do microscópio electrónico. De seguida avançaremos com uma descrição dos princípios gerais que regem o funcionamento dos microscópios de varrimento por sonda. No último ponto descreveremos com mais pormenor o princípio de funcionamento do primeiro microscópio de varrimento por sonda – Microscópio de Efeito de Túnel.

2.2 Do microscópio óptico até ao microscópio electrónico

2.2.1 O Microscópio Óptico

Um microscópio óptico pode ser representado por um esquema padrão [7,8] como o da fig. 2.1. Na sua forma mais simples, os microscópios ópticos modernos possuem duas lentes convergentes, ambas com pequena distância

focal, às quais se dá o nome de *objectiva* e *ocular*. A distância focal f da objectiva é muito menor que do que a distância focal f' da ocular.

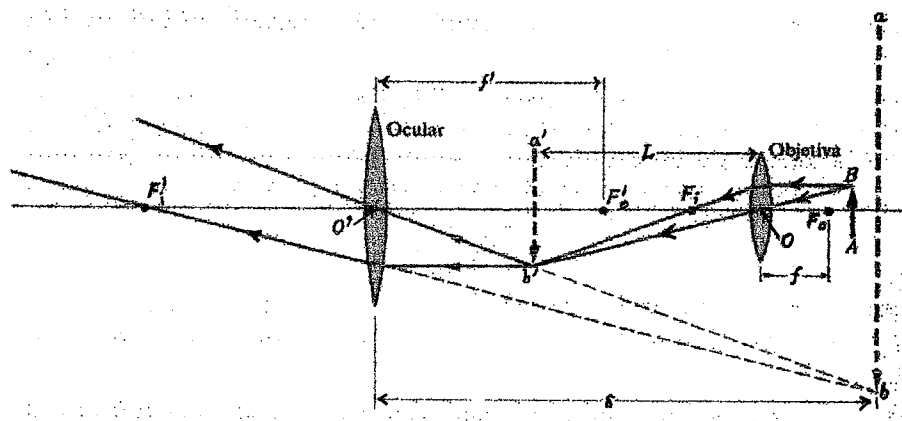


Fig. 2.1 – Construção geométrica da formação da imagem, ab , de um objecto AB , vista através de um microscópio [8].

O objecto que se pretende observar é colocado a uma distância da objectiva pouco superior à sua distância focal de modo a obter-se uma imagem real, $a'b'$, do objecto, AB , bastante ampliada. Esta imagem deverá formar-se entre o plano focal e a ocular, mas bastante próxima do foco, do que resultará uma segunda imagem, ab , virtual, invertida e muito maior do que o objecto. É esta segunda imagem que é vista pelo observador. A ocular funciona, portanto, como lupa em relação à imagem fornecida pela objectiva.

No entanto, se quisermos observar distâncias cada vez mais pequenas, somos confrontados com um limite de resolução [5,8] – caracterizada pela menor distância a que podem encontrar-se dois pontos do objecto de modo a aparecerem ainda separados, um do outro, na imagem. Isto é uma consequência da natureza ondulatória da luz. Os fenómenos de difracção limitam a capacidade de distinguir detalhes (a imagem de um ponto deixa de ser um ponto, mas sim uma mancha). Assim, com o microscópio óptico, que funciona com luz visível ($4 \times 10^{-7} \text{ m} < \lambda < 7 \times 10^{-7} \text{ m}$), não podemos observar distâncias abaixo dos 10^{-7} m .

No entanto, convém não esquecermos que, como seres humanos, podemos usar vários sentidos para perceber o mundo que nos rodeia, e não apenas a visão. De igual forma, a ciência conseguiu contornar o problema do limite de resolução do microscópio óptico, com o aparecimento de microscópios

que não funcionam com luz visível, mas sim com base no movimento de um feixe de electrões a grande velocidade – microscópio electrónico [5,7].

2.2.2 O Microscópio Electrónico

Em 1931 o nosso poder de ampliação e de resolução do mundo microscópico aumentou consideravelmente, com a invenção do microscópio electrónico. O principal responsável por esta invenção foi o alemão Ernest Ruska (1906 – 1988), a quem foi atribuído o Prémio Nobel de Física em 1986. O desenvolvimento da microscopia electrónica baseou-se essencialmente em duas descobertas: 1) A dualidade corpúsculo-onda apresentada pelos electrões e descrita por De Broglie [cf. §1.3] e 2) A analogia entre o efeito de um campo magnético sobre um feixe de electrões e o de uma lente convexa sobre um feixe de luz visível [9]. O microscópio electrónico é formalmente muito semelhante ao microscópio óptico, só que a focagem consiste, neste caso, em fazer desviar electrões, pelo que as lentes são de natureza magnética [5]. Para os electrões, o comprimento da onda associada depende do momento linear, de acordo com a relação (1.5) - comprimento de onda de De Broglie. Um feixe de electrões acelerado sob a acção de uma diferença de potencial muito elevada (10^4 V a 10^5 V) passa a ter um momento linear de valor muito elevado. Assim, o comprimento da onda associada a esses electrões será muito pequeno (da ordem de 10^{-11} m). Logo, passamos a poder «resolver» pormenores muito mais pequenos que com os microscópios ópticos. Por exemplo, estes comprimentos de onda são mais pequenos que o tamanho dos átomos. Portanto, utilizando técnicas muito cuidadosas será possível observar determinados tipos de átomos com alguns microscópios electrónicos [3]. A resolução prática dos microscópios electrónicos está limitada por problemas técnicos como defeitos no sistema de lentes e as próprias vibrações do aparelho e dos átomos.

De um modo muito geral, num microscópio electrónico a formação de imagens [9,10] deve-se ao facto de os electrões do feixe proveniente da fonte electrónica, serem diferentemente dispersos e absorvidos em maior ou menor número consoante a espessura dos vários pontos do objecto em que incidem.

Assim, de cada ponto do objecto, parte um feixe de electrões mais ou menos intenso. Com o auxílio das lentes electrónicas (electrostáticas ou magnéticas) é possível fazer corresponder, num alvo fluorescente, um ponto luminoso a cada um desses feixes de electrões. Desse modo se obtém, de cada «ponto do objecto», um «ponto imagem» cujo brilho varia com a intensidade do feixe electrónico e, nestas condições, pode ver-se, no alvo fluorescente, uma imagem muito amplificada.

Mas a história não termina por aqui! Não poderia terminar. A microscopia electrónica já permitia, em certas condições, ver determinados tipos de átomos. Todavia, faltava-nos a capacidade de manobrar átomos ou moléculas individualmente.

Na década de oitenta (séc. XX) surgiu uma nova família de técnicas de microscopia que se agrupam sob a sigla inglesa SPM (Scanning Probe Microscopy) [11,12]. Microscopias de varrimento por sonda [13] ou microscopias de ponta de prova são dois nomes que por vezes se encontram na literatura escrita em português. Uma vantagem grande, das novas microscopias relativamente à microscopia electrónica, prende-se com o facto de podermos obter imagens tridimensionais de alta resolução. Para além disso, na maior parte das situações, as SPM não causam danos sobre a amostra, uma vez que estas não necessitam de nenhuma preparação especial.

2.3 As Microscopias de varrimento por Sonda (Scanning Probe Microscopy – SPM)

O funcionamento das técnicas SPM baseia-se na exploração da superfície da amostra mediante uma sonda local. O tipo de sonda depende de cada técnica em particular, mas em geral consiste numa ponta sólida (*tip*) cujo extremo apresenta um raio de curvatura de poucos nanómetros. A exploração da superfície pela ponta do microscópio fundamenta-se na interacção entre ponta e superfície. No entanto, em todas elas, a aquisição de imagens fundamenta-se no facto de que uma grandeza que pode ser medida, característica da interacção,

depende da distância entre a ponta e a superfície. A ponta desloca-se sobre a superfície, ou a superfície sobre a ponta, mediante um sistema de posicionamento piezoelétrico¹. De um modo geral, o deslocamento tem lugar com a mediação de um sistema de realimentação (feedback) que ajusta a distância entre a ponta e a superfície para manter constante um determinado valor da grandeza característica da interação. Deste modo, a topografia da superfície é reconstruída a partir do sinal utilizado pelo sistema de deslocamento piezoelétrico para manter constante a grandeza característica da interação [14, 15]. De um modo geral, um microscópio de varrimento por sonda (Scanning Probe Microscope – SPM), é constituído por uma sonda, um sistema de cerâmicas piezoelétricas para posicionamento da sonda, uma unidade electrónica de controlo, e um computador para controlar os parâmetros do varrimento, gerar e apresentar as imagens (fig. 2.2).

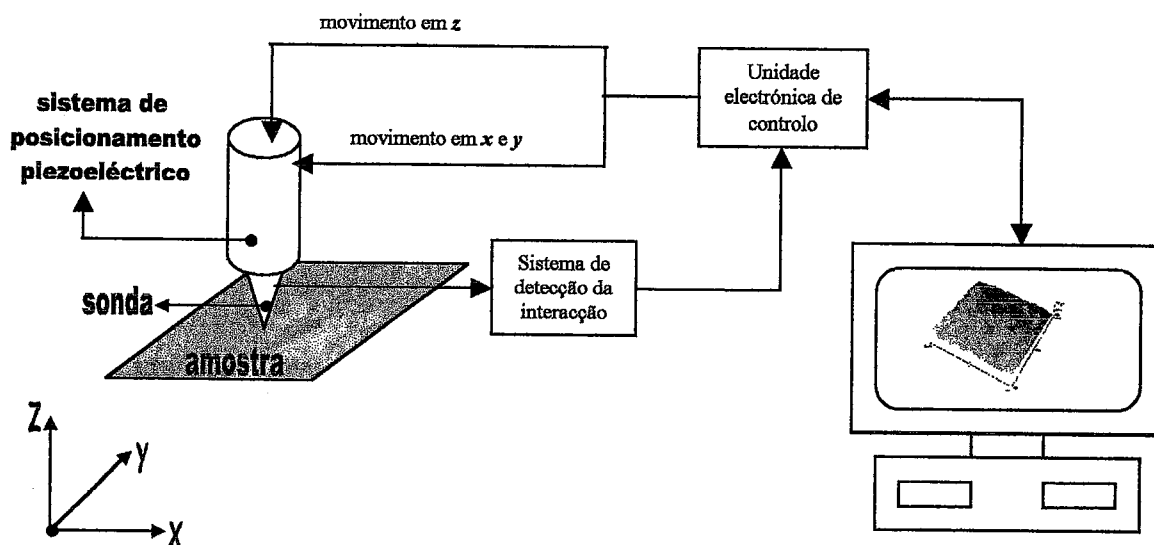


Fig. 2.2 – Esquema geral de um SPM.

A versatilidade destas técnicas permite visualizar a superfície de muitos tipos de amostras (metais, isolantes, semicondutores, materiais rígidos ou brandos, materiais biológicos, moléculas e átomos individuais...) nas mais diversas condições experimentais (no ar ou em atmosferas de gases controlada, em líquidos e em ultra alto vácuo, ...). Actualmente, para além da caracterização topográfica, as SPM permitem a caracterização de propriedades tão diversas

¹ Algumas cerâmicas têm propriedades piezoelétricas, i.e., sofrem pequeníssimas variações nas suas dimensões quando submetidas a um campo eléctrico externo.

como a densidade de estados electrónicos, a força entre moléculas individuais, propriedades elásticas, propriedades eléctricas e magnéticas, etc. Por outro lado, algumas destas técnicas permitem a manipulação de objectos e modificação de superfícies à escala atómica [14].

Outro factor responsável pela expansão das SPM é o seu enorme poder de resolução que, de um modo geral, está directamente relacionado com o raio de curvatura da extremidade da ponta de prova. Mas os avanços na estabilidade mecânica dos microscópios também têm tido um papel importante na melhoria da resolução.

2.3.1 O Microscópio de Efeito de Túnel

O Microscópio de Efeito de Túnel (Scanning Tunneling Microscope ou STM) [16], inventado em 1981 por G. Binnig e H. Rohrer², constitui uma nova e brilhante página na história da microscopia. O STM permitiu atingir resoluções atómicas (fig.2.3) [24], analisar topográfica e espectroscopicamente superfícies de materiais condutores e semicondutores e, sob certas condições, manipular átomos e moléculas [21].



Fig. 2.3 – (a) Imagem das linhas de varrimento obtidas sobre uma superfície da grafite. Cada “alto” corresponde a um átomo de carbono. O tamanho da imagem é de apenas 3 nm x 3 nm. (b) A mesma imagem de (a) utilizando uma escala de cores em que os tons mais escuros correspondem aos “vales” e os tons mais claros correspondem aos “picos” [24].

O princípio de funcionamento do STM parece-nos, agora, relativamente simples. No essencial consiste numa ponta de prova extremamente aguçada, feita de um material condutor (um dos eléctrodos da junção de túnel), que varre a superfície a ser investigada (segundo eléctrodo) [17]. A ponta está fixa num sistema de movimentação constituído por uma cerâmica com propriedades piezoeléctricas, que lhe permite deslocamentos muito precisos no plano da

² Ganham o Prémio Nobel de Física de 1986 pela invenção do STM (juntamente com E. Ruska – cf. §2.2.2).

amostra ($x - y$) e também na direcção perpendicular ao plano da amostra (z), como se pode observar na figura 2.4. Aplicando uma tensão eléctrica adequada a este sistema, quando a ponta se aproxima da superfície da amostra a uma distância muito pequena ($<10 \text{ \AA}$), alguns electrões vão passando por efeito de túnel da amostra para a ponta de prova, ou desta para a amostra, dependendo da polaridade de cada um daqueles eléctrodos, estabelecendo-se uma corrente eléctrica com uma intensidade que varia entre 10^{-12} A e 10^{-9} A , dependendo fortemente da distância entre a ponta e a superfície da amostra.

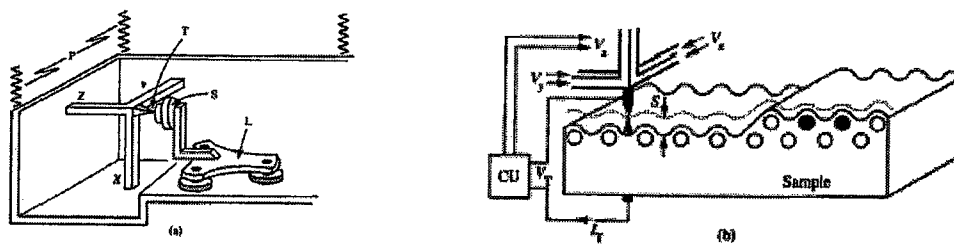


Fig. 2.4 – Esquematização de um microscópio de efeito de túnel e do seu funcionamento. (a) A tip T varre a superfície da amostra S por intermédio de um tripé piezoeléctrico (X, Y, Z). Um sistema de "filtragem" de vibrações P protege o instrumento contra as vibrações externas. Num dos seus modos de funcionamento (corrente constante), uma tensão V_z é aplicada no elemento piezoeléctrico Z por meio da unidade de controlo mostrada em (b) de modo a manter a corrente de túnel constante enquanto a tip varre a superfície devido a alterações em V_x e V_y . O sinal da tip é utilizado para movimentar o sistema piezoeléctrico e para gerar a imagem da topografia da superfície [22].

Os primeiros microscópios STM usavam um sistema de varrimento baseado em três barras piezoeléctricas (cf. fig. 2.4). Mais tarde, desenvolveram-se sistemas baseados em tubos piezoeléctricos metalizados (fig. 2.5), que têm a vantagem de terem flutuações térmicas mais fáceis de compensar e de requererem menores dimensões [13].

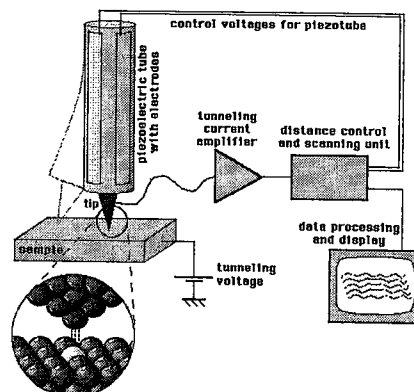


Fig. 2.5 – ilustração esquemática do funcionamento de um STM em que o sistema de posicionamento piezoeléctrico tem a forma de um tubo [25].

Apresentamos agora uma descrição simplificada do princípio físico subjacente à técnica. De acordo com a física clássica, os electrões de condução não poderiam sair e, por conseguinte, a corrente seria nula. Os electrões estão ligados aos iões do material e para os extrair tínhamos de lhes fornecer energia. Por analogia, podemos considerar que aqueles electrões estão no fundo de um vale. E o mesmo acontece aos electrões dos átomos da ponta. Se esta for aproximada do material, criamos dois “vales” ligados por um “monte”, que classicamente seria intransponível sem fornecermos energia adicional aos electrões. Mas as respectivas ondas associadas sobrepõem-se e alguns electrões de átomos da superfície da amostra vão ser capturados pela ponta de prova, atravessando uma região que, classicamente, seria proibida [5]. A corrente de túnel assim obtida é uma função exponencial da distância de separação entre os dois eléctrodos (superfície da amostra e ponta de prova) [18,19]. Esta extrema dependência entre a intensidade da corrente e a distância d é a base de funcionamento do STM, e é aquilo que o torna um instrumento de grande sensibilidade.

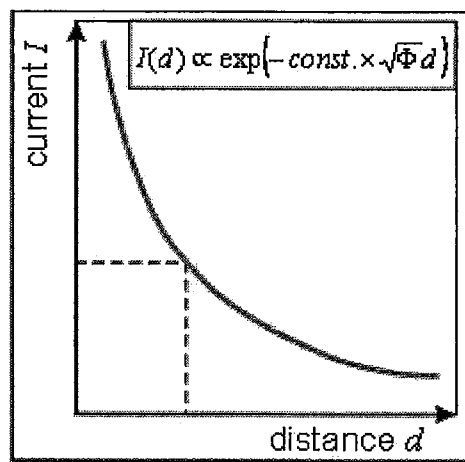


Fig. 2.6 – Gráfico ilustrativo da dependência entre a corrente de túnel I e a distância d que separa os dois eléctrodos. Na equação que acompanha a figura, Φ corresponde à “altura” da barreira de potencial [24].

2.3.2 Outros microscópios de varrimento por sonda

Desde a invenção do STM, foram desenvolvidos vários microscópios de varrimento por sonda. Entre estes destacam-se o Microscópio Óptico de Varrimento de varrimento de Campo Próximo (Scanning Near-Field Optical

Microscope ou SNOM) [23] e o Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscope ou AFM) [27]. É exactamente sobre este último que nos debruçaremos daqui em diante.

Tabela 2.1 – Os principais microscópios SPM.

Microscópios	Ano	Aplicação
STM	1981	Estudar a morfologia de superfícies condutoras e semi-condutoras com resolução atómica
SNOM	1982	Fornecer imagens ópticas de superfícies com uma resolução lateral que ronda os 50 nm
AFM	1986	Estudar a morfologia de qualquer tipo de superfície com resolução nanométrica

Concluimos este capítulo fazendo referência a alguns sites da Internet com explicações, exemplos e animações muito interessantes sobre os três microscópios referidos na tabela anterior:

- www.physics.leidenuniv.nl/sections/cm/ip/group/Principle_of_SPM.htm (para STM e AFM)
- www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/stm_schematic.html (para STM)
- www.physics.berkeley.edu/research/crommie/research_stm.html (para STM)
- www.spm.phy.bris.ac.uk/techniques/AFM/ (para AFM)
- www.ntmdt.ru/SPM-Techniques/Principles/ (para STM/AFM/SNOM)

3 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA

3.1 Introdução

O sucesso do STM lançou Binnig na procura de uma solução para a sua limitação. As ideias foram surgindo e amadurecendo, até que em 1986, juntamente com Quate e Gerber, publicou um artigo intitulado “Atomic Force Microscope” [27].

O Microscópio de Força Atómica (Atomic Force Microscope – AFM) tem um processo de varrimento semelhante ao STM [13], mas baseia-se na medição das forças interatómicas entre os átomos da extremidade de uma ponta muito aguçada (*tip*) e os da amostra, em lugar da corrente de túnel. Por isso tem a vantagem de poder funcionar com qualquer tipo de amostra, condutora ou não.

O AFM permite a obtenção de imagens topográficas da superfície à escala nanométrica [28]. O AFM determina a topografia da superfície através da medição do campo de forças presente entre a ponta e a superfície da amostra. A utilização da força, para examinar superfícies, é um conceito geral [29] que pode ser aplicado com forças electrostáticas, magnéticas [20], assim como com forças de interacção de van der Waals – as que são mais frequentemente associadas ao AFM [30]. Os microscópios que utilizam as forças electrostáticas e magnéticas são respectivamente o EFM (Electrostatic Force Microscope) e o MFM (Magnetic Force Microscope).

A ponta do AFM varre a amostra no plano da sua superfície, em contacto físico com ela, ou a uma distância de poucos nanómetros. Esse movimento forma uma imagem da topografia da superfície. A grande sensibilidade do AFM permite a detecção de forças de intensidade muito pequena (10^{-9} – 10^{-10} N). Um passo importante no melhoramento das performances do AFM, foi a utilização de técnicas de microfabricação na concepção de pequenas vigas (*cantilever*) com uma ponta incorporada na sua extremidade. A forma e as dimensões da ponta determinam a resolução lateral (no plano da superfície) e vertical (na direcção perpendicular à superfície) do microscópio. Por outro lado, a forma e as

dimensões da viga determinam a resolução ao nível da medição da intensidade da força. Com o AFM é possível alcançar-se uma resolução à escala atômica, quando a ponta varre a superfície em modo de contacto. Este modo de funcionamento corresponde ao caso em que a ponta toca fisicamente a superfície. Em 1987 obtiveram-se as primeiras imagens com resolução atômica de materiais lamelares como o nitreto de boro [31].

O AFM permite estudar a morfologia das superfícies à escala nanométrica. Mas constitui igualmente, uma vez que é sensível a uma série de forças diferentes e às suas modulações, um instrumento de análise espectroscópica capaz de fornecer informações sobre certas propriedades mecânicas ou físicas dos materiais. Para além disso, tal como outros SPMs, é muito versátil, no que toca ao meio em que pode operar: no ar, no vácuo, em meio líquido [32], etc. A possibilidade de operar neste último meio abriu novos horizontes à Biologia.

3.2 Princípio de funcionamento do microscópio de força atômica

O princípio de funcionamento é particularmente simples [33]. Uma ponta de prova extremamente aguçada, incorporada numa pequena viga flexível (com baixa constante de elasticidade), é colocada em contacto com a superfície da amostra, e faz um varrimento ao longo do plano da superfície. Ao longo de cada linha do varrimento a viga sofre deflexões verticais que são proporcionais à força entre a ponta e a superfície. A deflexão da viga pode detectar-se através de diversos métodos, e desempenha o papel de grandeza característica da interacção ponta-amostra. O varrimento é feito com a ajuda de um sistema de posicionamento com propriedades piezoeléctricas (*scanner*), cujas contracções e dilatações asseguram o deslocamento nas três direcções do espaço. Este deslocamento conta ainda com a ajuda de um sistema de realimentação (*feedback*) que ajusta a distância entre a ponta e a superfície, mantendo constante a deflexão da viga ou a intensidade da força de interacção entre a ponta e a superfície.

Diversos tipos de detecção podem ser utilizados: através da variação da corrente de túnel entre uma ponta e a parte superior da viga, por interferometria,

ou através da deflexão óptica de um feixe de laser que incide na parte superior da viga [29,33]. Presentemente é este último método o mais utilizado. A figura 3.1 representa esquematicamente o princípio do AFM funcionando através desta técnica. Os movimentos verticais da viga são detectados opticamente. A força atômica deflecte a viga, alterando o ângulo de reflexão do feixe laser, fazendo incidir diferentes intensidades luminosas nos dois segmentos do fotodetector [13]. As variações de intensidade entre os dois segmentos do fotodetector são agora utilizadas para criar uma imagem, ponto a ponto. Os fotodetectores usados em AFM, são capazes de medir deslocamentos do feixe de laser tão pequenos como 1nm [34]. Este sistema de detecção permite obter imagens com uma resolução lateral de apenas alguns nanómetros e resolução vertical inferior a 0,1 nm.

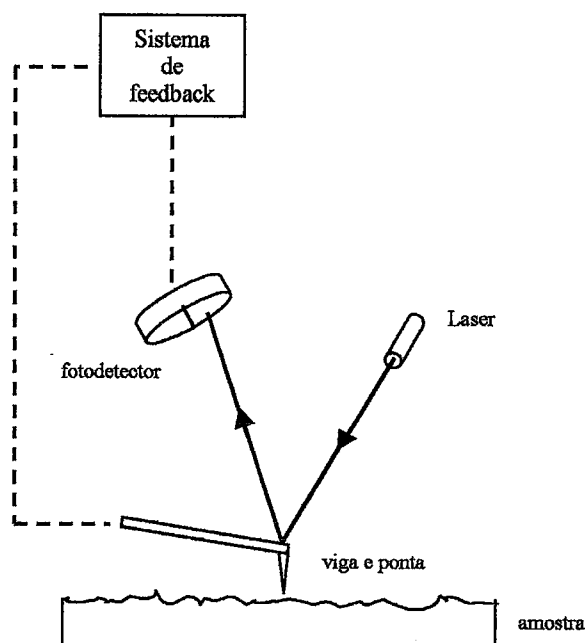


Figura 3.1 – Esquema do princípio do AFM utilizando como sistema de detecção a deflexão óptica de um feixe de laser

A imagem da superfície da amostra é formada de acordo com as deformações do scanner nas direcções x , y e z , ou de acordo com as deflexões da viga. Cada par de valores (x, y) define um pixel da imagem, ao qual será associado um tom (de uma cor que pode ser definida no software de análise) definido pelo valor de z . A figura 3.2 (a) ilustra o conjunto ponta-amostra-scanner num plano xz , em três instantes de tempo subsequentes t_1 , t_2 e t_3 , para um varrimento em que a intensidade da força ponta-superfície se mantém constante. No instante t_1 , a intensidade da força de interacção ponta-superfície possui um

valor de referência. Em t_2 , a intensidade da força é maior que a de referência, porque a distância ponta-superfície é menor do que em t_1 . Como consequência, o sistema de feedback leva à contracção do scanner, afastando a ponta da superfície, até que a intensidade da força coincida com a de referência. Com a continuidade do varrimento, a ponta chega à posição ilustrada para o instante t_3 . Agora, a intensidade da força ponta-superfície é menor do que a de referência e o sistema de feedback dilata o scanner, aproximando a ponta da superfície, até que a intensidade da força atinja o valor de referência. As variações da tensão eléctrica aplicadas ao scanner para o dilatar ou encolher até que força ponta-superfície seja a de referência são convertidas, pelo sistema informático, em vários tons de uma determinada cor, definindo assim a escala z. Por convenção, as regiões mais altas da superfície são representadas em tons mais claros (instante t_2) e as zonas mais baixas (vales) são representadas em tons mais escuros (instante t_3).

Cada varrimento completo da amostra na direcção x (varrimento rápido) corresponde a uma linha da imagem. Findo o varrimento ao longo de uma linha na direcção x , o scanner desloca a amostra na direcção y (varrimento lento) e uma nova linha da imagem começa a ser gerada. A figura 3.2 (b) mostra uma imagem AFM da superfície de uma amostra de mármore indicando as direcções de varrimento rápido e lento.

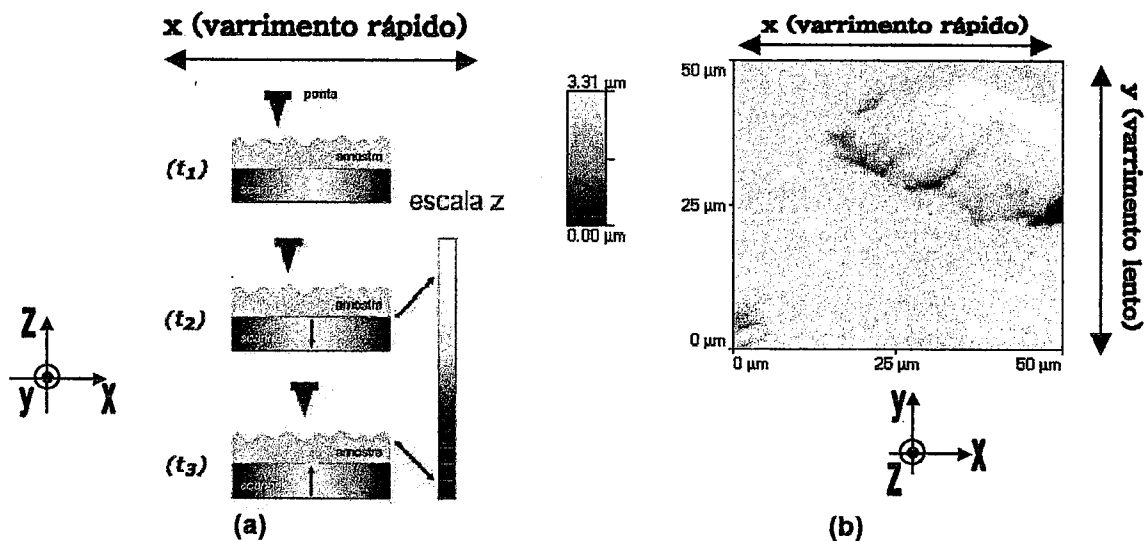


Fig. 3.2 – (a) Secção transversal (plano XZ) do conjunto ponta-amostra-scanner durante a aquisição de uma imagem de AFM, para três posições relativas diferentes entre a ponta e a superfície [34] e (b) superfície de uma amostra de mármore.

Todavia este modo de contacto não é o único. No ponto que se segue descreveremos os modos de funcionamento do microscópio de força atómica.

3.3 Modos de Funcionamento do AFM

São várias as forças que contribuem para a deflexão da viga do AFM. Todavia, aquelas que são mais frequentemente associadas à microscopia de força atómica são as forças interatómicas de van der Waals. Na figura 3.3 podemos ver um gráfico que mostra a variação da força de van der Waals com a distância entre a ponta e a amostra.

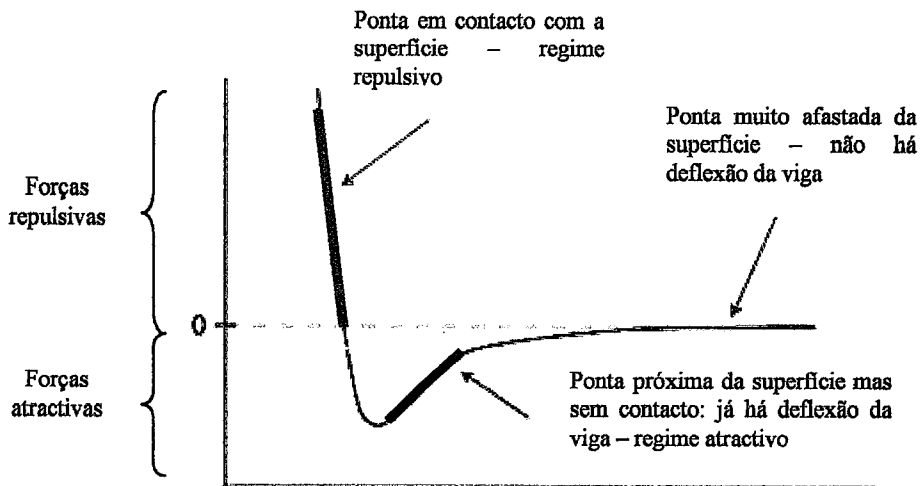


Figura 3.3 – Variação da força de van der Waals entre a ponta e a superfície com a sua distância relativa

O gráfico mostra-nos a possibilidade de operar em dois modos distintos: o modo de contacto e o modo de não contacto. No primeiro predominam as forças repulsivas, enquanto que no segundo predominam as atractivas.

3.3.1 O modo de contacto

No modo contacto, a ponta está continuamente em contacto com a superfície e as forças que se fazem sentir entre elas originam a deflexão da viga (de baixa constante de elasticidade \Leftrightarrow muito flexível). Assim, à medida que ocorre

o varrimento no plano da amostra, a ponta vai subindo e descendo de acordo com a topografia da superfície.

Como se pode observar na figura 3.3, a curva apresenta um declive muito acentuado (a força varia muito para pequeníssimas variações na distância de separação ponta-amostra) na zona correspondente ao modo de contacto. Então, podemos dizer que a força repulsiva de van der Waals “contraria e equilibra” qualquer força que tente “empurrar” os átomos da ponta e da superfície, de modo a juntá-los mais [15].

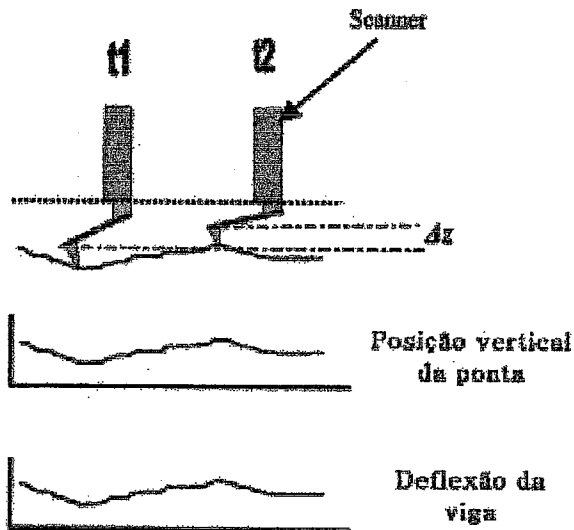
Para além da força repulsiva já descrita, é comum fazerem-se sentir os efeitos de outras duas forças quando o AFM opera em modo contacto. Uma é a força de capilaridade devida à presença de uma fina camada de água sobre a amostra. A outra é a força exercida pela própria viga. A força de capilaridade é atractiva. A magnitude e o sinal (repulsiva ou atractiva) da força exercida pela viga depende da própria deflexão da viga e da sua constante de elasticidade .

O AFM gera os dados sobre a topografia da amostra a partir da detecção das deflexões da viga ou das contracções ou expansões do scanner. Todavia, no modo de contacto o microscópio pode operar a altura constante ou a força constante.

‣ O modo deflexão variável ou altura constante

Neste modo, a variação temporal da deflexão da viga pode ser usada directamente na criação dos dados sobre a topografia da superfície porque a altura do scanner mantém-se constante à medida que decorre o varrimento. O contraste na imagem é obtido a partir das variações de intensidade medidos entre os dois quadrantes do fotodetector visto que, para seguir o perfil da superfície, a viga é forçada a mover-se no eixo Z. Este modo é principalmente utilizado com amostras pouco rugosas, por exemplo para obter resolução atómica, utilizando pequenas deflexões da viga e, dessa forma, pequenas variações na força aplicada sobre a amostra. Para além disso, este modo é essencial na obtenção de imagens em tempo real, para estudo de alterações na superfície, como a evolução de certos processos químicos, onde uma alta velocidade de varrimento é crucial.

A figura 3.4 ilustra de forma esquemática os movimentos da ponta sobre a amostra. No instante de tempo t_1 a ponta encontra-se num “vale”. No instante t_2 a



ponta encontra-se num “pico”. Ao longo do varrimento a viga sofre deflexões Δz . Essas deflexões são directamente proporcionais à intensidade da força, de acordo com a Lei de Hooke: $F = -k\Delta z$ [35].

Fig. 3.4 – Representação esquemática do movimento da ponta sobre a amostra no modo de altura constante (cf ref. [35])

► O modo força constante

Este é o modo mais utilizado em microscopia de força atómica [35]. As condições de força constante implicam que tenha que se manter constante a posição da viga graças à acção do circuito de feedback sobre a tensão V_z do scanner piezoeléctrico. Assim, a topografia da superfície obtém-se de forma precisa visto que as variações da tensão V_z do tubo piezoeléctrico são directamente proporcionais às variações de altura da superfície. Este modo obriga a que os varrimentos sejam lentos (da ordem dos poucos $\mu\text{m/s}$), para dar tempo de reacção ao sistema de feedback. Mas, por outro lado, permite-nos ter um controlo preciso sobre a força total exercida sobre a amostra.

No instante t_1 o comprimento do scanner aumenta, uma vez que a ponta se encontra num “vale”. No instante t_2 o comprimento do scanner diminui, uma vez que a ponta está num “pico”. Ao longo do varrimento o comprimento do scanner vai aumentando ou diminuindo, de acordo com a altura relativa dos diversos

pontos da superfície. No entanto, a deflexão da viga mantém-se constante (figura 3.5).

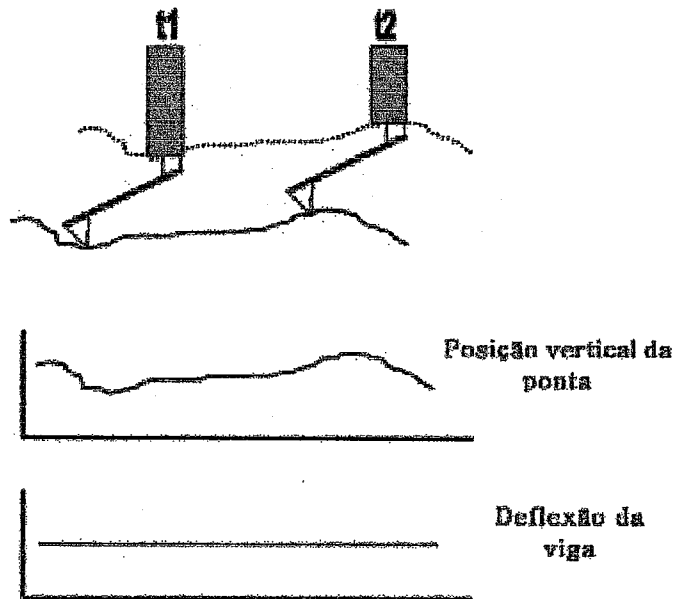


Fig. 3.5 – Representação esquemática dos movimentos da ponta sobre a amostra no modo de força constante (cf. ref. [35]).

3.3.2 O modo de não – contacto

O AFM opera no chamado modo de não contacto quando, ao longo do varrimento, a viga vibra próxima da superfície da amostra, sem estabelecer contacto com esta. Neste caso, a distância entre a ponta e a amostra é tipicamente da ordem das dezenas ou centenas de angstroms. A estas distâncias predominam as forças de longo alcance, tais como a força magnética, electrostática e atractiva de van der Waals. No entanto, como estas forças têm uma magnitude muito inferior (três ou quatro ordens de grandeza) em relação às forças repulsivas do modo de contacto. A força total entre a ponta e a amostra situa-se normalmente perto dos 10^{-12} N. Posto isto, o método de detecção é necessariamente diferente. No entanto, o modo de não contacto apresenta duas vantagens significativas sobre o modo de contacto: no estudo de amostras frágeis

ou elásticas e pelo facto de ser um método que não contamina a amostra, dada a ausência de contacto com a ponta.

Outro aspecto relacionado com a pequena magnitude da força é a necessidade de usar vigas mais rígidas, uma vez que as vigas mais flexíveis seriam mais facilmente deflectidas até à superfície da amostra.

Os pequenos valores da força e a grande rigidez das vigas usadas implicam que neste modo de operação o sinal seja pouco intenso e, por isso, difícil de medir. A viga é sujeita a uma vibração (Anexo III) próxima da sua frequência de ressonância (tipicamente de 100 a 400 kHz), com a ajuda de um pequeno elemento piezoeléctrico sob o qual ela é colocada. A existência de um gradiente de força, que é a derivada da força em ordem à distância ponta-amostra [29, 35], $\partial F_z / \partial z$, modifica a constante de elasticidade efectiva k_{ef} da viga de acordo com a equação

$$k_{ef} = k_0 - \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.1)$$

onde k_0 é a constante de elasticidade da viga correspondente à situação de ausência de interacção entre a ponta e a amostra. Por exemplo, se a amostra exerce uma força atractiva na viga, o gradiente de força é positivo e daí resulta uma diminuição da constante de elasticidade ($k_{ef} < k_0$) e uma redução da frequência de ressonância, de acordo com a equação:

$$\omega_{ress} = \left(\frac{k_{ef}}{m} \right)^{1/2} = \omega_0 \left(1 - \frac{\partial F_z}{k \partial z} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

onde m é a massa da viga e ω_0 a sua frequência de ressonância na ausência de gradiente de força. A figura 3.6 ilustra a variação da frequência devida ao gradiente de força. Estas variações da frequência podem ser detectadas por dois métodos: a medida da variação de amplitude do sinal a frequência fixa, ou a variação da própria frequência de ressonância.

Método 1: no método de detecção da variação de amplitude [14], o elemento piezoeléctrico sob o qual se fixa a viga vibra a uma frequência ω_d próxima da frequência de ressonância da viga de tal forma que a amplitude de vibração da ponta toma valores de 1 a 10 nm. É a variação de amplitude ΔA à frequência ω_d que traduz o efeito do gradiente de força.

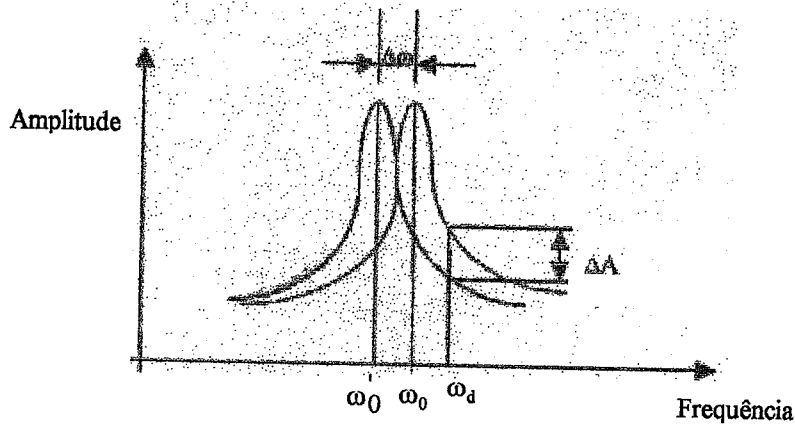


Fig. 3.6 – variação da frequência causada pelo gradiente de força em modo não-contacto.

Método 2: no método de detecção da variação de frequência as mudanças de frequência são directamente medidas com um contador de frequência.

Em resumo, em modo de não contacto, o sistema monitoriza a frequência de ressonância ou a amplitude vibracional da viga e mantém-nas constantes com a ajuda do sistema de feedback que move o scanner para cima e para baixo. Mantendo a frequência de ressonância ou a amplitude constantes, o sistema também mantém constante a distância média entre a ponta e a amostra. Logo, tal como no modo de contacto, o movimento do scanner é usado para gerar os dados que vão dar origem à imagem.

3.3.3 O modo de contacto intermitente

Neste modo a ponta vibra à frequência de ressonância da viga mas, contrariamente ao que acontece no modo de não contacto, ela entra em contacto

de forma descontínua com a superfície. A maior parte do tempo a ponta não toca na superfície e, nessas condições, a passagem de um ponto a outro efectua-se sem que ocorram torções da viga (como podem acontecer no modo de contacto). O efeito de fricção desaparece e torna-se possível estudar diversos tipos de amostras sem se correr o risco de as deteriorar. Tal como no modo de não contacto, a amplitude de vibração da viga vai variando com a distância ponta-amostra. Podem obter-se imagens topográficas da amostra recolhendo dados sobre estas alterações.

Durante o varrimento, são registadas as variações de amplitude da viga. A interacção da viga com a superfície é dada pela soma da força de van der Waals com a força elástica da viga que surge durante os instantes em que há contacto.

A formação da imagem pode descrever-se do seguinte modo: o elemento piezoeléctrico (já referido no modo não contacto) faz vibrar a viga com uma frequência próxima da sua frequência de ressonância e com uma determinada amplitude A_ω . Durante o varrimento o sistema de feedback mantém a amplitude constante num valor A_0 , definido pelo operador ($A_0 < A_\omega$). A tensão eléctrica no sistema de feedback é registada na memória do computador como uma imagem topográfica da superfície.

3.3.4 O “modo” de forças laterais

Para além da medição das forças normais por detecção das variações na direcção z , é igualmente possível detectarem-se forças laterais (de fricção) pela medida da torção da viga [15, 30]. A figura 3.7

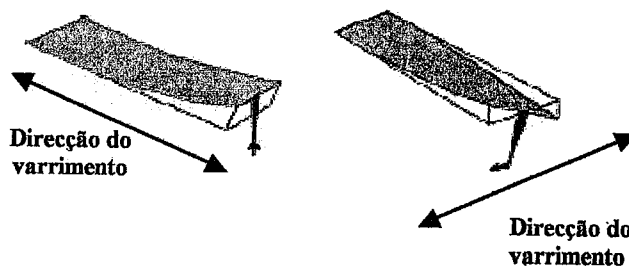


Fig. 3.7 – Representação dos movimentos laterais e verticais da viga.

ilustra esquematicamente os movimentos laterais e verticais da viga durante o varrimento. Quando a direcção do varrimento é perpendicular ao “braço” da viga

ela torce-se. As torções da viga podem surgir devido a alterações no atrito entre a superfície e a ponta e alterações na inclinação da superfície.

Actualmente o sistema de detecção que equipa os microscópios de força atómica conta com fotodetectores de quatro quadrantes, que permitem detectar simultaneamente os movimentos de deflexão vertical e os movimentos de torção.

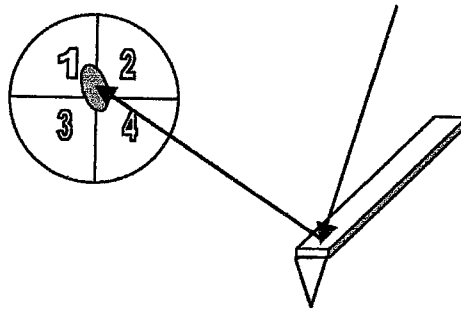


Fig. 3.8 – Detecção dos movimentos da viga com um fotodetector de quatro quadrantes.

A diferença de intensidade entre os quadrantes inferiores (3 e 4) e os superiores (1 e 2) é proporcional aos movimentos da viga em z (deflexões). A diferença de intensidade entre os quadrantes da esquerda e os da direita é proporcional à sua torção. No ponto 4.4 descreveremos o funcionamento deste sistema com mais pormenor.

3.5 Curvas força versus distância (F vs d)

Os SPMs são frequentemente vistos como ferramentas que permitem gerar imagens da superfície das amostras. No entanto, também podem ser usados, em medições sobre propriedades dos materiais num ponto "simples" (x,y) sobre a superfície de uma amostra [15,30].

Um STM, por exemplo, pode ser usado como uma ferramenta para espectroscopia, efectuando medições sobre as propriedades electrónicas dos materiais, com resolução atómica. Isto não era possível com as técnicas de espectroscopia tradicionais, uma vez que as medições são efectuadas sobre

áreas relativamente grandes, que podem ir dos poucos micrómetros até ao milímetro. O estudo da dependência de um sinal do STM sobre a estrutura electrónica local da superfície é uma técnica conhecida como Espectroscopia por Efeito de Túnel.

A técnica análoga em microscopia de força atômica resulta em medições que conduzem ao traçado da *curva força vs. distância* (F vs d), a qual fornece informação sobre as propriedades elásticas da superfície. Uma curva de força é a representação da força de interação entre a ponta e a superfície em função da distância que os separa.

A figura 3.9 representa uma curva de força típica [36]. A figura 3.9 e análise que aqui fazemos prendem-se apenas com a curva de força determinada em vácuo. Este será o caso mais simples de explicar, uma vez que não necessitaremos de contar, por exemplo, com a presença da força de capilaridade.

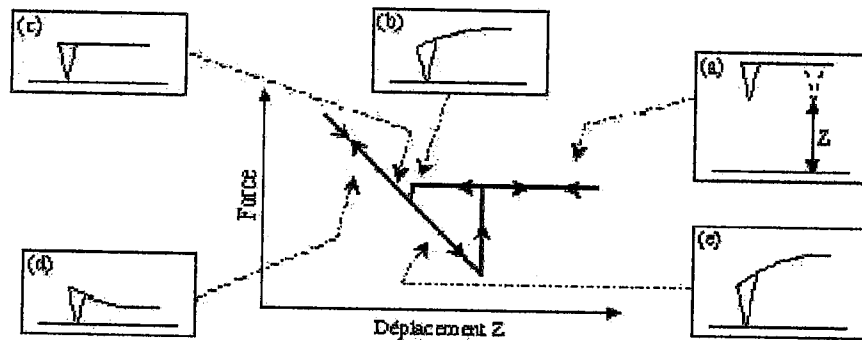


Fig. 3.9 – Representação da deflexão da sonda Δz proporcional à força aplicada F em função da distância ponta-mostra z .

A medição começa com a sonda longe da superfície (a), o que corresponde à parte horizontal da curva. A interação ponta-superfície não é suficiente para deflectir a sonda. A distância ponta-superfície começa a diminuir e, na nossa análise estamos a caminhar sobre a curva, para a esquerda. A uma certa distância, o gradiente da força de interação ponta-superfície torna-se superior à constante de elasticidade da sonda: a ponta deflecte bruscamente e entra em contacto com a superfície (b). A sonda continua a deflectir para a superfície: a força é agora negativa. Continuando a diminuir a distância Z , passa-se pela situação em que a sonda não está deflectida (força nula), a ponta está em contacto com a superfície (c). A partir daí, a diminuição da distância implica uma deflexão positiva da sonda (para cima) devido à repulsão (d).

Analisemos agora o afastamento ponta-superfície (Z aumenta: deslocamos para a direita sobre a curva). Assim que a força elástica devida à deflexão da viga se tornar mais intensa que a força de aderência entre a ponta e a superfície, a ponta afasta-se da superfície (situação E) voltando à situação inicial.

4 – OS ELEMENTOS FUNDAMENTAIS DO MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÓMICA

4.1. Introdução

Ao longo deste capítulo faremos uma breve descrição dos elementos fundamentais da constituição da cabeça de um AFM: sonda, sistema piezoeléctrico de posicionamento (scanner) e sistema de detecção (cf. fig. 3.1). Para além disso abordaremos também a influência da ponta e do scanner na resolução do microscópio.

4.2. A Sonda

A sonda, constituída por uma ponta de prova incorporada na extremidade de uma microviga, é provavelmente a parte fundamental do microscópio. As sondas para AFM são normalmente feitas de silício puro, óxido de silício (SiO_2) ou de nitreto de silício (Si_3N_4). As vigas apresentam-se normalmente sob duas formas: rectangulares e triangulares (ou em forma de “V”) [15, 30]. Actualmente as vigas em forma de “V” são as mais usadas, porque oferecem baixa resistência mecânica à deflexão vertical, e alta resistência às torções laterais. As suas dimensões típicas são: 100 a 200 μm de comprimento, 10 a 40 μm de largura, e 0,3 a 2 μm de espessura.

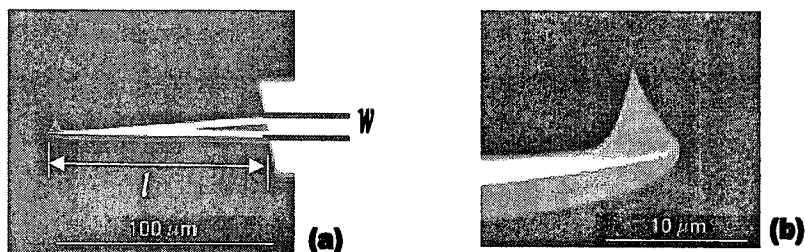


Fig. 4.1 – (a) Fotografia obtida por microscopia electrónica de uma viga com uma ponta incorporada [35] : comprimento l e largura w e (b) ampliação da ponta.

As vigas desempenham um papel fundamental na determinação da força de interacção entre a ponta e a superfície. Essa força pode ser estimada pela lei de Hooke: $F = -k \cdot \Delta Z$.

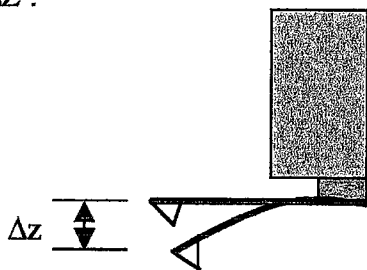


Fig. 4.2 – Ilustração da deflexão da viga.

onde k é a constante elástica da viga e Δz é o deslocamento correspondente à deflexão da viga produzida pela interacção com a superfície.

Binnig, Quate e Gerber mostraram através do cálculo das forças entre os átomos que era possível construir uma microviga adaptada à utilização num microscópio de força, com uma constante elástica na ordem dos 10 N/m [29]. Por comparação, uma viga rectangular em alumínio com um comprimento de 4 mm, uma largura de 1 mm e uma espessura de 10 μm tem uma constante elástica de 1 N/m. Nestas condições, uma força de 10^{-10} N pode produzir uma deflexão numa viga deste tipo na ordem de 1nm. As vigas para AFM devem ter constantes de elasticidade k optimizadas – menores que as constantes de elasticidade entre dois átomos num sólido ($\sim 10\text{N/m}$). Os valores típicos de k para as vigas disponíveis comercialmente variam entre 0,001 e 10 N/m, dependendo do material de que são feitas, da sua forma e das suas dimensões.

Outro aspecto importante relacionado com as vigas centra-se na sua frequência de ressonância. Esta frequência tem especial importância nos modos oscilantes (não-contacto e contacto intermitente). As frequências de ressonância das vigas apresentam valores elevados (10 kHz a 100 kHz), de modo a diminuir a sensibilidade às vibrações exteriores, tais como as vibrações dos edifícios (~ 20 Hz). O efeito das vibrações exteriores pode causar movimentos não desejados da ponta em relação à superfície. No entanto, como as vigas podem ser fabricadas com frequências de ressonância elevada, os efeitos produzidos pelas vibrações externas tornam-se mínimos, e o factor limitante é usualmente o resto do AFM. Portanto, a cabeça do AFM deve apresentar uma estrutura rígida e compacta.

As propriedades desejáveis para as vigas do AFM dependem do modo de funcionamento e da aplicação. Em modo de contacto, são preferíveis vigas bastante flexíveis que não produzam deformações na amostra. Em modo não contacto, são preferíveis vigas rígidas (pouco flexíveis) e com altas frequências de ressonância.

Evidentemente, a qualidade da ponta é igualmente importante. Inicialmente a ponta era um pequeno diamante colado na extremidade da viga. Actualmente a ponta e a viga constituem uma peça única desde o momento da fabricação. As pontas apresentam normalmente forma cónica ou piramidal, tendo uma extremidade com um raio de curvatura inferior a 50 nm.

4.2.1 – Relação entre a ponta de prova e a resolução alcançada

Uma vez que o AFM permite determinar a topografia de uma superfície em três dimensões espaciais (x , y , z), a resolução de que falamos é uma resolução lateral, num dos eixos de varrimento do plano, mas também uma resolução vertical em z , uma vez que a ponta segue o perfil da superfície ao longo das linhas de varrimento. Como a ponta tem uma dimensão finita, torna-se evidente que a minúcia do perfil determinado depende dela própria. A figura 4.3 mostra que o gráfico do perfil de uma linha aparecerá com distorções (“*artefactos*”) [37, 38], uma vez que a ponta, dadas as suas dimensões finitas, não será capaz de percorrer o perfil “exacto” da linha da superfície. Como exemplo podemos dizer que a ponta não conseguirá penetrar numa fenda ou vale de “diâmetro” inferior ao seu.



Fig. 4.3 – (a) “Perfil” obtido no varrimento de um “objecto” esférico e (b) no varrimento numa fenda.

A presença daqueles artefactos pode conduzir a uma interpretação errónea da imagem. As suas causas estão relacionadas com a geometria da ponta, mas também com a rugosidade da superfície. Portanto, a resolução lateral em AFM é

um parâmetro que não tem uma definição exacta [39]. Para uma amostra pouco rugosa a resolução poderá ser da ordem do raio de curvatura da extremidade da ponta, ou seja, de poucos nanómetros, mas para uma superfície mais rugosa a resolução poderá ultrapassar as dezenas de nanómetros de acordo com a forma da ponta utilizada.

4.3 – O Scanner

Nas microscopias de varrimento por sonda o movimento relativo entre a ponta e a amostra é realizado por um scanner. Dependendo do modelo do SPM, o scanner movimenta a ponta sobre a amostra ou a amostra sob a ponta. O scanner é fabricado a partir de materiais piezoeléctricos. Um material piezoeléctrico pode sofrer alterações no seu tamanho (contrações ou expansões) sob a acção de um campo eléctrico externo [15]. A deformação relativa S exprime-se da seguinte forma:

$$S = dE$$

onde d representa um coeficiente de carga eléctrica e E o campo eléctrico.

A figura 4.4 esquematiza os dois tipos de scanner piezoeléctrico usados em SPMs.

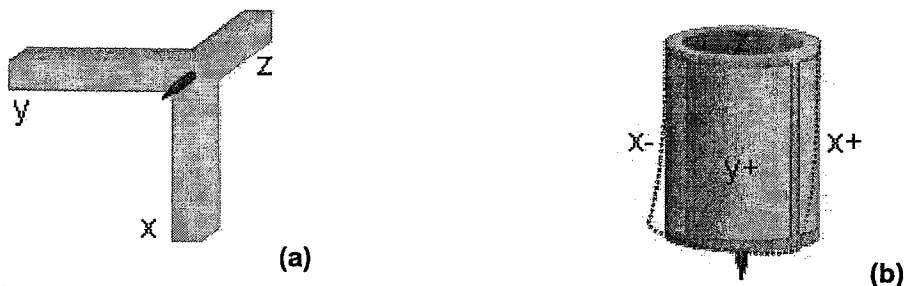


Fig. 4.4 – (a) Scanner constituído por três elementos piezoeléctricos ortogonais. (b) Scanner piezoeléctrico na forma de um tubo.

Actualmente a maior parte dos SPM usam scanners que são variações do tubo simples da fig. 4.4 (b). O tubo piezoeléctrico é constituído por um eléctrodo interno e por um eléctrodo externo. O eléctrodo interno é contínuo. O eléctrodo externo está dividido em quatro secções. Quando existe uma tensão eléctrica aplicada em secções opostas do eléctrodo externo (com respeito ao eléctrodo interno) o comprimento de uma parte do tubo diminui e o da outra parte aumenta.

Isto leva ao encurvamento do tubo. Os varrimentos no plano (x, y) realizam-se deste modo. Uma variação de potencial no eléctrodo interno com respeito a todas as secções do eléctrodo externo resulta num alongamento ou numa contracção do tubo ao longo do eixo z . O comportamento real de um tubo piezoeléctrico é mais complexo do que o descrito anteriormente, mas o princípio de funcionamento é o mesmo.

Como já referimos anteriormente, as tensões aplicadas ao eléctrodo interno (z) do scanner em cada ponto constituem os dados do AFM (modo de força constante).

A área máxima que pode ser varrida por um scanner piezoeléctrico depende das dimensões do tubo e do material de que é feito. No plano (x, y) os varrimentos típicos variam entre as dezenas de angstroms e os 100 μm . Na direcção vertical, os scanners conseguem “distinguir” variações de comprimento desde algumas fracções de angstrom até aos 10 μm .

O scanner piezoeléctrico apresenta-se como um dos elementos fundamentais do AFM (e dos outros SPM), valorizados pela alta resolução que podem oferecer, pelo facto de serem compactos e pela alta velocidade de resposta.

4.3.1 – Relação entre o scanner e a resolução alcançada

De acordo com a figura 4.5 o scanner move-se ao longo de uma linha e volta para trás. Então “salta” para a linha seguinte, faz o varrimento ao longo desta e volta para trás, e assim sucessivamente [30].

Enquanto o scanner se move ao longo de uma linha, fazendo com que a ponta dê pequenos “saltos”, os dados são registados digitalmente em intervalos de tempo regulares.

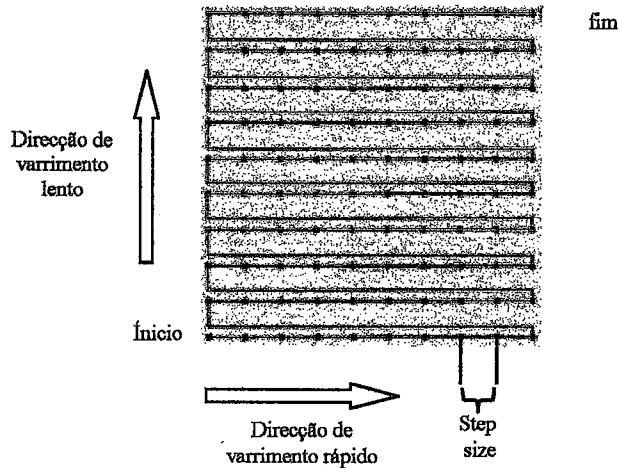


Fig. 4.5 – movimento do scanner durante a aquisição de dados [30].

O espaço entre os pontos de dados é designado por *step-size*. O *step-size* é determinado pelo comprimento total da linha de varrimento e pelos número de pontos de dados por linha. Em quase todos os SPMs o comprimento das linhas de varrimento varia entre as dezenas de angstrom e os 100 μm , e o número de pontos por linha varia entre os 64 e os 512. Então, se considerarmos um varrimento de 512 pontos, para um varrimento de $(1 \times 1) \mu\text{m}$ teremos um *step-size* – e resolução lateral – de:

$$\frac{1 \times 10^{-6} \text{ m}}{512} \cong 2 \times 10^{-9} \text{ m} = 2 \text{ nm}$$

ou seja, aproximadamente 20 \AA .

4.4 – O Sistema Óptico de Detecção

A maior parte dos microscópios de força atómica utilizam o princípio da detecção óptica baseado na deflexão de um feixe laser [29]. Os deslocamentos da viga são medidos através da detecção de um feixe proveniente de um laser que é reflectido na parte superior da viga em direcção a um fotodetector. Este último é constituído por dois sectores, ou quatro se quisermos detectar também os movimentos de torção da viga. Esta técnica de detecção é simples e versátil:

- Pode ser utilizada em qualquer tipo de ambiente (atmosfera normal, vácuo, meio líquido).
- Permite medir as forças de fricção.
- É pouco sensível à rugosidade e a possíveis contaminações na superfície da viga.
- A interação provocada pela incidência do laser na viga é desprezável.

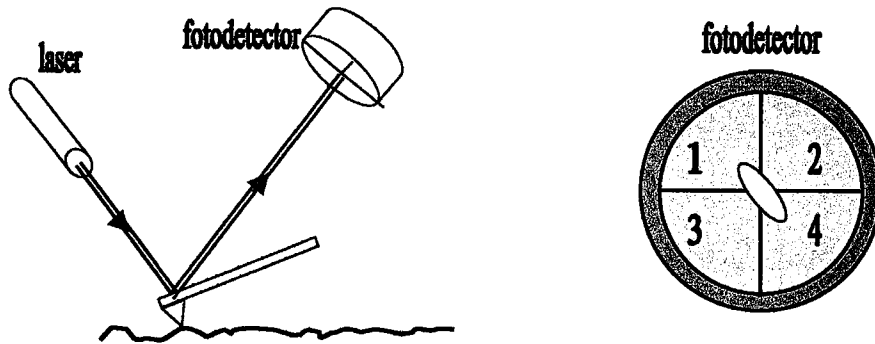


Fig. 4.6 – Descrição esquemática do sistema óptico de detecção da deflexão da viga [15].

No início da operação o sistema óptico é alinhado de modo que o raio emitido pelo laser seja focado na viga, e o raio reflectido incida no centro do fotodetector.

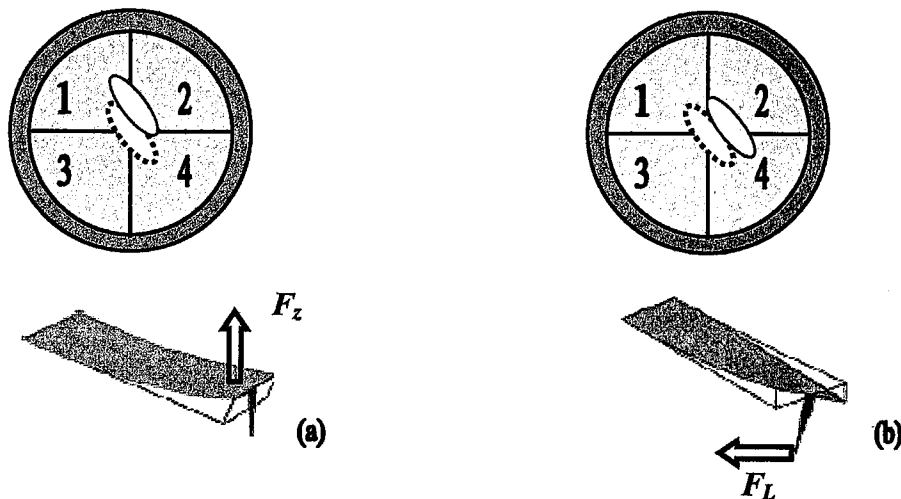


FIG. 4.7 – Relação entre os tipos de deformação da viga (em baixo) e a variação da posição de incidência do feixe laser no fotodetector (em cima): (a) deformação vertical e (b) deformação lateral [15].

Este sistema pode medir as deflexões da viga causadas pela força normal (F_z) e as torções da viga devido à componente lateral da força de interação [15]. Se os valores de referência da fotocorrente nas secções do fotodetector forem

designados por I_{01} , I_{02} , I_{03} , I_{04} , e I_1 , I_2 , I_3 , I_4 forem os valores da corrente após alterações na posição da viga, então as variações de corrente nos vários sectores do fotodetector $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ podem caracterizar o valor e a direcção da deflexão ou torção da viga. Isto é, a variação de corrente

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4)$$

é proporcional à deflexão da viga no eixo z (fig. 4.7(a)) e a variação

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3)$$

caracteriza as torções devidas às forças laterais (fig. 4.7(b)).

O valor ΔI_z é usado como parâmetro de “input” no sistema de feedback do AFM. O sistema de feedback mantém $\Delta I_z = \text{constante}$ com a ajuda do scanner, que controla a distância ponta-amostra de modo a fazer com que ΔZ seja igual ao valor ΔZ_0 estabelecido previamente pelo utilizador.

Quando se varre a amostra em modo de altura constante ($\Delta Z = \text{constante}$), a tensão no eléctrodo z do scanner fica registada na memória do computador como um dado sobre a topografia da superfície $z = f(x, y)$.

A resolução lateral é definida também pela sensibilidade deste sistema óptico. Fotodetectores como este usados em AFM, são capazes de medir deslocamentos do feixe do laser próximos de 1 nm. Logo, este sistema óptico permite obter resoluções laterais da ordem dos poucos nanómetros e resolução vertical melhor que 0,1 nm.

4.5. - Descrição do AFM do CEFITEC

Na *Observação por AFM de Superfícies de Amostras de Mármore após Tratamento Térmico* [40], utilizou-se um microscópio de força atómica TOPOMETRIX TMX 2000. O equipamento pertence ao *Laboratório de Engenharia*

Física do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CeFITec) – Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

► **Considerações gerais**

O Topometrix é um microscópio modular [41] com um scanner que move a ponta sobre a amostra. Tem também uma câmara de vídeo para uma visão ampliada da ponta e da amostra. As medições podem efectuar-se em atmosfera normal ou em meio líquido (com um scanner próprio).

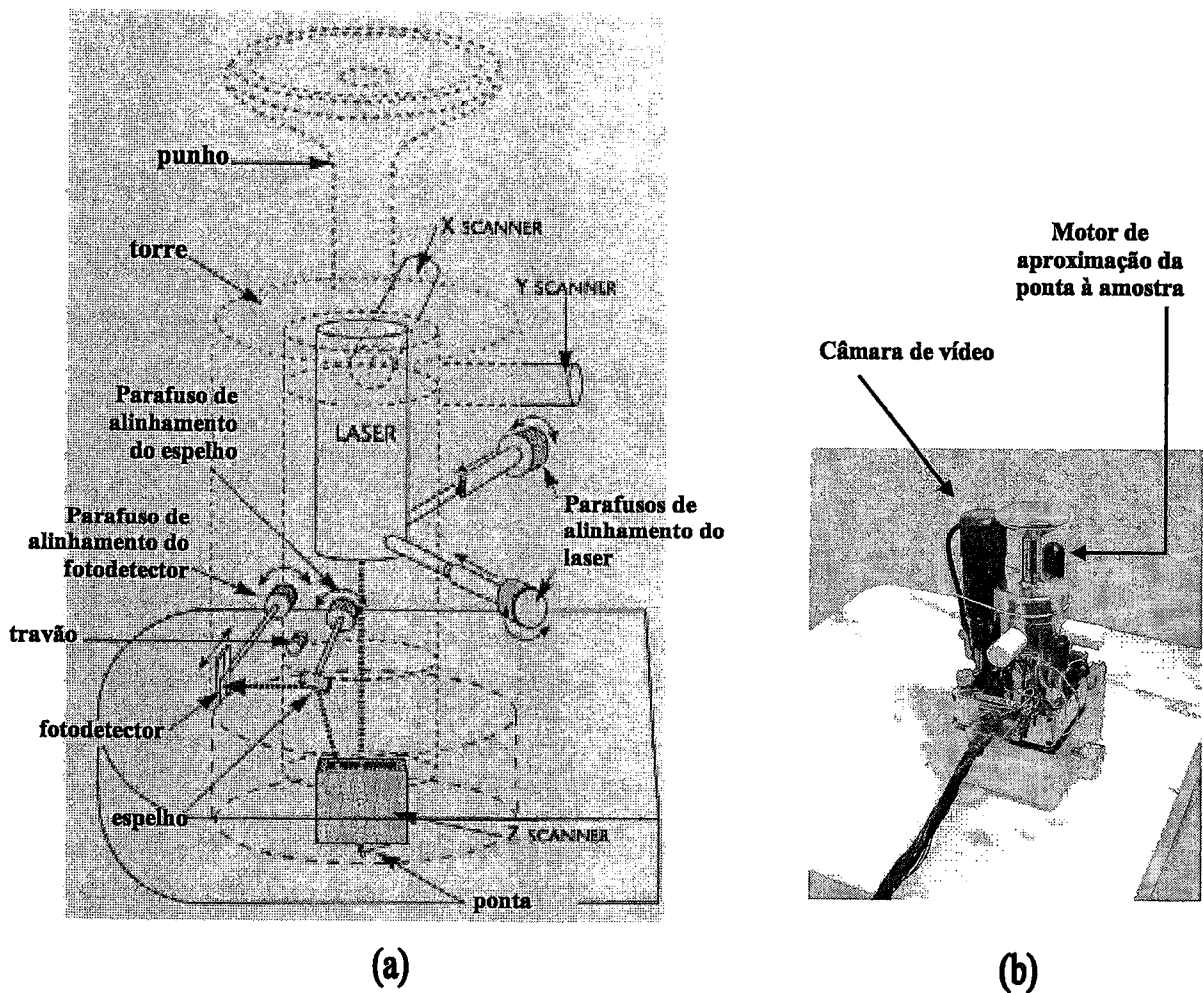
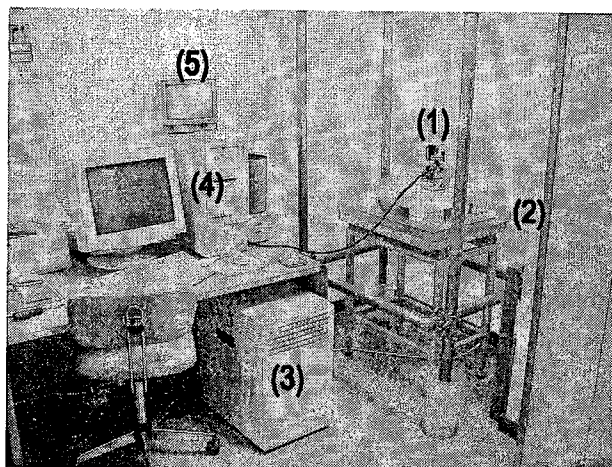


Fig. 4.8 – Constituição do AFM do CeFITec: (a) esquema ilustrativo dos componentes (b) fotografia.

Para evitar a influência de vibrações externas, que podem afectar o movimento da ponta, a cabeça do microscópio deve estar separada do resto do sistema e colocada numa plataforma que a isole, tanto quanto possível, das vibrações externas.



- (1) Cabeça do AFM
- (2) Mesa e plataforma isoladora
- (3) Unidade electrónica de controlo
- (4) Equipamento informático
- (5) Monitor de visualização da ponta e da amostra

Fig. 4.9 – Fotografia do AFM e do respectivo equipamento auxiliar.

► Dimensões

Os microscópios de força atómica, assim como os outros SPM, são pequenos e compactos.

Tabela 4.1 – Dimensões do Topometrix TMX 2000.

Largura	10,7 cm
Profundidade	10,2 cm
Altura	15,2 cm
Massa	1,4 kg

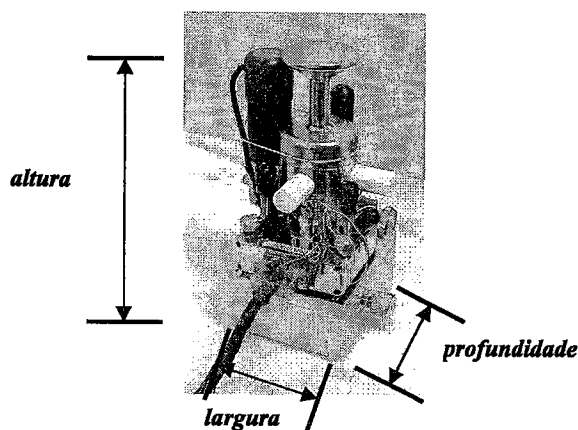


Fig. 4.9 – Fotografia do AFM do CeFITec com alusão às suas dimensões.

▶ **Scanners**

O scanner “standard” faz varrimentos de 100 μm em x e em y e de 10 μm em z . É possível adaptar um scanner de alta resolução que faz varrimentos de 2 μm em x e em y e de 0,8 μm em z .

Os piezos x e y estão colocados horizontalmente (cf. fig. 4.8) contra a torre do laser. O piezo z encontra-se separado, abaixo do laser, com a sonda montada directamente na sua parte inferior.

5 – PROCESSAMENTO E ANÁLISE DE IMAGENS AFM

5.1 INTRODUÇÃO

O processo de formação das imagens de AFM (ou de outro SPM), que ocorre durante o varrimento da ponta sobre a amostra, é acompanhado por um processo de digitalização, por intermédio de meios informáticos. As imagens digitalizadas são armazenadas no computador, para processamento, ou simples visualização. O processamento das imagens pode ser feito num computador diferente daquele em que foram adquiridas, com “software” próprio [13].

No estudo efectuado sobre amostras de mármore (ver capítulo 6) usámos um microscópio Topometrix TMX2000 (ver § 4.5). No processamento, análise e edição das imagens foi utilizado o programa TopoMetrix SPMLab NT Ver. 5.0, específico para aquele microscópio [42].

Ao longo deste capítulo descreveremos algumas das ferramentas usadas nos menus “Process” e “Analysis” do referido programa. Não é nosso propósito fazer uma descrição exaustiva de todas as ferramentas dos menus referidos, nem do algoritmo aplicado nos filtros de processamento, mas apenas, recorrendo a algumas delas, mostrar as potencialidades do microscópio e do correspondente software.

5.2 – PROCESSAMENTO

É muito frequente as imagens AFM apresentarem distorções causadas por imperfeições do aparelho e por influências externas: inclinação constante, imperfeições inerentes ao scanner, ruídos do hardware, instabilidade no contacto ponta-amostra, ruídos devidos a vibrações externas [15, 42].

Os algoritmos aplicados pelos filtros disponíveis no menu “Process” permitem-nos compensar as distorções sem adicionar erros aos dados. Dessa

forma podemos reduzir as imperfeições causadas pelos ruídos, detectar contornos, ou reforçar detalhes que tenham particular interesse.

5.2.1 – LEVELING: Subtracção da inclinação constante

A inclinação apresentada pelas imagens pode dever-se a: má colocação da amostra ou inclinação própria da amostra; flutuações da temperatura, que podem resultar em desvios da ponta; não linearidade no movimento do scanner. A inclinação das imagens implica um aumento na medida feita no eixo Z, o que faz com que os pequenos detalhes da superfície não sejam visíveis.

Num exemplo em que consideramos um corte transversal da amostra (fig. 5.1), verificamos que devido à inclinação podemos estar a considerar dados que não têm interesse.

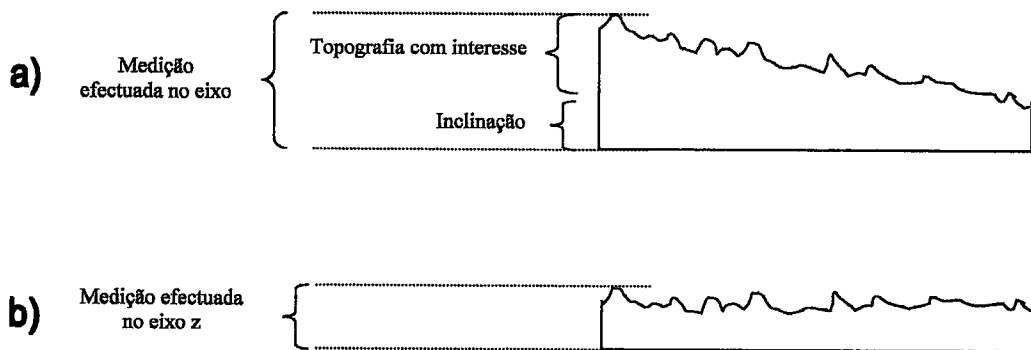


Fig. 5.1 – (a) Esquema ilustrativo de uma amostra com inclinação e (b) esquema relativo à mesma amostra após subtracção da inclinação com o software.

A figura 5.2 é uma ilustração real da aplicação do “leveling” numa imagem de mármore obtida com AFM.

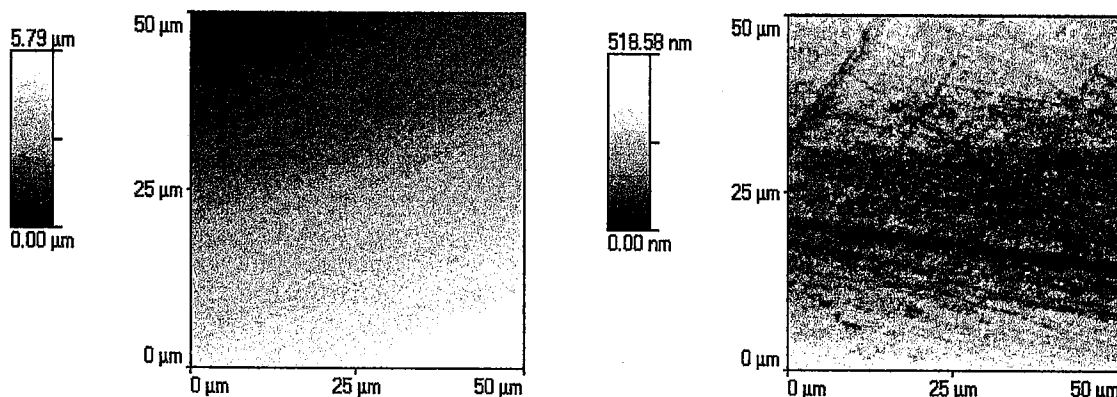


Fig. 5.2 – Imagem AFM de uma amostra de mármore (a) antes da subtracção da inclinação e (b) após a subtracção da inclinação.

A observação da fig. 5.2 torna evidente que o nível máximo indicado pelas duas escalas apresenta uma diferença de aproximadamente 10 vezes. Para além disso, em 5.2 (b) conseguimos visualizar muitos pormenores que antes não eram visíveis.

A figura 5.3 é uma representação tridimensional da imagem apresentada em 5.2 (b). O software pode criar gráficos tridimensionais das imagens. Esta é uma opção disponível no menu “Display”. A representação da imagem em três dimensões torna alguns pormenores da superfície mais evidentes.

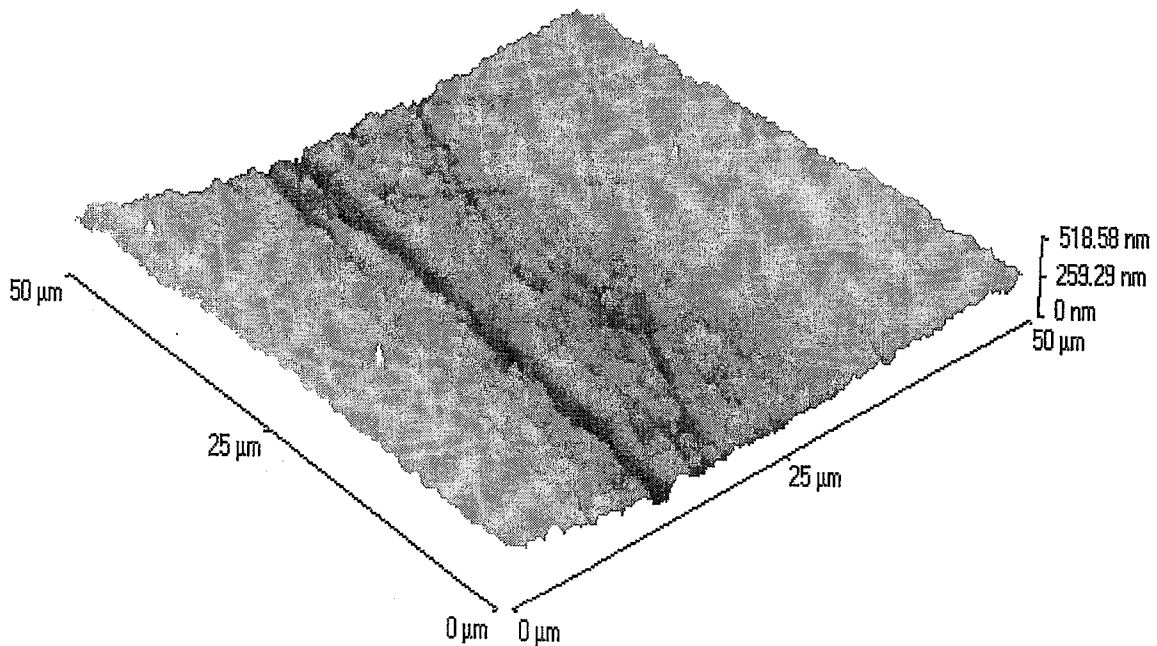


Fig. 5.3 – Imagem tridimensional correspondente à amostra da figura 5.2.

5.3 – ANÁLISE

No menu “Analysis” encontramos opções que nos permitem fazer um estudo quantitativo detalhado da imagem [42]. Podemos usar vários modos de análise. Neste ponto faremos uma breve descrição da análise ao nível do perfil de linha, rugosidade numa determinada área, contagem de grãos e detalhes sobre as suas dimensões.

5.3.1 – Perfil de uma linha

Quando seleccionamos a opção “Line Measure” no menu “Analysis” surge uma janela como a da figura 5.4. De imediato, no campo “file information”, surgem informações relacionadas com a medição feita no eixo z (Z_{min} e Z_{max}), a extensão do varrimento nos eixos x e y (Scan range) e a resolução (Resolution) em termos do número de pontos de dados em cada linha. Neste caso temos um “step-size” ou resolução lateral (cf. §4.3.1) dada por

$$\frac{50\mu\text{m}}{200} = 0,25\mu\text{m} = 2,5 \times 10^{-7} \text{m}$$

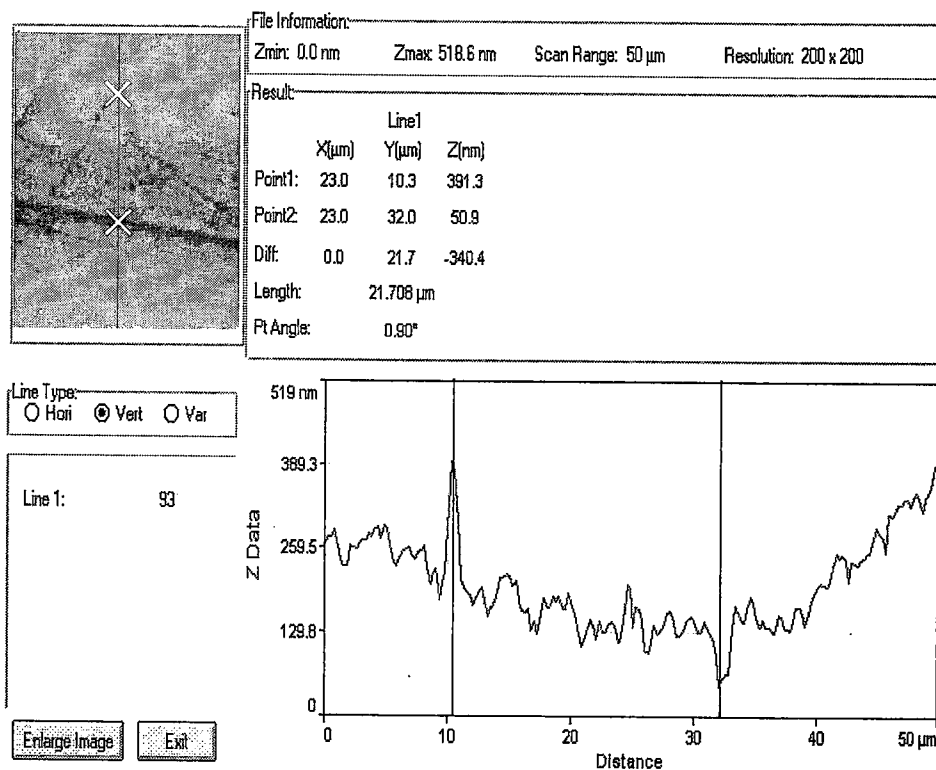


Fig. 5.4 – Aspecto da janela “Line Measure” do Menu “Analysis” com informações quantitativas sobre o varrimento efectuado e sobre os dois pontos marcados (x) sobre a linha de superfície seleccionada.

Podemos obter informação sobre o perfil de uma única linha. Para tal basta posicionarmos o cursor sobre a amostra e, com um clique no botão direito do rato, seleccionar a linha pretendida. No campo “Line Type” podemos optar por seleccionar linhas horizontais, verticais ou noutra direcção qualquer. Após a selecção de uma linha aparece uma representação do seu perfil no gráfico

(Z_{Data} vs $Distance$). Agora, sobre o gráfico, podemos seleccionar um ou dois pontos, que na figura estão representados pelas duas linha verticais sobre a área do gráfico. De imediato surgem diversas informações quantitativas sobre cada um dos ponto seleccionados.

5.3.2 – Rugosidade da superfície

Quando seleccionamos a análise de rugosidade surgem de imediato os parâmetros numéricos do campo “Whole Image” (ou “toda a imagem”). Também podemos seleccionar uma área restrita e só nessa altura surgem os parâmetros numéricos do campo “Partial Image” (ou imagem parcial).

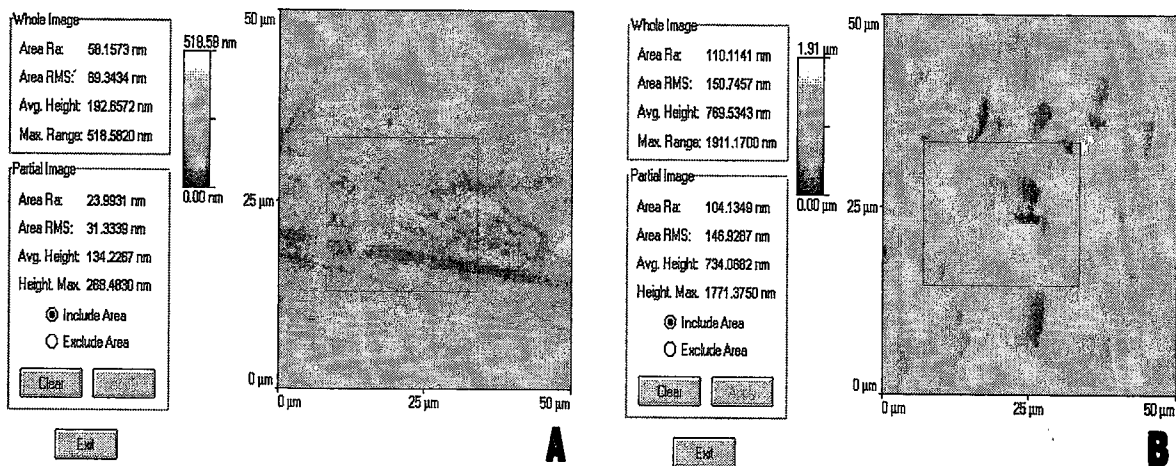


Fig. 5.5 – Análise de rugosidade de duas amostras diferentes de mármore.

A análise dos parâmetros numéricos de rugosidade, das duas imagens da figura 5.5, permite-nos concluir, por exemplo, que a amostra B apresenta maior rugosidade média na área total (~ 2 vezes). Por outro lado, nestes dois casos, a simples visualização das duas imagens levar-nos-ia, provavelmente, à mesma conclusão. Contudo, essa visualização não nos permitiria quantificar a diferença entre a rugosidade de uma e de outra amostra.

Os parâmetros indicados na análise quantitativa correspondente à figura 5.5 são definidos da seguinte forma [42]:

Area R_a – rugosidade média: a média aritmética dos desvios em relação ao valor médio da altura da imagem:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}|$$

Area RMS – raiz quadrada do valor médio dos quadrados dos desvios em relação ao ponto de altura média da imagem:

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}$$

Avg. Height – média aritmética definida como a soma de todos os valores de altura divididos pelo número de pontos de dados:

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i$$

Max. Range – diferença entre o maior e o menor valor de altura numa determinada área. No caso de toda imagem é equivalente a Z máximo.

5.3.3 – Análise do grão

Esta função permite-nos analisar os parâmetros relacionados com o número de grãos detectados, o seu volume total e área total, e com as características individuais do grão.

Na figura 5.6 apresentamos uma análise de grão efectuada numa imagem de uma amostra de mármore.

Neste caso foram encontrados 71 grãos em toda a amostra. O volume total ocupado pelos grãos detectados é de $63,89 \mu\text{m}^3$. Assim, o volume médio dos grãos encontrados será de aproximadamente $0,9 \mu\text{m}^3$. O volume do grão seleccionado é de $2,9 \mu\text{m}^3$. Para seleccionar um dos grãos, de modo a termos informações sobre um determinado grão individualmente, basta posicionar o cursor sobre o grão escolhido e fazer clique. Nesta figura podemos ainda ver dois histogramas: um

representa a distribuição dos volumes dos grãos e o outro a distribuição das áreas dos grãos.

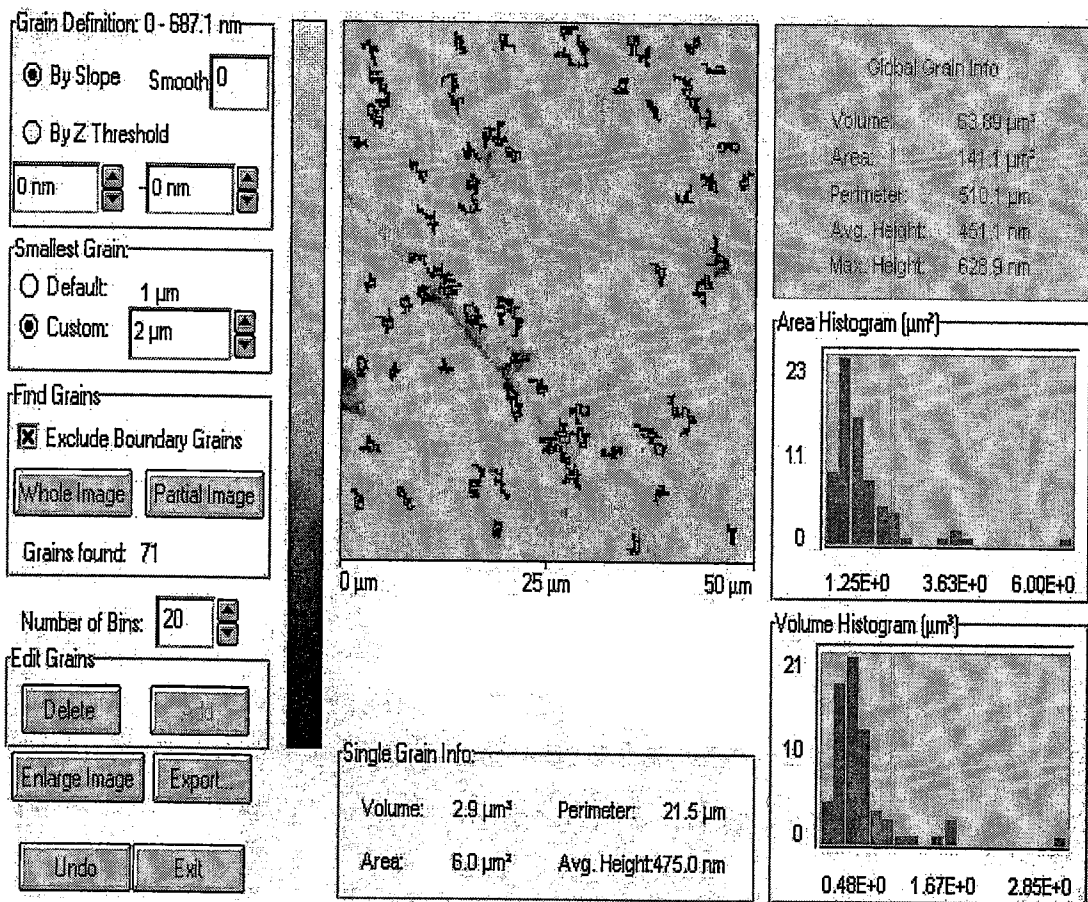


Fig. 5.6 – Ilustração das opções relacionadas com a análise de grão.

6 - OBSERVAÇÃO MEDIANTE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA DA SUPERFÍCIE DE AMOSTRAS DE MÁRMORE APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

6.1 Resumo/Abstract

Neste trabalho foi utilizado um microscópio de força atômica (AFM) no estudo de amostras de mármore de diferentes origens submetidas a tratamento térmico. Os resultados obtidos em experiências preliminares, sobre amostras da mesma origem, mostraram uma possível relação entre a duração do tratamento térmico e variações nalguns parâmetros físicos das amostras. O objectivo de todo o projecto centra-se na tentativa de encontrar uma ligação entre estes resultados e possíveis danos causados nas amostras por situações de choque térmico. Os primeiros resultados alcançados com amostras de origens diferentes, mostram comportamentos opostos das duas variedades de mármore após o mesmo tempo de tratamento térmico.

Palavras Chave: microscopia de força atômica, mármore, dimensões do grão

An atomic force microscope (AFM) study of marble using samples from two completely different origins and submitted to thermal treatments of variable duration was performed. With the first exploratory experiments, using samples of the same origin, we observe consistent changes in some physical parameters that can be related to the difference in duration of those thermal treatments. The aim of the whole project is to relate these results with possible damages originated by the thermal treatments. Then, preliminary studies have been performed using samples from two different origins. The first results show opposite behaviors of those marble samples after the same thermal treatment.

Keywords: atomic force microscopy, marble, grain size

6.2 Introdução

Num trabalho recente pode ler-se o relato sobre a degradação de painéis de mármore que cobrem fachadas de edifícios, onde os painéis começam a apresentar um encurvamento côncavo [43]. O fenómeno parece não poder ser atribuído apenas a alguma predisposição intrínseca ao material. Pelo contrário, parece que determinadas condições atmosféricas podem ser relacionadas com os danos descritos. Esta tendência de encurvamento apresentada pelo mármore tem sido objecto de estudo nos últimos setenta anos, desde Rayleigh [44], e alguns dos efeitos têm sido reproduzidos em laboratório, por aquecimento do material. As chuvas ácidas têm também sido invocadas para explicar estes efeitos, porque podem contribuir para a desintegração do material.

O trabalho de Carfagni centrou-se nos painéis de mármore da fachada do Alvar Aalto's Finland Hall em Helsínquia. Os resultados apresentados naquele trabalho dizem respeito a amostras que foram submetidas a um tratamento térmico do tipo gelo/degelo. No presente trabalho, por sugestão dos técnicos do CEVALOR (Centro Tecnológico para o Aproveitamento e Valorização das Rochas Ornamentais e Industriais), estudou-se o efeito produzido nas amostras quando submetidas a um choque térmico, em que após permanecerem numa estufa a 75°C eram colocadas em água a 20 °C.

6.3 Materiais e métodos

As experiências foram realizadas com um microscópio de força atómica TOPOMETRIX TMX 2000, usando um scanner de 100 µm. No entanto, um problema técnico levou-nos a limitar o varrimento a uma área de 50 x 50 µm. A aquisição de imagens foi feita em modo de não-contacto. No processamento e análise das imagens foi utilizado o software TopoMetrix SPMLab NT Ver. 5.0. Dada a inclinação das amostras as imagens apresentavam distorções que foram compensadas por aplicação de uma opção do software: leveling (subtracção de inclinações constantes).

Observámos dois conjuntos de amostras (fig. 6.1): um conjunto de quatro, de origem portuguesa da zona de Borba, referidas como B-0, B-15, B-22 e B-30, onde a letra indica a origem (B→Borba) e os algarismos indicam o número de ciclos térmicos a que as amostras foram submetidas, e um segundo conjunto de quatro, de origem italiana da zona de Carrara (e, de forma semelhante, referidas como C-0, C-15, C-22 e C-30).

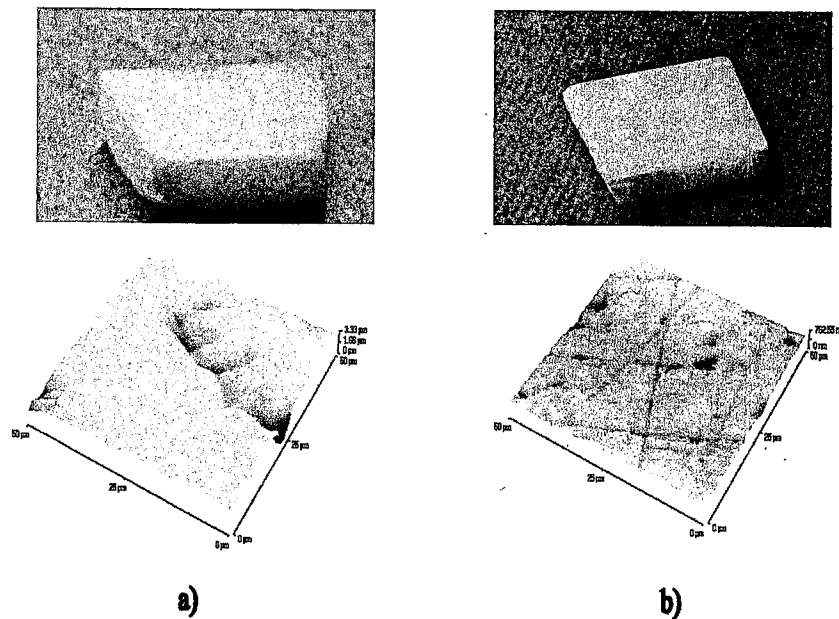


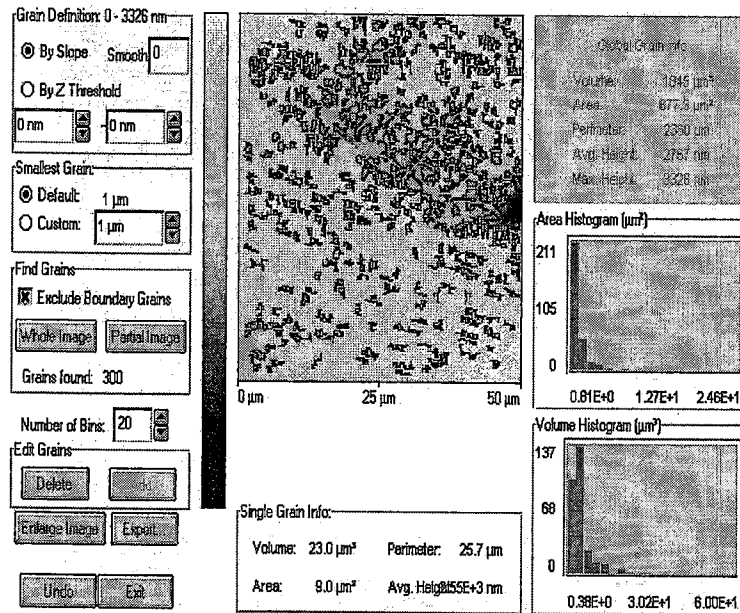
Fig. 6.1 – Fotografia de dois exemplares das amostras (em cima) e correspondentes imagens AFM a três dimensões (em baixo): a) Borba – 0 ciclos térmicos b) Carrara – 0 ciclos térmicos.

O tratamento térmico das amostras foi realizado no CEVALOR. As amostras permaneciam aproximadamente 18 horas numa estufa ventilada com temperatura de $70 \pm 5^\circ\text{C}$. De seguida eram colocadas em água com uma temperatura aproximadamente igual a 20°C , onde permaneciam durante 6 horas.

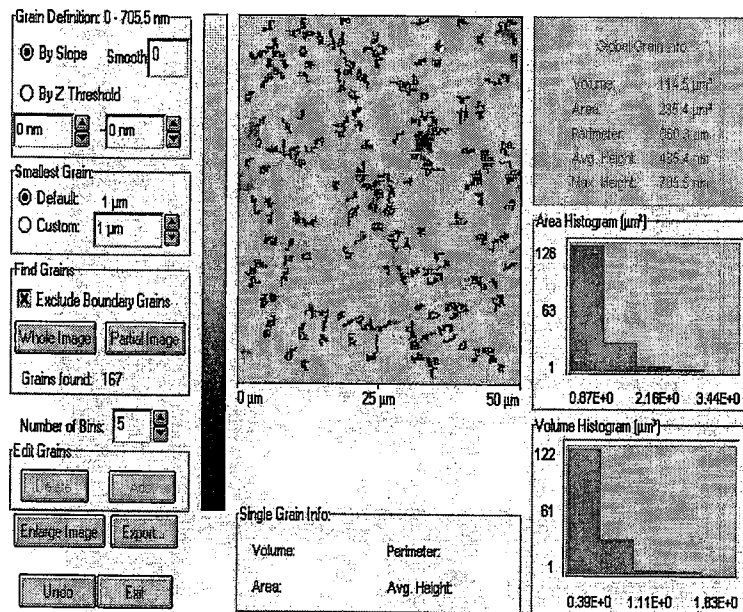
6.4 Resultados

Para cada uma das amostras foram efectuados 4 varrimentos em diferentes posições da superfície. Os primeiros resultados analisados dizem respeito a parâmetros do grão: número de grãos detectados e área média do grão. Efectuou-se uma análise de grão (“Grain analysis”) para cada um dos

varrimentos efectuado sobre cada uma das amostras, como o exemplificado na figura 6.2.



(a)



(b)

Fig. 6.2 – “Janela” de análise de grão do programa SPMLab para um dos varrimentos efectuados sobre as amostras B-0 em (a) e C-0 em (b).

A partir dos resultados recolhidos para cada varrimento calcularam-se os valores médios para cada amostra.

Nas tabelas que se seguem apresentamos os valores médios do número de grãos detectados e da área por grão. Na primeira análise o menor grão detectado poderia ter uma dimensão mínima de 0,01 μm ("smallest grain 0,01 μm "). na segunda análise utilizámos a opção "smallest grain 1,0 μm ".

Tabela 1 – Valor médio do número de grãos detectados por origem e por tamanho do grão.

Ciclos térmicos / n	N.º grãos / n			
	Borba		Carrara	
	($\geq 0,01 \mu\text{m}$)	($\geq 1,0 \mu\text{m}$)	($\geq 0,01 \mu\text{m}$)	($\geq 1,0 \mu\text{m}$)
0	2066	281	2891	121
15	2453	210	2730	161
22	2546	188	2571	199
30	2552	197	2355	248

Tabela 2 – Área média do grão por origem e por tamanho do grão.

Ciclos térmicos / n	Área média / μm^2			
	Borba		Carrara	
	($\geq 0,01 \mu\text{m}$)	($\geq 1,0 \mu\text{m}$)	($\geq 0,01 \mu\text{m}$)	($\geq 1,0 \mu\text{m}$)
0	0,604	2,528	0,355	1,399
15	0,464	3,223	0,393	1,457
22	0,437	2,832	0,427	1,503
30	0,424	2,423	0,492	1,329

A partir dos valores das tabela 1 e 2 elaborámos gráficos que mostram a variação daqueles parâmetros com o número de ciclos térmicos a que as amostras foram submetidas.

Na figura 6.3 mostramos os gráficos relativos à variação do número médio de grãos detectados em função dos ciclos térmicos. Na figura 6.4 mostramos os gráficos relativos à variação da área média por grão em função dos ciclos térmicos.

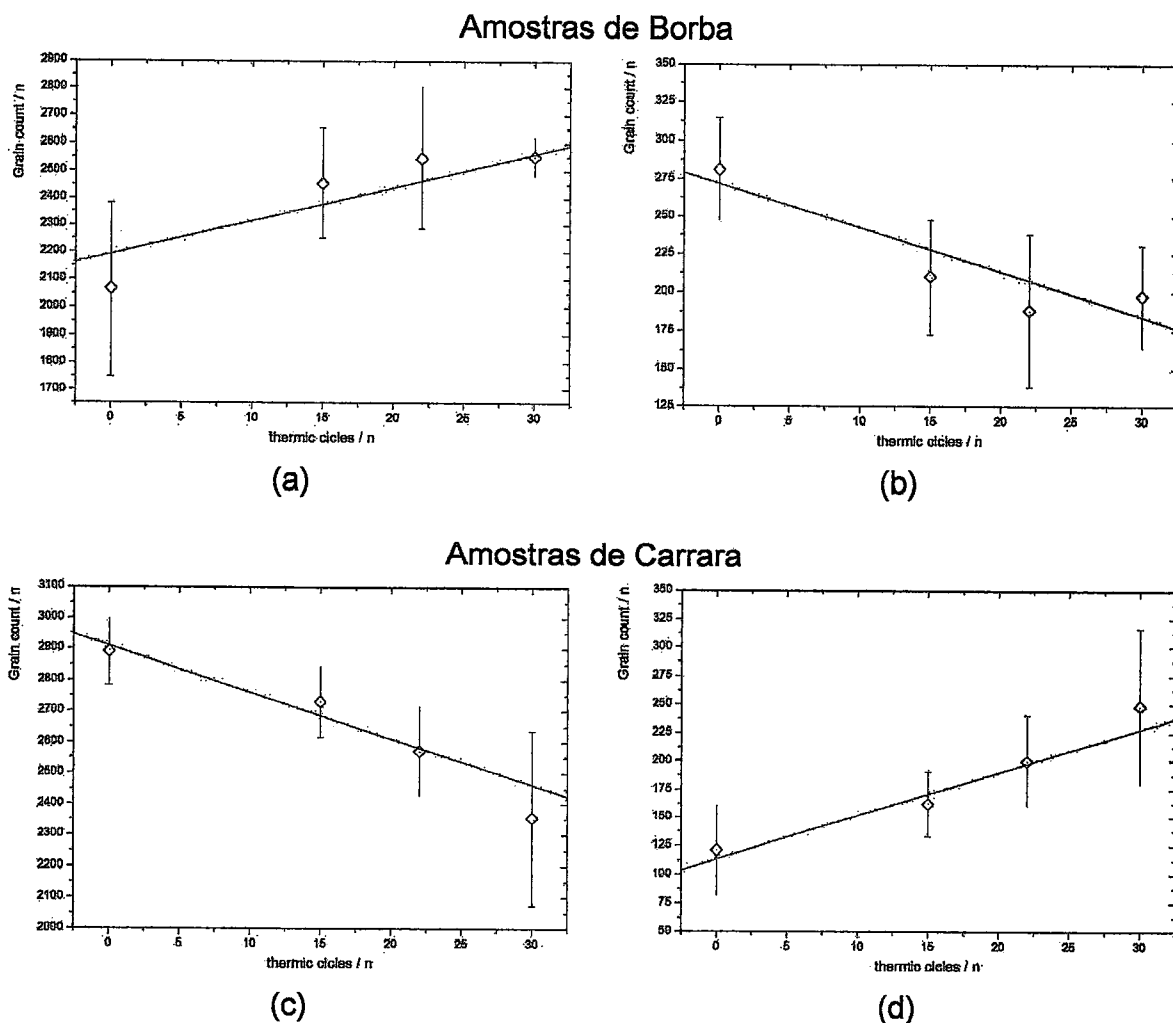
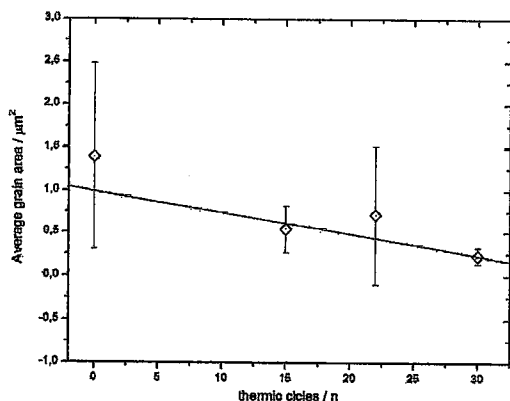
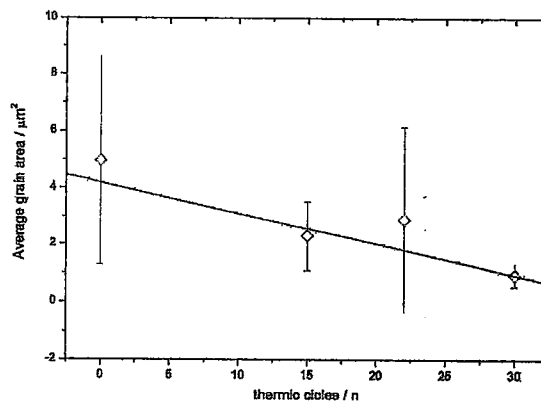


Fig. 6.3 – Gráficos (Número de grãos vs. Ciclos térmicos): (a) Borba "smallest grain" 0,01 μm (b) Borba "smallest grain" 1,0 μm (c) Carrara "smallest grain" 0,01 μm (d) Carrara "smallest grain" 1,0 μm .

Amostras de Borba

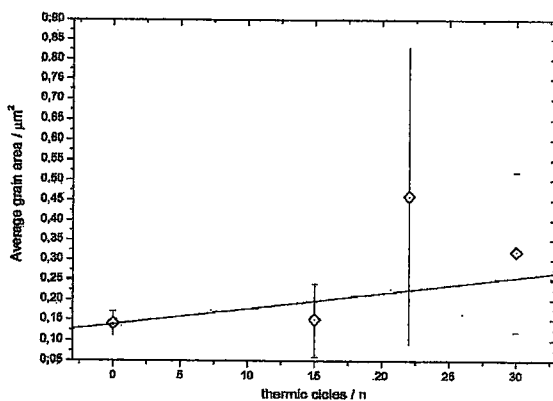


(a)

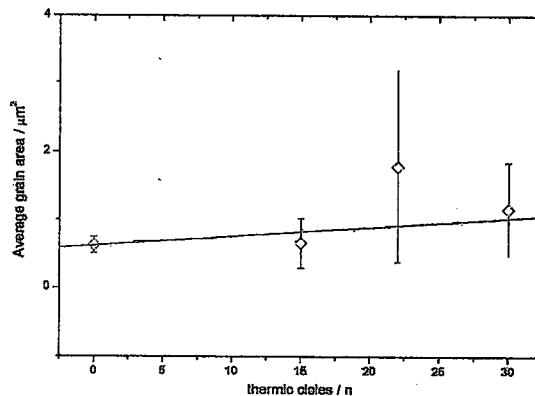


(b)

Amostras de Carrara



(c)



(d)

Fig. 6.4 – Gráficos (Área média por grão vs. Ciclos térmicos): (a) Borba "smallest grain" $0,01 \mu\text{m}$ (b) Borba "smallest grain" $1,0 \mu\text{m}$ (c) Carrara "smallest grain" $0,01 \mu\text{m}$ (d) Carrara "smallest grain" $1,0 \mu\text{m}$.

6.5 Conclusões

Até ao momento, analisámos apenas a variação de dois parâmetros relacionados com a morfologia do grão das duas variedades de mármore estudadas. Como se pode observar nos gráficos, o comportamento dos conjuntos de amostras B e C são completamente opostos: o aumento do número de ciclos térmicos parece favorecer a conglomeração de grãos de menores dimensões em grãos de maiores dimensões no caso das amostras C, uma vez que o número de

grãos de menores dimensões diminuiu e, de maneira correspondente, o número de grãos de maiores dimensões aumentou. No caso das amostras B, o efeito produzido pelo aumento do número de ciclos térmicos parece totalmente oposto, isto é, os grãos de maiores dimensões ter-se-ão decomposto em grãos mais pequenos, uma vez que o número de grãos pequenos aumentou e, reciprocamente, o número de grãos maiores diminuiu.

Em concordância com o que dissemos anteriormente, voltamos a confirmar diferenças de comportamento, nos dois conjuntos de amostras, quando calculamos a área média por grão. De um modo geral, este parâmetro aumenta com o número de ciclos para as amostras C e diminui para as amostras B.

Estes resultados deixam-nos optimistas quanto às potencialidades da microscopia de força atómica, no estudo de superfícies de mármore e de outras rochas ornamentais. No entanto, julgamos que uma interpretação mais exaustiva e precisa destes e de outros resultados, relativos ao material em causa, requer o complemento de um ponto de vista cristalográfico, que possa confirmar o modo como o tratamento térmico afecta a coesão interna do material, e a real origem daqueles comportamentos tão díspares.

CONCLUSÃO GERAL

Em 1959, na sua palestra apresentada no “meeting” anual da “American Physical Society” [51], Richard Feynman referiu o muito que havia por explorar “lá em baixo”, isto é, no “mundo” dos átomos e das moléculas. Nessa palestra chegou mesmo a sugerir a hipótese de manipulação da matéria átomo a átomo. Hoje, passados quase 46 anos sobre a palestra de Feynman, podemos afirmar que ainda há muito por explorar “lá em baixo”. Porém, a partir da data de desenvolvimento do STM, a “profecia” de Feynman tornou-se realidade. A partir dessa data, foi possível, utilizando os microscópios de efeito de túnel e de força atômica, manobrar átomos individualmente. Esta possibilidade abrirá, certamente, muitos campos de investigação. No entanto, como foi referido ao longo do trabalho, o STM e o AFM são já dois instrumentos de grande utilidade em várias áreas de investigação fundamental e aplicada, dada a sua grande versatilidade e altíssima capacidade de resolução.

Numa breve alusão às vantagens e desvantagens de cada um dos microscópio referidos, concluímos que é mais fácil atingir-se a resolução atômica com o STM do que com o AFM. Mas, por outro lado, o AFM pode ser usado no estudo de uma grande diversidade de amostras, enquanto que o STM só pode ser usado no estudo de amostras condutoras ou semi-condutoras.

Concentramo-nos agora no AFM, uma vez que é o microscópio descrito de forma mais pormenorizada neste trabalho. Uma vez que não tem limitações quanto ao tipo de amostras a estudar, acabou por se transformar num instrumento de uso mais generalizado do que o STM. Esta versatilidade quanto ao tipo de amostras a estudar é acentuada pela possibilidade de trabalho em diversos meios (atmosfera normal, vácuo, água) e pelos vários modos de funcionamento. Neste aspecto, a possibilidade de estudo de amostras biológicas constituiu um dos grandes “trunfos” do AFM. Muitos processos biológicos que acontecem em meio líquido podem ser visualizados em tempo real e, dada a fragilidade das amostras biológicas, pode utilizar-se um dos modos de não-contacto. O modo de contacto, por sua vez, possibilita uma enorme variedade de experiências, incluindo

determinação de atritos à escala nanométrica. O “modo” *Curva F vs. d* possibilita a determinação de certos parâmetros físicos da amostra (elasticidade, por exemplo) ponto por ponto. Enfim, é grande o rol de experiências realizáveis com um AFM, tendo sido neste trabalho principalmente abordadas as que se relacionam com determinações da topografia das superfícies. Para além de tudo isto, o AFM, tal como os outros SPM, é acompanhado de potentes ferramentas informáticas para processamento e análise das imagens, o que nos possibilita atingir muitos e diversos resultados.

O AFM sofreu grandes progressos desde 1986, mas é natural que venha ainda a progredir mais. São vários os “pormenores” que podem contribuir para uma maior eficácia do AFM: melhores sistemas de absorção das vibrações externas, maior estabilidade mecânica da cabeça do microscópio, uso de pontas de prova ainda mais finas do que as actuais, melhoria ao nível da linearidade dos materiais piezoeléctricos, etc.

Sobre o trabalho aqui apresentado recaem também algumas reflexões e conclusões. Em primeiro lugar julgamos que o objectivo principal, delineado no início de todo o processo, foi atingido – realização de uma dissertação num tema de física, contemporâneo e experimental. Para além disso, os resultados atingidos no projecto (investigação de amostras de mármore submetidas a tratamento térmico) deixam-nos relativamente satisfeitos e optimistas quanto à utilização da técnica no estudo de mármore ou de outros materiais similares. No entanto, como é óbvio, um maior desenvolvimento do projecto implicaria mais tempo e outras colaborações.

Um outro objectivo muito importante centrava-se na escrita de um trabalho que pudesse ser lido e compreendido por alunos do ensino secundário. Neste aspecto não podemos retirar conclusões, uma vez que esse objectivo não foi testado. Porém, estamos convictos que em algumas das partes do texto conseguimos atingir esse propósito e que noutras partes haverá muito a melhorar. Todavia, fica a garantia de que essa preocupação esteve sempre presente.

ANEXOS

ANEXO I – ESCALAS CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS OBJECTOS

Na vida diária convivemos com distâncias, alturas e comprimentos que, normalmente, são da ordem do metro ou do quilómetro. Na tabela que se segue comparamos estas escalas com as escalas características de “objectos muito grandes” e de “objectos muito pequenos”.

Tabela A1.1 – Escalas características do tamanho de alguns objectos [3].

ESCALAS GRANDES		ESCALAS PEQUENAS	
Objecto	Dimensão	Objecto	Dimensão
Buraco negro	$10^4 \text{ m} = 10 \text{ km}$	Objecto mais pequeno visível a olho nu.	10^{-4} m
Anãs brancas Terra	$10^7 \text{ m} = 10^4 \text{ km}$	Objecto mais pequeno visível com microscópio óptico	10^{-6} m
Júpiter	$10^8 \text{ m} = 10^5 \text{ km}$	Molécula grandes	10^{-8} m
Sol	$10^9 \text{ m} = 10^6 \text{ km}$	Átomos	10^{-10} m
Gigante vermelha Distância Terra-Sol	$10^{11} \text{ m} = 10^8 \text{ km}$	Núcleos	10^{-14} m
Tamanho da nossa galáxia	$10^{21} \text{ m} = 10^5 \text{ a.l.}^*$	Protões, neutrões	10^{-15} m

* a.l. – ano luz: 1 ano luz (a.l.) é a distância que a luz percorre durante um ano (10^{15} m)

ANEXO II – UNIDADES DE MEDIDA DE ENERGIA

A unidade SI para energia é o Joule, J. No entanto, em determinados campos, torna-se mais prático o uso de outras unidades de energia. Por exemplo, as partículas fundamentais têm uma carga que é igual ou é um múltiplo da carga do electrão e (carga fundamental) [45]. Assim, à escala dos fenómenos quânticos, torna-se mais prático a utilização de uma unidade chamada electrão-volt (eV).

Tabela AII.1 – Informações complementares sobre algumas Unidades de medida de energia [46].

Unidade	Símbolo	Corresponde a:	Utilizada em:
Joule	J	Trabalho realizado por uma força de um newton ao deslocar uma partícula ao longo de um metro, na mesma direcção da força	física, química, engenharia, biologia, etc.
Pequena caloria	cal	Energia utilizada para elevar de 1°C a temperatura de um grama de água	física, química, engenharia, biologia, etc.
Grande caloria (ou quilocaloria)	Cal (ou kcal)	Energia utilizada para elevar de 1°C a temperatura de um quilograma de água	nutrição, biologia, engenharia alimentar, etc.
Quilowatt-hora	kWh	Trabalho realizado durante uma hora por uma máquina que tem a potência de um quilowatt	electricidade, engenharia, economia, etc.
British Thermal Unit	BTU	Energia necessária para elevar de 1 grau Fahrenheit a temperatura de uma libra (0,454 kg) de água	ar condicionado, electricidade, engenharia, economia, etc.
Tonelada equivalente de petróleo	tep	Energia que pode ser obtida a partir de 1000 kg de petróleo bruto	indústria petrolífera, engenharia, economia, etc.
Electrão-volt	eV	Um electrão-volt é a energia adquirida por uma partícula de carga e (carga elementar) quando é acelerada num campo eléctrico com uma diferença de potencial de um volt.	física das partículas, física nuclear, engenharia biomédica, etc.

Tabela AII.2 – Equivalência entre diversas unidades de energia e a unidade SI.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ BTU} = 1,05435 \times 10^3 \text{ J}$$

$$1 \text{ Cal} = 4184 \text{ J}$$

$$1 \text{ tep} = 4,186 \times 10^{10} \text{ J}$$

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

ANEXO III – ALGUNS COMPLEMENTOS SOBRE O MOVIMENTO OSCILATÓRIO E ONDAS

AIII.1 – Movimento Oscilatório

Um sistema descreve um movimento oscilatório se efectuar um movimento de vaivém (mudando, por isso, periodicamente de sentido) em torno de uma posição de equilíbrio [47].

Um pêndulo gravítico e uma mola elástica são exemplos de **osciladores mecânicos**, uma vez que o movimento resulta da interacção gravítica, no primeiro, e de forças de natureza elástica, no segundo. Cargas eléctricas como, por exemplo, electrões, sujeitos a interacções de natureza eléctrica e magnética, podem oscilar. É o que se passa numa antena emissora de radiação. Neste caso, os electrões são **osciladores electromagnéticos**.

Um movimento oscilatório, à semelhança de qualquer outro movimento periódico, pode ser caracterizado pelas grandezas:

Frequência, f , é o número de oscilações que uma partícula do sistema executa em cada segundo. A sua unidade S.I. é o Hertz (Hz), ou seja, s^{-1} .

Período, T , é o tempo correspondente a uma oscilação completa. A sua unidade no S.I. é o segundo.

O período está relacionado com a frequência com que o movimento se processa. Da definição destas duas grandezas podemos concluir que:

$$f = \frac{1}{T}$$

Uma outra grandeza muito utilizada é a frequência angular, ω . Esta grandeza relaciona-se com as duas anteriores do seguinte modo:

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f$$

All.1.1 – Oscilações livre e oscilações forçadas

Uma **oscilação livre** é aquela que o oscilador executa quando é abandonado a si próprio, numa posição que não é a de equilíbrio.

As oscilações livres de qualquer oscilador realizam-se com uma frequência que depende apenas das características deste, denominando-se, por isso, **frequência própria do oscilador** (f_0, ω_0).

Um sistema está sujeito a **oscilações forçadas** se a frequência com que são executadas é imposta por acção de uma força aplicada exteriormente. Esta frequência denomina-se **frequência aplicada** (f_a, ω_a).

O fenómeno da **ressonância** acontece quando, através de uma acção exterior, se impõe ao sistema uma frequência igual à sua frequência própria – **frequência de ressonância** (f_{ress}, ω_{ress}). Nestas condições a amplitude de oscilação é máxima.

All.1.2 – Movimento Harmónico Simples (MHS)

O movimento oscilatório mais simples e mais importante é o MHS.

Por definição, diz-se que uma partícula executa um MHS ao longo do eixo X quando o seu deslocamento x , em relação à origem do sistema, é dado, como função do tempo, pela relação

$$x = A \sin(\omega t + \alpha) \quad [45].$$

A grandeza $\omega t + \alpha$ é denominada **fase** (mede-se no SI em rad) e α é a fase inicial, isto é, o valor da fase para $t = 0$. O deslocamento máximo, A , em relação à origem, é a amplitude do MHS.

A velocidade da partícula é

$$v = \frac{dx}{dt} = \omega A \cos(\omega t + \alpha).$$

Analogamente, a aceleração é dada por

$$a = \frac{dv}{dt} = -\omega^2 A \sin(\omega t + \alpha) = -\omega^2 x,$$

que indica que, num MHS, a aceleração é sempre proporcional e de sentido oposto ao deslocamento.

Assim, a força que deve agir sobre uma partícula de massa m para que esta oscile com MHS é

$$F = ma = -m\omega^2 x = -kx$$

com

$$k = m\omega^2 \quad \text{ou} \quad \omega = \sqrt{k/m}.$$

Sendo k uma constante própria de cada sistema. Se o sistema for, por exemplo, uma mola elástica a constante k denomina-se constante elástica.

A partir das equações anteriores obtêm-se as equações

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \quad \text{e} \quad f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}},$$

que dão o período e a frequência de um MHS em função da massa e da constante elástica da força aplicada.

AIII.2 – Ondas e Movimento Ondulatório

Quando há uma alteração das propriedades físicas ocorre uma perturbação. Essa perturbação pode consistir num impulso, ou num grupo de impulsos se houver repetição [48].

Movimento ondulatório é, pois, o movimento de propagação de um impulso ou de um grupo de impulsos.

O movimento ondulatório dá-se sem transporte de matéria. As ondas transportam energia e momento linear.

O movimento ondulatório é caracterizado pelo período, T , pela frequência, f , e pelo comprimento de onda, λ .

O comprimento de onda, λ , é a distância percorrida pela onda num período. É igual à distância de uma crista (ou de um vale) à crista seguinte (ou vale seguinte (fig. AIII.1).

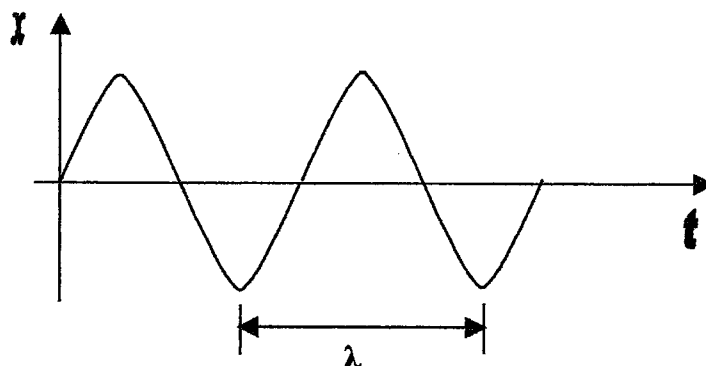


Fig. AIII.1 – Esquema de uma onda com indicação do comprimento de onda.

AIII.2.1 – Equação fundamental das ondas

A velocidade de uma onda é de 1 comprimento de onda por 1 período:

$$v = \frac{\lambda}{T} \quad \text{ou} \quad v = \lambda \times f$$

AIII.2.2 – Difracção

A difracção, fenómeno estudado pelo físico francês A. Fresnel (1788-1827), é um fenómeno ondulatório cuja explicação pode assentar no modelo apresentado nas figura AIII.2:

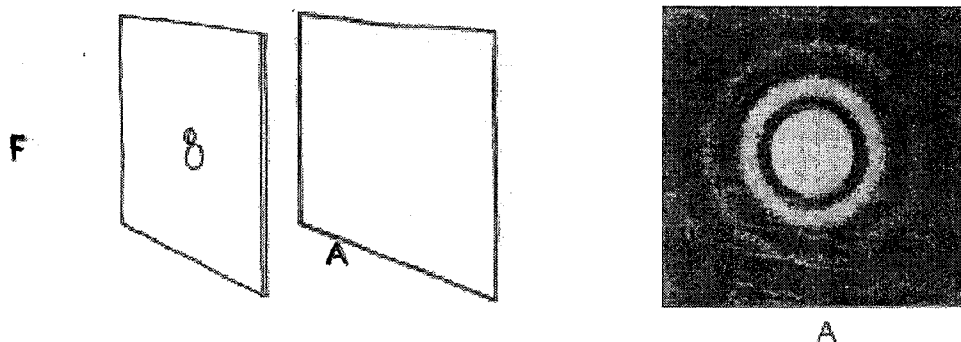


Fig AIII.2 – *Experiência de Fresnel (esquema). A luz monocromática proveniente da fonte F atravessa um pequeno orifício circular O e incide no alvo A. A imagen obtida no alvo A não é um círculo luminoso distinto da sombra como seria de esperar, mas um círculo luminoso rodeado de coroas circulares alternadamente brilhantes e escuras. Ondas luminosas difractam-se contornando obstáculos [1].*

Como vimos no capítulo 1, também as partículas quânticas, dada a sua natureza dual, podem originar padrões de difracção.

ANEXO IV – EQUAÇÃO DE SHRÖDINGER

De onde retirámos esta equação? De parte alguma.
Não é possível derivá-la a partir de algo
conhecido. Surgiu da mente de Schrödinger.

Richard Feynman

Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961) estabeleceu uma equação de onda para descrever o comportamento dos electrões no átomo [1, 2, 3].

Baseado nas ideias de De Broglie, introduziu nessa equação a condição de dualidade partícula-onda para o electrão.

Com a resolução dessa equação obtêm-se soluções, funções de onda que, por tratamento matemático adequado, nos informam para cada estado energético do electrão sobre a maior ou menor probabilidade de o localizar num dado ponto do espaço.

A equação de Schrödinger é a equação básica da Mecânica Quântica Ondulatória. O próprio Schrödinger mostrou a equivalência formal entre a "sua" mecânica ondulatória e a chamada Mecânica Quântica Matricial de Heisenberg.

Da mesma maneira que Isaac Newton adivinhou as equações dinâmicas que descrevem a mecânica clássica, Schrödinger adivinhou a lei dinâmica que descreve quantitativamente o movimento de objectos quânticos. Estas equações, por constituírem os fundamentos das mecânicas clássica e quântica, não podem ser deduzidas, tendo que ser obtidas intuitivamente.

Um dos ponto-chave para se chegar à equação de Schrödinger, consiste em postular que a função de onda, $\Psi(\vec{x}, t)$, que descreve o sistema quântico, satisfaz o Princípio de Conservação da Energia. E mais, a função de onda deve incorporar, simultaneamente, as características ondulatórias e corpusculares do sistema quântico. Esta ligação é feita pelas relações de De Broglie.

O Princípio de Conservação de energia vem traduzido por

$$(T + U)\Psi = E\Psi$$

em que T é a energia cinética e U a energia potencial.

A energia cinética, $T = \frac{1}{2}mv^2$, e o momento linear, $p = mv$, relacionam-se através da equação

$$T = \frac{p^2}{2m}.$$

Assim, a relação da conservação da energia pode escrever-se como

$$\left[\frac{p^2}{2m} + U(\vec{x}) \right] \Psi(\vec{x}, t) = E\Psi(\vec{x}, t).$$

Então, para uma onda plana, por exemplo:

$$\Psi(\vec{x}, t) = Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}$$

chegaríamos a

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi(\vec{x}, t)}{dx^2} + U(\vec{x})\Psi(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t)$$

uma equação diferencial parcial, de 2ª ordem no espaço e de 1ª ordem no tempo, que descreve a evolução espaço-temporal da função de onda $\Psi(\vec{x}, t)$. Nesta última equação \hbar é a constante de Planck, h , dividida por 2π .

ANEXO V

CEITEC Research Centre for Physics and Technological Development
LEF – Laboratory of Physics Engineering

Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Évora
Homens Sabidos com Longa Esperança Histórica

SURFACE OBSERVATION BY AFM OF MARBLE SAMPLES AFTER THERMAL TREATMENT

J. LOPEZ, Y. NUNES, M. J. P. MANEIRA AND M. P. DOS SANTOS
CEITEC – Department of Physics, Faculty of Sciences and Technology, New University of Lisbon, P-2020-016, Caparica, PORTUGAL.
*CEITEC and also Department of Physics, University of Evora, P-7000-671, Evora, PORTUGAL.

Keywords: atomic force microscopy, marble, rugosity, grain size

Abstract
An atomic force microscope (AFM) study of marble samples of the same origin and submitted to two different thermal cycle treatments of variable duration was performed. The analysis of the first exploratory experiments tries to observe consistent changes in some physical parameters that can be related to the difference in duration of those thermal treatments. The aim of the whole project is to relate these results with possible damages originated by the thermal treatments in order to see if the thermal cycles used can reproduce some natural damage processes. Then, preliminary studies have been performed using samples from two completely different origins. The first results show opposite behaviors of those marble samples after the same thermal treatment.

Introduction
In recent years some degradation of marble covered facades, where the marble slabs exhibit a tendency towards concave bowing, has been reported [1]. Because of the irregularity of this phenomenon instead of a random distribution, it seems that it cannot be attributed to some intrinsic properties of the material, like the release of some internal stress. On the contrary, it seems that some heavy atmospheric conditions can be responsible for this damage. This subject of marble bending has been studied for several years since Rayleigh [2], and some of the effects have been reproduced in laboratory by heating the material. Acid-rain attack has also been invoked to explain these effects, because it would cause the disintegration of the binding material between grains and the consequent loss of rock cohesion.

Experimental Results
The experiments were performed with an atomic force microscope (AFM) TOPOMETRIX TMX 2000, using a dry scanner of 100 µm. We observed two similar sets of marble samples: one set of four, from a Portuguese supplier of Borba (referred as B0, B15, B22 and B30, the numbers indicating the how many times the sample was submitted to the same thermal cycle), and a second Carrara set of four from an Italian supplier (and similarly referred as C0, C15, C22 and C30). At least four scanings in different positions of the marble surface were obtained for each sample, and we averaged the results of all the scanings of each sample, that we present in the graphics (Figure 2).

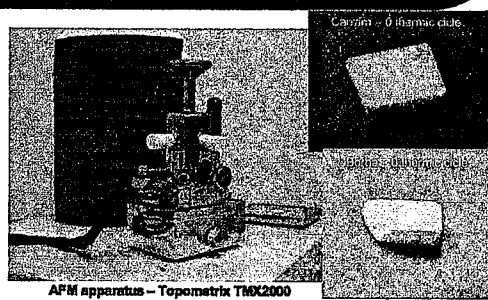
The thermal cycles were performed by CEVALOR (Technological Centre for Ornamental and Industrial Stones Valorization), in Borba (Portugal).

Conclusions
In Figure 1 the topographic images of some of the scanings of each set of samples can be seen. The results from these figures have been treated using the software SPM 98, specific for this TOPOMETRIX equipment.

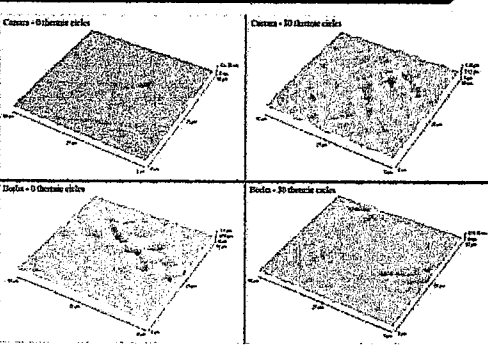
For these preliminary results, we have only analyzed the increase/decrease of grain size with the number of thermal cycles is shown. As can be seen from the graphics, the behavior of samples sets B and C are quite opposite: the increasing number of thermal cycles seems to favor the conglomeration of small grains into bigger ones in the case of C samples, as the count decreases for smaller grains, and correspondingly increases for the bigger ones. In the case of the B samples, the effect seems opposite, with bigger grains decomposing into smaller ones along with the increase of the treatment cycles. In accordance, the same opposite behavior is also valid when we obtain the average grain area per grain that increases with the number of cycles for C samples and decreases for B samples.

Further results will be needed from a crystallographic point of view to confirm in what way the thermal treatment is changing the internal cohesion of the material, and the real origin of those opposite behaviors. The final applications for those materials can depend on the prevailing properties of the materials under varying thermal conditions.

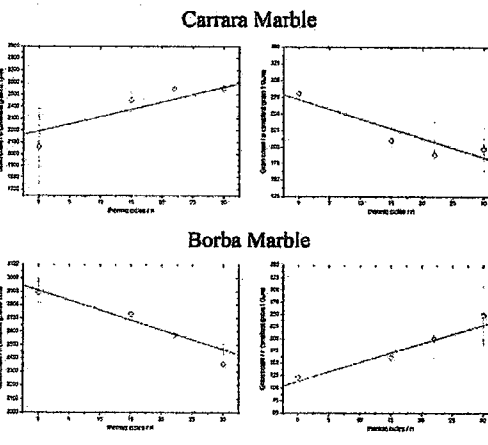
References
[1] G. ROYER-CARRFAGNI, *Consolidating and Building Materials*, vol. 13, p. 449 (1989)
[2] A. RAYLEIGH, *Proc. R. Soc. London*, p. 265 (1834)



AFM apparatus – Topometrix TMX2000



Preliminary results



ACKNOWLEDGEMENT
The authors are thankful to CEVALOR (Technological Centre for Ornamental and Industrial Stones Valorization) for providing the samples and performing the thermal treatments.

Uma parte do trabalho experimental de observação de amostras de mármore com o AFM, foi apresentado a 18 de Maio de 2005, na forma de poster, ao “The Worldwide Congress on Materials and Manufacturing Engineering and Technology COMMENT'2005”, que se realizou em Gliwice-Wisla, na Polónia, entre os dias 17 e 19 de Maio de 2005, tal é referido na secção “Poster Session” em <http://www.comment.polsl.pl/main.php?cn=0&title=POSE&mi=6&app=poster>.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Faria, A.M., Ribeiro, M.I. e Sá, M.T. (1985). *Química 10*. 4ª ed., Didáctica Editora. Lisboa.
- [2] Videira, A.L.L. (1991). *O Mundo Quântico*. Apontamentos não editados, cedidos aos alunos, no âmbito da cadeira de Física Quântica da Licenciatura em Ensino de Física e Química – Universidade de Évora.
- [3] Hey, T. e Walters, P. (1989). *El Universo Quântico*. Alianza Editorial. Madrid. (tradução em castelhano do original: *The Quantum Universe*, Cambridge University Press, 1987).
- [4] Gil, V. e Cardoso, A. (1989). *Química 1º volume – fundamentos da estrutura e propriedades da matéria*. 4ª ed. Coimbra
- [5] Deus, J. D. et al. (2000). *Introdução à Física*. 2ª ed. McGRAW-HILL de Portugal Lda. Lisboa.
- [6] Alonso, M. e Finn, E. (1968). *Fundamental University Physics III – Quantum and Statistical Physics*. Addison-Wesley Publishing Company.
- [7] Jenkins, F. e White, H. (1965). *Fundamentals of Optics*. 4ª ed. McGRAW-HILL.
- [8] Alonso, M. e Finn, E. (1972). *Física: um curso universitário II - Campos e Ondas*. Edgard Blücher Ltda. São Paulo.
- [9] Ruska, E. (1986). *The development of the electron microscope and of electron microscopy*.
Em <http://nobelprize.org/physics/laureates/1986/ruska-lecture.pdf> (10/01/05)
- [10] Aido, A. et al (1982). *Física para o 12º ano de Escolaridade*. Livraria Sá da Costa Editora, Lisboa.
- [11] Zanette, S. E Caride, A. (2000). *As novas imagens da matéria*. Ciência Hoje, **27** (162) 32-38.
Em <http://cienciahoje.uol.com.br/controlPanel/materia/view/309> (14/01/05)
- [12] West, P. (2003). *Inspecting Surfaces With a Sharp Stick: Scanning Probe Microscopy – Past, Present, and Future*. *Microscopy Today* **11** (2) 5-8.
- [13] Gonçalves, M.R. et al (1995). *Microscopia de varrimento por sonda (SPM)*. *Gazeta de Física*, **18** (4) 14-20.
- [14] San Paulo Hernando, A. *Dinámica de la Microscopia de Fuerzas con modulación de amplitud: descripción teórica e implicaciones experimentales*. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas – Facultad de Ciencias / Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
Em <http://usuarios.lycos.es/alvarosph/Professional.html> (23/09/04)
- [15] Mironov, V.L. (2004). *Fundamentals of scanning probe microscopy*. RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES INSITUTE OF MICROESTRUTURES. Nizhny Novgorod.
Em <http://www.ntmdt.ru/SPM-Techniques/SPM-Textbooks/> (20/04/05)
- [16] Binnig, G. e Rohrer, H. (1986). *Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence*. *Rev. Mod. Phys.*, **59** (3) 615-625.
- [17] Binnig, G. e Rohrer, H. (1983). *Scanning tunneling microcopy*. *Surface Science* **126** 236-244.

- [18] Binnig, G. e Rohrer, H. (1985). *Scanning tunneling microscopy*. Surface Science **152/153** 17-26.
- [19] Behm, R.J., Garcia, N. e Rohrer, H. (eds.) (1990). *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, 1-25.
- [20] Wickramasinghe, H. (1989). *Scanned-Probe Microscopes*. Scientific American **261** (4) 74-81.
- [21] Gomer, R. (1986). *Possible mechanisms of atom transfer in scanning tunneling microscopy*. IBM J. Res. Develop. **30** (4) 428-430.
Em <http://www.research.ibm.com/journal/rd/304/ibmrd3004L.pdf> (15/03/05)
- [22] Binnig, G. e Rohrer, H. (2000). *Scanning Tunneling Microscopy*. IBM J. Res. Develop. **44** (1/2) 279-293.
Em <http://www.research.ibm.com/journal/rd/441/binnig.pdf> (15/03/05)
- [23] Behm, R.J., Garcia, N. e Rohrer, H. (eds.) (1990). *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, 475-496.
- [24] *Principle of Scanning Probe Microscopy*, Interface Physics Group, em [http://www.physics.leidenuniv.nl/sections/cm/ip/group/Principle of SPM.htm](http://www.physics.leidenuniv.nl/sections/cm/ip/group/Principle%20of%20SPM.htm) (última actualização 13/09/04).
- [25] *The Scanning Tunneling Microscope - What it is and how it works*. Surface Physics Group - Institut für Allgemeine Physik/Technische Universität Wien, em http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/stm_schematic.html (última actualização em 08/06/05).
- [26] *Scanning Tunneling Microscope*. Crommie Condensed Matter Research Group/University of California, em http://www.physics.berkeley.edu/research/crommie/research_stm.html (última consulta em 25/06/05).
- [27] Binnig, G. *et al* (1986). *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett. **56** (9) 930-933.
- [28] Binnig, G. *et al* (1987). *Atomic Resolution With Atomic Force Microscope*. Surface Science **189/190** 1-6.
- [29] Rugar, D. e Hansma, P. (1990). *Atomic Force Microscopy*. Physics Today **43** (10) 23-30.
- [30] Howland, R. e Benatar, L. (1993). *A Practical guide to Scanning Probe Microscopy*. Park Scientific Instruments.
- [31] Albrecht, T.R. e Quate, C.F. (1987). *Atomic resolution imaging of a nonconductor by atomic force microscopy*. J. Appl. Phys. **62** (7) 2599-2602.
- [32] Bustamante, C. e Keller, D. (1995). *Scanning Force Microscopy in Biology*. Physics Today **48** (12) 32-38.
- [33] Behm, R.J., Garcia, N. e Rohrer, H. (eds.) (1990). *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, 443-462.
- [34] Chinaglia, E. *Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica (SPM)*.
Em <http://www.shimadzu.com.br/analitica/aplicacoes/SPM/SPM.pdf> (17/04/05)
- [35] <http://www.ntmdt.ru/SPM-Techniques/Principles/> (última consulta em 24/06/05).
- [36] Decossas, S. *Nanotribologie par microscopie à force atomique sur des nanotubes de carbone*. These pour obtenir le grade de Docteur en Science et Structure des Matériaux dans l'Université Grenoble I, Grenoble.
Em http://www.nano-tek.org/phdthesis/these_decossas.pdf (21/10/04)

- [37] West, P. E Starostina, N. (2003). *How to recognize and avoid AFM image artifacts*. *Microscopy Today* **11** (3) 20-26.
- [38] <http://spm.phy.bris.ac.uk/techniques/AFM/> (última consulta em 24/06/05)
- [39] Brian, T. e Epell, S. (2002). *Lateral resolution in scanning force microscopy*. *Microscopy Today* **10** (3) 32.
- [40] Lopes, J., Nunes, Y., Maneira, M. e Santos, M.P. (2005). *Surface observation by AFM of marble samples after thermal treatment*. Poster apresentado em 18/05/2005 ao "The Worldwide Congress on Materials and Manufacturing Engineering and Technology COMMENT'2005".
- [41] TopoMetrix Corporation (1996). *Explorer instrument operation manual*.
- [42] TopoMetrix Corporation. *SPMLab software reference manual*.
- [43] Royer-Carfagni, G. (1999). *Some considerations on the warping of marble façades : the example of Alvar Aalto's Finland Hall in Helsinki*. *Construction and Building Materials* **13** 449-457.
- [44] Rayleigh, A. (1934). *The bending of marble*. *Proc. R. Soc. London* 266-279.
- [45] Alonso, M. e Finn, E. (1972). *Física: um curso universitário I - Mecânica*. Edgard Blücher Ltda. São Paulo.
- [46] Caldeira, C. et al (2002). *TERRA EM TRANSFORMAÇÃO (Ciências Físicas e Naturais, Componente de Ciências Físico-Químicas, 3º Ciclo do Ensino Básico)*. Didáctica Editora. Lisboa.
- [47] Bello, A. e Caldeira, H. (1995). *Ritmos e Mudanças – Física 11º Ano*. Porto Editora. Porto.
- [48] Sá, M.T.M. (1998). *Física – 11º Ano*. Texto Editora. Lisboa.
- [49] Silva, L. e Valadares, J. (1987). *Manual de Física – 12º Ano 2º volume*. 2ª ed., Didáctica Editora. Lisboa.
- [50] Caldeira, C. et al (2003). *SUSTENTABILIDADE NA TERRA (Ciências Físicas e Naturais, Componente de Ciências Físico-Químicas, 3º Ciclo do Ensino Básico)*. Didáctica Editora. Lisboa.
- [51] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (25/06/05)