



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CAMPUS A. C. SIMÕES  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JENNIFER NATHIELI DA SILVA ROTANDARO DE OLIVEIRA

**INFLUÊNCIAS DO TIPO DE SONDA, SUBSTRATO E MEIO CIRCUNDANTE NAS  
CURVAS DE FORÇA DE ADESÕES POR AFM.**

Maceió

2022

JENNIFER NATHIELI DA SILVA ROTANDARO DE OLIVEIRA

**INFLUÊNCIAS DO TIPO DE SONDA, SUBSTRATO E MEIO CIRCUNDANTE NAS  
CURVAS DE FORÇA DE ADESÕES POR AFM.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de Alagoas para a  
obtenção do título de Mestra em Física.  
Orientador: Prof. Dr. Samuel Teixeira de Souza

Maceió

2022

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

O48i Oliveira, Jennifer Nathieli da Silva Rotandaro de.  
Influências do tipo de sonda, substrato e meio circundante nas curvas de força de adesões por AFM / Jennifer Nathieli da Silva Rotandaro de Oliveira. – 2022.  
62 f. : il. color.

Orientador: Samuel Teixeira de Souza.  
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 61-62.

1. Microscópio de força atômica. 2. Curvas de força. 3. Força de adesão. I. Título.

CDU: 539.61

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que se recusam a desistir do que realmente vale a pena (em especial, da vida).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, pois sem Ele nada seria possível. Grata por não me deixar sozinha, pois Ele sempre está comigo em todos os momentos, bons e ruins. Agradeço Por falar comigo quando necessito ouvir Sua voz, por me amar de uma forma tão grande que minha capacidade humana, por si só, não consegue compreender.

Agradeço a ANA (minha mamãe) por me gerar e me dá à luz, pelo seu amor de mãe que aquece o meu coração, por sua companhia (minha melhor amiga) e por suas comidas gostosas. Agradeço ao GEORGE (meu papai) por me gerar e me dá à luz, por seu amor, por ser uma inspiração e por assistir tv comigo. Agradeço ao JEFFERSON (meu esposo) por todo o seu amor, que eu amo, por me ajudar em casa, por seu apoio, por me aceitar com toda a minha família, por ser um diferente bom, por seus cuidados, seus abraços que me transmite calma e por sua esperteza com os cálculos, que me ajuda a refletir sobre alguns problemas que me tiram do sério. Agradeço a dona JOSEFA (minha sogra) e ao seu JOSÉ (meu sogro) por se importarem e cuidarem de mim e por muitas vezes me alimentarem quando eu não fazia o almoço e jantar. Agradeço a vó LUZINETE, ao vô SEBASTIÃO e vó MARIA DO CARMO por serem meus avós, e permitirem que eu os ame todos os dias. Agradeço aos meus tios e primos que não vou citar nomes, caso contrário, coloco o nome de todos. Todas essas coisas que eles fizeram e fazem por mim, me ajudaram a chegar até aqui e me farão ir mais longe.

Agradeço a ANA, a JULIANA, ao Professor EDUARDO e a todos os outros integrantes do GON, por estarem no barco da ciência comigo e por muitas vezes me inspirarem. Agradeço pela companhia no laboratório, e lanches que às vezes compram para mim.

Agradeço a SAMARA, ao FRANKLIN, ao LUCAS, ao MELKSEDEQUE e a ROSÁLIA por serem pessoas especiais, por suas conversas e por suas presenças que me fazem tão bem.

Agradeço ao professor Dr. SAMUEL (meu orientador) por me orientar muito bem, ser didático e criativo, por me incentivar a ser uma pesquisadora melhor, por motivar as pessoas que trabalham com ele, pelas caronas para o laboratório durante o período de pandemia e por me emprestar um computador para que eu pudesse trabalhar nesse trabalho, pois o meu computador idoso não servia para isso (e vou comprar um com a bolsa que vou ganhar no doutorado).

Agradeço a Prof. Dra. ELAINE e a Prof. Dra. GEOVANA por aceitarem participar da composição da banca avaliadora deste trabalho que é um marco tão importante na minha carreira e vida.

E por fim, agradeço as entidades que apoiam financeiramente os pesquisadores a desenvolverem trabalhos como este. Em particular, agradeço a CAPES.

E Deus enxugará de seus olhos toda lágrima; e não haverá mais morte, nem pranto, nem clamor, nem dor, porque as primeiras coisas são passadas. E o que estava assentado sobre o trono disse: Eis que faço novas todas às coisas. E disse-me: Escreve, porque estas palavras são verdadeiras e féis. E disse-me: Está cumprido. Eu sou o Alfa e o Ômega, o princípio e o fim. A quem quer que tiver sede, de graça lhe darei da fonte da água da vida. Quem vencer herdará todas as coisas; e eu serei seu Deus, e ele será meu filho. – Apocalipse de João, 21:4 – 7.

## RESUMO

Neste trabalho usamos as curvas de forças obtidas através do microscópio de força atômica (AFM) para estudar a influência das sondas, substratos e meios nas adesões ponta-substrato. Foram usadas as sondas HYDRA – 100NG, ACCESS – EFM e a ACT – SS, cujas pontas são de silício (Si) e Silício revestida com platina (Pt). Os experimentos foram realizados em três etapas. Na primeira etapa, realizamos experimentos fazendo a interação das sondas sobre um substrato de vidro em ar, e, através das curvas de forças obtidas foi observado que ocorreu uma maior adesão na interação das sondas HYDRA – 100NG e ACT –SS com pontas de si. Na segunda etapa, para cada sonda usada foram realizadas medidas da interação com dois substratos diferentes: o vidro e a mica, em ar. Para esse caso, as curvas de forças AFM mostraram que a adesão das sondas HYDRA – 100NG e ACT –SS sobre a mica diminuiu enquanto que a adesão sobre a mica da sonda com ponta revestida com Pt, ACCESS – EFM, aumentou. Na terceira etapa do experimento, para cada sonda e para cada substrato foram realizadas as medidas em ar e em líquido, e em todas as curvas obtidas foram observadas uma diminuição da força adesiva em relação às medidas feitas em ar. Esses resultados são importantes, pois muitos estudos usando o AFM necessitam saber como é o comportamento das forças de adesão nas interações ponta-substrato, como por exemplo, a funcionalização de pontas e substratos para a construção de nanobiosensores baseados em AFM.

**Palavras-chave:** AFM, Curvas de força AFM, Forças de adesão.



## ABSTRACT

In this work we use force curves obtained through the atomic force microscope (AFM) to study the influence of probes, substrates and media on tip-substrate adhesions. The probes HYDRA – 100NG, ACCESS – EFM and ACT – SS were used, whose tips are made of silicon (Si) and silicon coated with Platinum (Pt). The experiments were carried out in three stages. In the first step, we carried out experiments by interacting the probes on a glass substrate in air, and, through the force curves obtained, it was observed that there was a greater adhesion in the interaction of the HYDRA - 100NG and ACT -SS probes with Si tips. In the second step, for each probe used, measurements of the interaction with two different substrates were performed: glass and mica, in air. For this case, the AFM force curves showed that the adhesion of the HYDRA – 100NG and ACT –SS probes on the mica decreased while the adhesion on the mica of the probe with Pt coated tip, ACCESS – EFM, increased. In the third stage of the experiment, for each probe and for each substrate, measurements were carried out in air and in liquid, and in all the curves obtained, a decrease in the adhesive force was observed in relation to the measurements made in air. These results are important, since many studies using AFM need to know how the behavior of adhesion forces in tip-substrate interactions, such as the functionalization of tips and substrates for the construction of nanobiosensors based on AFM.

**Palavras-chave:** AFM, AFM force curves, Tip-substrate adhesion.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>19</b>
2.1	MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA.....	19
2.1.1	Princípio de funcionamento do AFM.....	19
2.1.2	Sistemas para a detecção das forças .....	20
2.1.3	Processo de varredura na geração das imagens.....	21
2.1.4	Modos de operação .....	22
2.1.4.1	<i>Modo contato (cantilever estático).....</i>	<i>23</i>
2.1.4.2	<i>Modo não – contato (cantilever oscilante).....</i>	<i>24</i>
2.1.4.3	<i>Modo contato intermitente.....</i>	<i>25</i>
2.1.5	Experimentos usando o modo contato .....	25
2.1.5.1	<i>Medidas da força em função do deslocamento.....</i>	<i>26</i>
2.1.5.2	<i>Espectroscopia de força .....</i>	<i>27</i>
2.1.5.3	<i>Elasticidade e Adesão nas curvas .....</i>	<i>32</i>
<b>3</b>	<b>ADESÃO.....</b>	<b>34</b>
3.1	FORÇA DE ADESÃO .....	34
3.1.1	Forças de van der Waals .....	35
3.1.2	Forças de menisco .....	39
<b>4</b>	<b>SISTEMA DE VARREDURA AFM E SUBSTRATOS UTILIZADOS.....</b>	<b>44</b>
4.1	SISTEMA MULTIVIEW 1000TM.....	44
4.1.1	Detector sensível à posição (PSD).....	45
4.1.2	Espelhos .....	45
4.1.3	Sondas .....	46
4.1.3.1	<i>Pontas .....</i>	<i>48</i>
4.1.4	Suporte para sondas .....	50
4.2	SUBSTRATOS.....	51

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>53</b>
5.1	METODOLOGIA.....	53
5.2	INFLUÊNCIA DA SONDA SOBRE AS CURVAS DE FORÇA.....	53
5.3	INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO SOBRE AS CURVAS DE FORÇA .....	55
5.4	INFLUÊNCIA DO MEIO NAS CURVAS DE FORÇA .....	57
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os microscópios são instrumentos que tem como principal finalidade ampliar imagens de objetos com pequenas dimensões. Ou seja, esses instrumentos permitem observar o que é impossível enxergar a olho nu. Desde a sua invenção, no final do século XVI, os microscópios têm sofrido modificações tornando-se cada vez mais sofisticados.

Os primeiros microscópios a serem desenvolvidos foram os microscópios ópticos, que necessitam de lentes e luz visível para a ampliação das imagens. O primeiro microscópio óptico era composto apenas por duas lentes e três tubos que podiam ser ajustados para adquirir a ampliação desejada, que era de no máximo 10 vezes o tamanho original do objeto [1]. Com o aprimoramento da tecnologia, esses instrumentos foram aperfeiçoados resultando em microscópios mais evoluídos como os microscópios eletrônicos [2], que ao invés de usar fótons para a iluminação da amostra, usam elétrons para a obtenção das imagens ampliadas que permitiam um aumento de até 100 mil vezes o tamanho original da amostra.

No início da década de 1980, começou a ser desenvolvida a geração dos microscópios de varredura por sonda, dentre os quais está incluso o Microscópio de Força Atômica (AFM) [3]. Como o próprio nome sugere, o processo de formação das imagens ocorre por meio de uma varredura sobre a superfície da amostra utilizando uma sonda com uma ponta atômica afiada em sua extremidade. Ou seja, ao contrário dos microscópios anteriormente mencionados, o AFM não se baseia na utilização de lentes, fótons ou elétrons para a formação das imagens. Essas são obtidas através das forças de interação entre os átomos na superfície da sonda e da amostra, podendo ser menores que 1pN, gerando imagens tridimensionais e de alta resolução. Por causa dessa sensibilidade a pequenas forças, o AFM além de gerar imagens singulares, pode também gerar curvas de forças capazes de fornecer informações sobre a elasticidade do material e sobre as forças de adesão entre a sonda e a amostra, abrindo um leque de possibilidades para o desenvolvimento de pesquisas aplicadas em diversas áreas da ciência.

Atualmente, o AFM tem sido muito utilizado no desenvolvimento de nanobiosensores para o diagnóstico de doenças [4][5]. A construção de um nanobiosensor baseado em AFM consiste em fazer a sonda e o substrato passarem por um processo de funcionalização cuja finalidade é detectar se há, ou não, forças de adesão referentes às ligações entre os componentes depositados nas superfícies, quando a sonda se afasta do substrato após ter sido pressionado. Os resultados podem ser estudados através das curvas de

força que são geradas pelo AFM. Para experimentos como esse, a escolha das sondas e substratos precisam ser feitas com cautela, pois são elementos fundamentais que podem influenciar bastante os resultados obtidos nas curvas de força.

Neste trabalho, temos como objetivo investigar as influências causadas pelas interações sondas-substratos nas curvas de força de adesão por AFM, quando as medidas são realizadas em ar e em líquido e, a partir dos resultados obtidos, observar em quais situações foram obtidas as maiores e menores forças de adesão. Esses resultados são muito importantes para futuros projetos com a finalidade de desenvolver biossensores usando AFM.

Para melhor entendimento deste trabalho, os capítulos seguintes foram divididos da seguinte forma: No capítulo 2, fizemos uma breve revisão teórica sobre o AFM, seus modos de operações, como são obtidas as curvas de força e qual região da curva está relacionada com a força de adesão. No capítulo 3, explicamos o que é a força de adesão e discutimos sobre duas forças importantes que contribuem fortemente na adesão total, as forças de van der Waals e forças de capilaridade. No capítulo 4, apresentamos o sistema AFM, sondas e substratos que foram utilizados na obtenção das curvas de forças deste trabalho. No capítulo 5, mostramos os resultados obtidos variando sondas, substratos e meios e as respectivas discussões. E, por fim, no capítulo 6, apresentamos as nossas conclusões e perspectivas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será feito um embasamento teórico sobre o microscópio de força atômica (AFM) e suas funcionalidades, das quais uma é a sua capacidade de realizar medidas e gerar forças em função da distância ponta-substrato essenciais para os resultados desse trabalho.

### 2.1 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA

Em 1981, Gerd Binnig, Heinrich Rohrer e sua equipe no laboratório do IBM, em Zurique, na Suíça [6], desenvolveram o Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM – do inglês, “Scanning Tunneling Microscope”) que viria a ser o primeiro microscópio da linhagem dos microscópios de varredura por sonda (SPM – do inglês, “Scanning Probe Microscope”). Por conseguinte, em 1986 ganharam o prêmio Nobel de Física por causa desse feito. No mesmo ano, Binnig, Quate e Gerber desenvolveram o Microscópio de Força Atômica (AFM – do inglês, “Atomic Force Microscope”) [7], cuja operação depende das forças que atuam entre a superfície da ponta do microscópio e superfície da amostra a ser varrida.

Para separações ponta – amostra suficientemente pequenas, as forças de interação podem ser da ordem de dezenas de pN. Essas forças de interação não dependem da ponta ou substrato (amostra) serem condutores, diferente do STM que precisa que a amostra varrida pela sonda seja condutora. As forças de interação detectadas pelo AFM são devidas a natureza do material da sonda e do material da amostra.

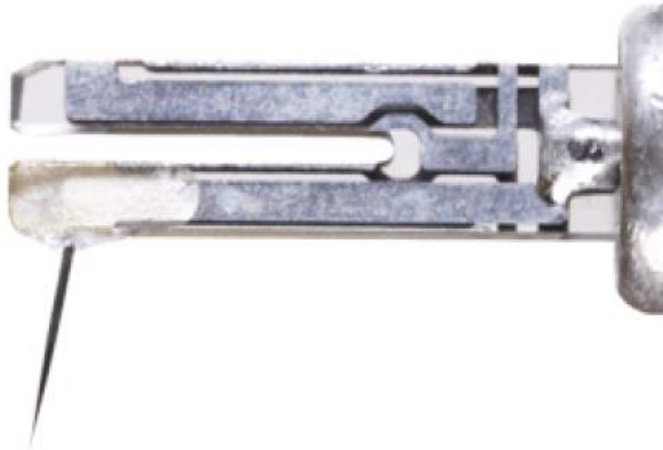
#### 2.1.1 Princípio de funcionamento do AFM

O funcionamento básico de um microscópio de força atômica consiste na varredura (usando uma sonda afiada) de uma superfície de interesse. A ponta do microscópio movimenta-se varrendo toda superfície a ser estudada, enviando informações para um *software* específico que constrói então a imagem topográfica da amostra. Aqui, essas informações são obtidas através das variações que ocorrem no *cantilever* (haste) em que a ponta está fixada.

### 2.1.2 Sistemas para a detecção das forças

Por ser um SPM, o AFM realiza suas medições através de uma varredura sobre a superfície da amostra. Para a detecção das forças de interação, o AFM pode ser operado usando dois sistemas de detecções, o sistema de diapasão de quartzo e o sistema de *laser*. No sistema de diapasão de quartzo, a ponta em um dos braços do diapasão (Figura 1) vibra com uma frequência de oscilação natural do diapasão, mas quando essa ponta sente as forças de interação das superfícies varridas, a frequência de oscilação natural é alterada. A variação na amplitude da oscilação é detectada, amplificada e transformada em sinais de altura, possibilitando a formação das imagens tridimensionais.

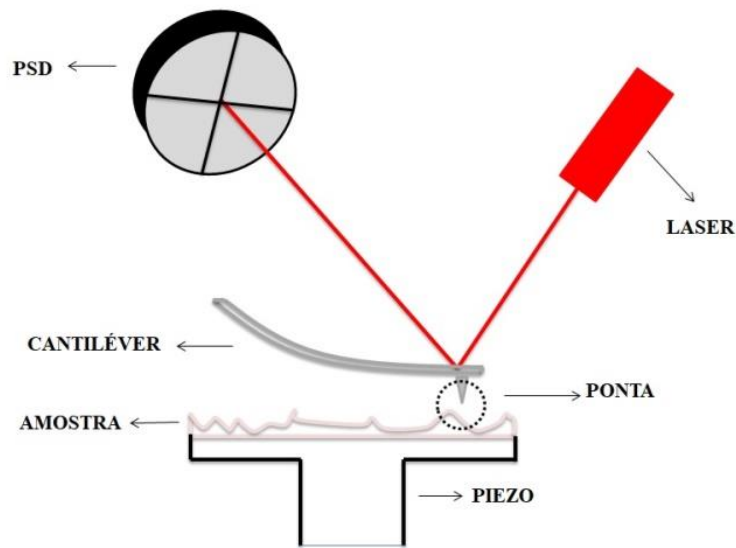
Figura 1: Diapasão de quartzo com uma ponta em um dos braços.



Fonte: Referência [8]

No sistema de detecção usando o *laser*, uma ponta fixada a um *cantilever* ao sentir a presença das forças de interação, faz esse *cantilever* ser flexionado. Aqui um *laser* é usado para detectar os sinais das variações nas deflexões do *cantilever* devido às forças de interações sentidas pela ponta. Nesse caso, o *laser* incide sobre uma região na superfície superior do *cantilever* e em seguida é refletido atingindo um detector sensível a posição (PSD). Esse detector registra as variações nas posições do *laser* no decorrer da varredura. À medida que a ponta percorre a superfície da amostra a posição do *laser* no detector muda, por causa das deflexões do *cantilever* devido às forças sobre a ponta. As diferentes posições registradas são enviadas para um programa específico que converte as posições em alturas, formando as imagens tridimensionais.

Figura 2: Esquema do sistema de detecção de *laser*.



Fonte: Autora (2022)

Além disso, o AFM possui um sistema piezoelétrico (piezo) que é responsável pela movimentação da amostra durante a varredura, isso independe da escolha do método de detecção das forças.

### 2.1.3 Processo de varredura na geração das imagens

No AFM, para a geração dessas imagens topográficas, a ponta faz a varredura através de pequenos passos, registrando as informações da primeira linha varrida. No final da varredura através da primeira linha, a sonda retorna pelo mesmo caminho registrando também as informações do retorno. Quando a ponta atinge a posição inicial da primeira linha a varredura continua a partir da linha seguinte, repetindo o mesmo processo registrando as informações da ida e da volta e após isso passa para a linha sucessora, até varrer toda a área determinada para análise. Na varredura existem dois tipos de aquisição de dados, uma lenta que corresponde à varredura das linhas paralelas, e a rápida que corresponde à varredura ponto a ponto em uma determinada linha.



Figura 3: Varredura tridimensional (eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ ) da amostra com a sonda.

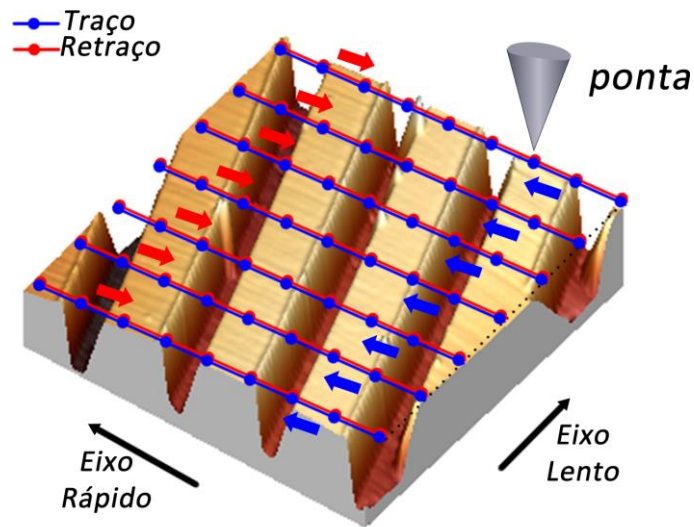


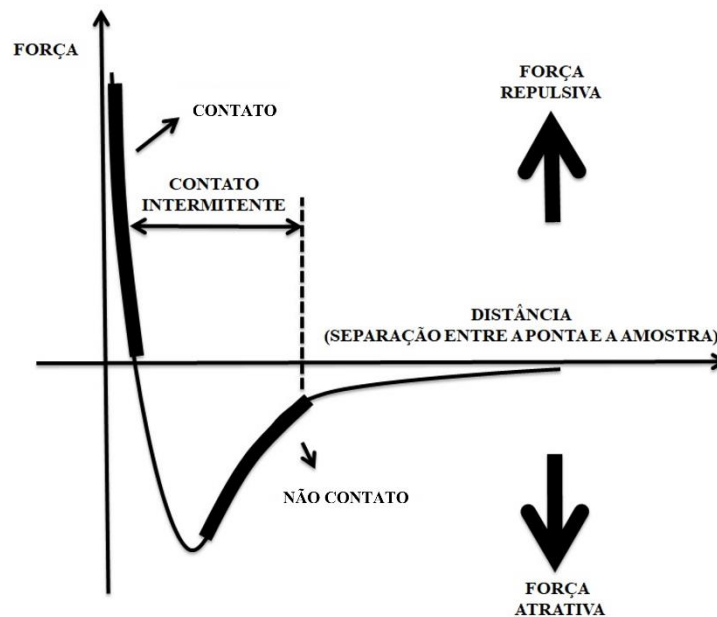
Figura: Referência [9]

Na figura 3, a imagem topográfica final é depois reconstruída pelas informações das linhas varridas. Cada ponto de medida tem uma posição  $x$ ,  $y$  e  $z$  bem definida. As linhas azuis sobrepostas à imagem topográfica de AFM correspondem aos movimentos de ida e são geralmente chamadas de “Traço”, enquanto que as linhas vermelhas correspondem aos movimentos de volta e são chamadas de Retraço.

#### 2.1.4 Modos de operação

O AFM possui três principais modos de operação: modo contato, modo não-contato e modo de contato intermitente. Naturalmente, as forças de interação entre a ponta e a superfície da amostra variam de acordo com o modo de operação utilizado.

Figura 4: Diagrama das forças de interação entre a superfície da ponta e a superfície da amostra para os diferentes modos de operação.



Fonte: Adaptado da referência [10]

As forças predominantes entre a superfície da ponta e a superfície da amostra são as forças de van der Waals e as forças de repulsão entre as nuvens eletrônicas.

#### 2.1.4.1 Modo contato (*cantilever estático*)

Nesse modo, como próprio nome sugere, a ponta está operando em contato com a superfície da amostra varrida, por causa disso, as forças predominantes são as forças de curto alcance. No contato, as forças de repulsão íon-íon tendem a fazer a ponta se afastar. Essas forças repulsivas diminuem à medida que a distância ponta – amostra aumenta.

Sendo assim, no modo operação contato, as deflexões do *cantilever* são causadas pelas forças entre os átomos da superfície da ponta e os átomos da superfície da amostra. Aqui a deflexão do *cantilever* pode ser calculada através da lei de Hooke:

$$F = kq, \quad (1.1)$$

onde,  $F$  é resultante das forças de interação,  $k$  é a constante de mola do *cantilever* e  $q$  é a deflexão do *cantilever*.

Nessa região de forças repulsivas, para que os danos sejam evitados o indicado é que a constante de mola do *cantilever* seja muito menor que a constante de mola do material em contato. Como esse modo exige o contato direto com a amostra, existem grandes chances de danificar a sonda e a amostra se ela for mole ou sensível. Em contrapartida, um dos benefícios de realizar medidas usando esse modo de operação é a grande resolução espacial atingida. Com isso, para melhores resultados, o mais indicado é usar esse modo de operação para amostras consistentes.

#### 2.1.4.2 Modo não – contato (*cantilever* oscilante)

No modo de operação não – contato, as forças atrativas de longo alcance prevalecem. Essas forças provocam mudanças na frequência de oscilação do *cantilever* fazendo com que a altura da ponta se mantenha constante a algumas centenas de angstroms de distância da amostra. O *cantilever* é forçado a vibrar, com o auxílio de um elemento piezoelétrico, com uma frequência  $\omega_d$  próximo da sua frequência de ressonância  $\omega_0$ .

A vibração do *cantilever* pode descrita usando o modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado, através da equação:

$$m\ddot{z} + \left(\frac{m\omega_0}{Q}\right)\dot{z} + m\omega_0^2 z = F_0 \cos(\omega_d t), \quad (1.2)$$

para qual a solução estacionária é dada por:

$$z(t) = A_0 \cos(\omega_d t + \phi), \quad (1.3)$$

onde,  $A_0$  é a frequência de ressonância referente a vibração com frequência  $\omega_d$  e  $\phi$  é a diferença de fase entre a resposta do sistema e a excitação que está sujeito.

$$A_0 = \frac{F/m}{\sqrt{(\omega_0 - \omega_d)^2 + \left(\frac{\omega_0 \omega_d}{Q}\right)^2}} \quad (1.4)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\omega_0 \omega_d}{Q(\omega_0 - \omega_d)}\right) \quad (1.5)$$

de onde se observa que uma variação das forças e conseqüentemente da frequência de ressonância leva a uma variação da amplitude e fase de oscilação do *cantilever*.

Esse modo de operação de não-contato é ideal para realizar medidas em amostras sensíveis que podem facilmente ser danificadas. As imagens obtidas usando esse modo possuem uma resolução espacial menor que no modo de contato.

#### 2.1.4.3 Modo contato intermitente

O modo de contato intermitente se assemelha a uma junção dos modos de contato e de não contato. Ou seja, nesse modo o *cantilever* é forçado a vibrar próximo da sua frequência de ressonância mantendo uma distância de separação ponta-amostra, respeitando o formalismo matemático apresentado no modo de não-contato. Mas, além disso, em alguns momentos a ponta encosta pontualmente na superfície da amostra, como no modo contato. E, todas as vezes que isso acontece a amplitude de oscilação sofre um desvio que serve como sinal de realimentação. Nesse modo, as imagens de amostras sensíveis e moles são melhoradas.

#### 2.1.5 Experimentos usando o modo contato

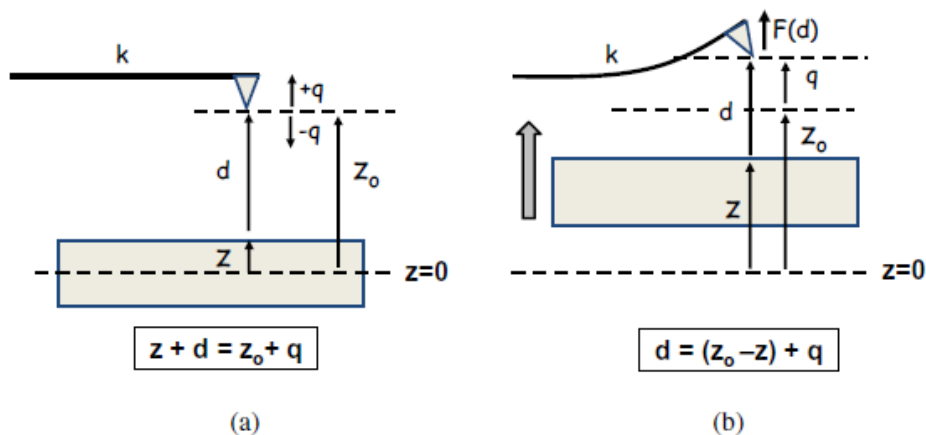
Existem alguns experimentos básicos que podem ser realizados usando o modo contato do AFM, ou seja, usando o *cantilever* estático e não o oscilante. Nesse tipo de experimento, a ponta é movida em direção à amostra exercendo uma força constante durante a execução do experimento.

### 2.1.5.1 Medidas da força em função do deslocamento

Um dos experimentos fundamentais usando o AFM é realizar a medição da força de interação ponta-amostra em função da distância de separação ponta – amostra, gerando gráficos de curvas bidimensionais da força em função do deslocamento, conhecidos como curvas de forças. Através dessas medidas podem ser determinadas a constante de Hamaker (para as forças de van der Waals), a indentação ou a força de interação entre a ponta e o substrato a uma distância de separação entre ambos.

No processo de obtenção das curvas de força, a ponta do AFM é levada em direção à amostra, até que chegue ao contato pressionando-a (em alguns sistemas é a amostra que é movida em direção da ponta, ver Figura 5). Em seguida, após o contato, a ponta é retraída. Enquanto isso, o sistema vai mapeando as variações correspondentes às deflexões do *cantilever* através das posições do *laser* sobre o PSD, devido às forças de interação ao longo da distância percorrida pela ponta.

Figura 5: Em (a), a ponta está longe do substrato e não sofre força. Em (b), o substrato foi movido para mais perto da ponta e a ponta está agora próximo ao substrato dentro do alcance das forças de interação.



Fonte: Referência [11]

Na figura 5, “ $q$ ” indica a deflexão do *cantilever*,  $z$  é a posição da superfície do substrato (ou seja, a superfície da amostra),  $k$  é a constante de mola do *cantilever*,  $z_0$  é a posição da ponta não defletida medida a partir de um  $z$  arbitrário ( $z=0$ ) e  $d$  é a distância de separação ponta – amostra. Na parte (a) da figura 5, a distância de separação ponta – substrato,  $d$ , é grande demais e as forças de interação entre a ponta e a amostra são pequenas demais para flexionar o *cantilever*. No entanto, na parte (b) da figura 5, a distância  $d$  é

pequena o suficiente para que a ponta sinta uma força repulsiva  $F(d)$  causando uma deflexão  $q$  no *cantilever*, determinada pela constante de mola  $k$ .

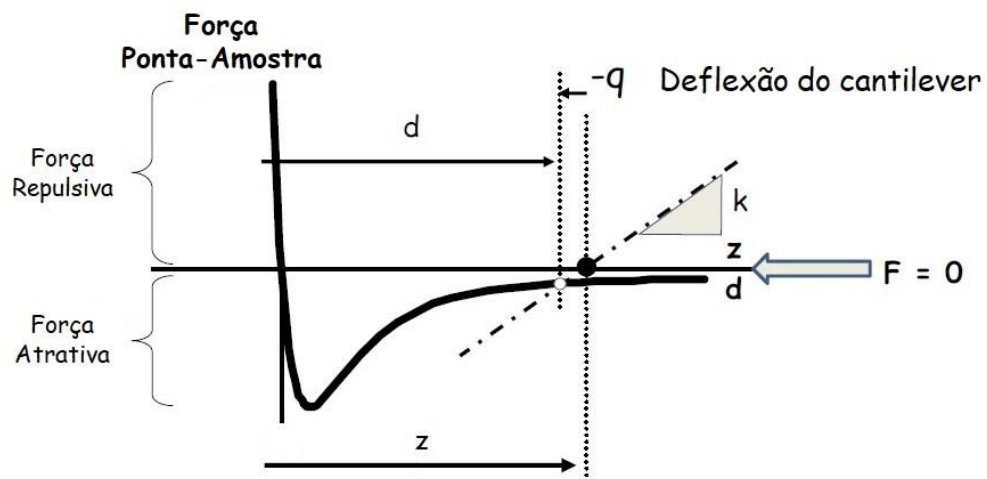
Infelizmente, o AFM não consegue caracterizar essa interação diretamente. O que o AFM faz é informar a um *software* sobre a tensão aplicada no detector sensível à posição em função da tensão aplicada no piezoelétrico. Enquanto que, o método usado pelo *software* para converter essas informações, nas curvas de força *versus* distância, consiste em relacionar essas tensões com os diversos tipos de deslocamentos apresentados na figura 5.

### 2.1.5.2 Espectroscopia de força

A análise cuidadosa das curvas de força em função da distância, obtidas através dos experimentos conduzidos por AFM, é conhecida como espectroscopia de força.

A espectroscopia de força baseia-se na compreensão de diagramas como o mostrado na figura 6. Suponha o deslocamento  $z$  da amostra foi ajustado para algum valor definido, indicado pelo ponto preto no gráfico da figura 6.

Figura 6: Análise de um experimento Força vs. deslocamento  $z$ . Determinação da deflexão do *cantilever* ( $q$ ) em função do deslocamento do substrato ( $z$ ).



Fonte: Adaptada da referência [11]

A linha tracejada com inclinação  $K$  indica a força que será desenvolvida se a ponta for deslocada em relação a essa posição  $z$  definida sem a presença do substrato (ou seja, sem a presença das forças de interação sonda substrato). A força da mola do *cantilever* sempre irá atuar de forma a restaurar a posição da ponta (posição inicial).

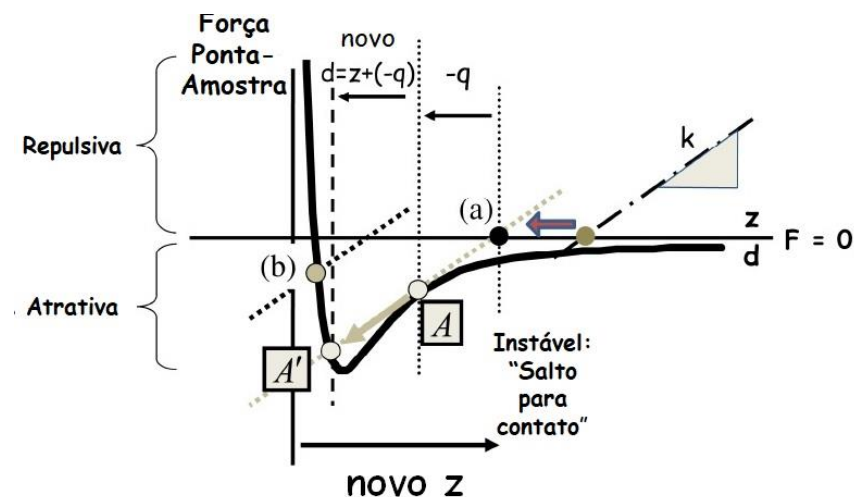
A certa distância  $d$ , a ponta começa a sentir a força atrativa devido ao substrato. Quando isso acontece o *cantilever* começa a dobrar até atingir a condição de equilíbrio:

$$F(d) = kq \quad (1.6)$$

Graficamente isso ocorre quando a linha tracejada com inclinação  $k$  intercepta a curva da força ponta-amostra. Nesse ponto, em distância  $d = z - q$  a força de interação ponta amostra é igual à força restauradora da mola  $kq$ . Um ponto a ser lembrado é que, para um  $z$  específico, o equilíbrio estático ocorre quando a linha de força *versus* distância do *cantilever* intercepta a curva de interação ponta substrato.

À medida que a distância entre a ponta e o substrato vai diminuindo, o deslocamento do *cantilever* ( $q$ ) vai aumentando devido à intensidade cada vez maior da força de interação ponta amostra. Eventualmente, alcançará o fenômeno de salto para contato (instável) ilustrado na figura 7. Em algum novo valor de  $z$ , indicado na figura 7 pelo ponto (a), a linha tracejada com inclinação  $k$  (força do cantilever em função do deslocamento) se tangencia um ponto A e intercepta um ponto A', na curva de interação ponta-substrato.

Figura 7: Ilustrando o fenômeno de salto para contato quando a deflexão da ponta aumenta abruptamente e a ponta entra em contato com o substrato.



Fonte: Adaptada da referência [11]

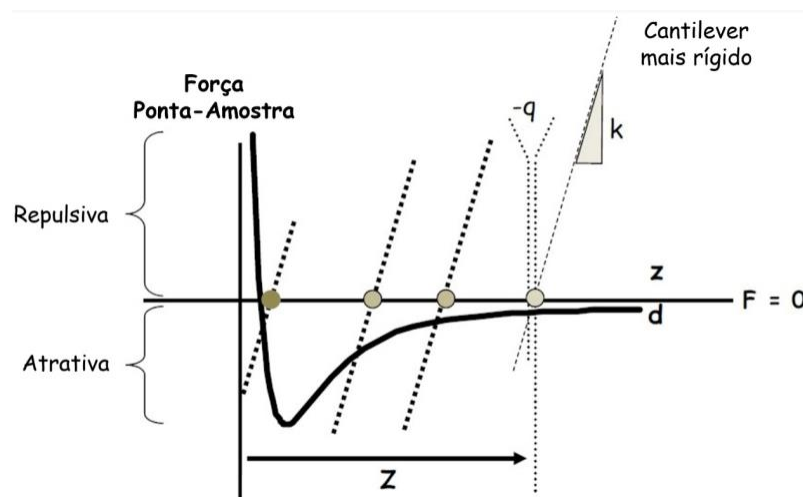
Quando a ponta deflete por uma distância  $q$  conforme mostrado, continuará a defletir até que o ponto A' seja alcançado. Tudo isso ocorre no mesmo valor de  $z$ . Esse é o fenômeno

de salto para contato e indica instabilidade no movimento da ponta devido à força de interação entre a ponta e o substrato ser cada vez maior. Uma vez atingindo o ponto A', o restante da curva de força *versus* deslocamento  $z$  pode ser explorada diminuindo o valor de  $z$ , conforme indicado esquematicamente no ponto (b). A região entre A e A' é inacessível.

Esse comportamento encaixe descontrolado (salto para contato) tem consequências de longo alcance, pois é sabido que sondas que possuem *cantilever* com constantes de mola menores tendem a ter uma maior sensibilidade a pequenas forças. Mas, apesar disso, como as constantes de mola dos *cantileveres* diminuem as distâncias dos saltos para contato aumentam de tal forma que a sonda se torna instável a distâncias de muitos nanômetros do substrato. Nesse caso, a região inacessível da distância forçada aumenta de tal forma que nenhuma informação pode ser obtida sobre as pequenas forças de interesse.

Então, seguindo essa lógica, é possível eliminar esse salto para contato aumentando a constante de mola do *cantilever*, fazendo com que a inclinação da linha tracejada  $k$  aumente interceptando a curva de força de interação apenas uma vez para qualquer valor de  $z$ . Essa situação é esboçada na figura 8. Uma limitação resultante dessa abordagem é uma diminuição no sinal do fotodiodo porque o deslocamento agora é menor devido ao aumento da constante de mola do *cantilever*.

Figura 8: Uma ilustração de como o fenômeno de salto para contato pode ser eliminado se forem usados *cantileveres* mais rígidos.



Fonte: Adaptada da referência [11]

A sequência de eventos mostrados nas três figuras acima não é o que observamos experimentalmente quando realizamos um experimento força *versus* deslocamento  $z$ . Os

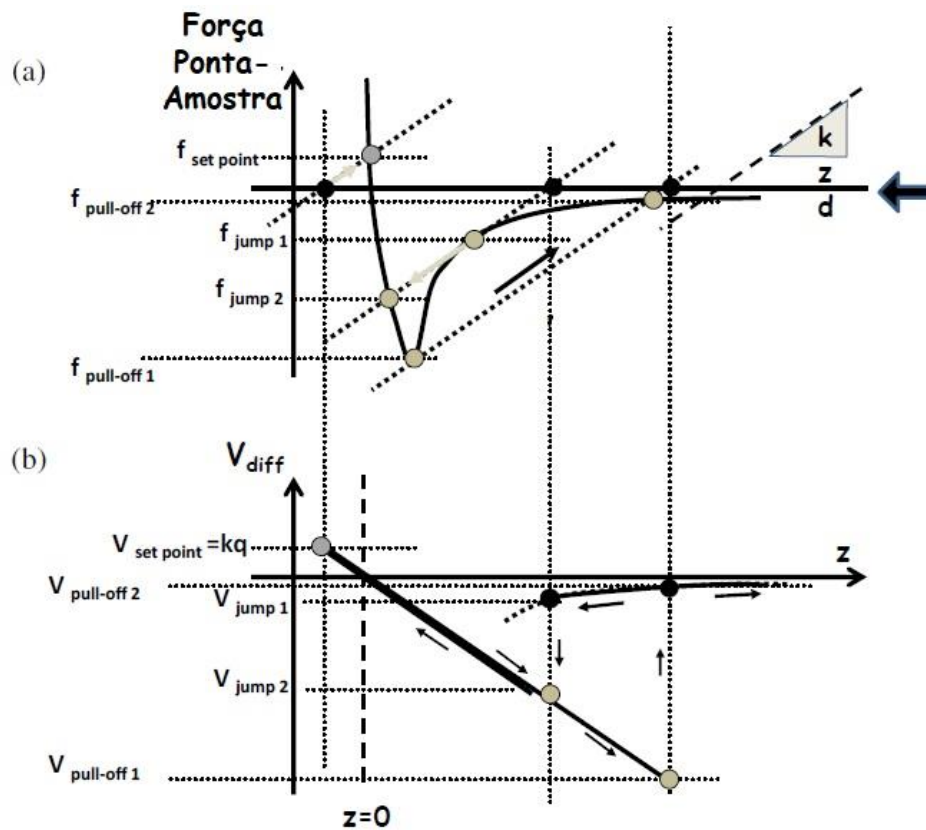


gráficos tratados acima tem como eixo vertical a força e na horizontal  $z$  e  $d$  que estão relacionados pela equação:

$$d = q + (z_0 + z). \quad (1.7)$$

Com isso, podemos alternar mentalmente esses valores para a interpretação do gráfico. Experimentalmente, o que é medido é a tensão de saída do PSD em função do deslocamento  $z$ , que tem conexão com a força em função do deslocamento. Observe a comparação mostrada na figura 9(a), análise já discutida, e figura 9(b) esboça o que é observado experimentalmente.

Figura 9: Análise de um experimento Força vs. deslocamento  $z$ . Em (a), a física subjacente a um experimento projetado para medir a força de interação ponta-substrato em função da distância ponta-substrato  $z$ . Em (b), o que é medido experimentalmente — a tensão de saída do fotodiodo sensível à posição ( $V_{diff}$ ) vs.  $z$ .



Fonte: Referência [11]

Partindo da extrema direita da figura 9(b), se o *laser* refletido pelo *cantilever* atingindo o PSD, que foi calibrado corretamente, então  $V_{diff} = 0$  quando a ponta estiver longe da

amostra. Em seguida, assumimos que o substrato se aproxima da ponta, até que uma nova tensão seja registrada  $V_{diff} = V_{set\ point}$ .

Quando o cantilever se curva em direção ao substrato produz uma tensão como a mostrada na figura 9(b). Quando chegar o momento do salto para o contato, o *cantilever* irá se encaixar em algum  $z$ , mostrando uma aparente descontinuidade no fotodiodo dada por  $V_{jump\ 2} - V_{jump\ 1}$ . Essa descontinuidade indica que uma região da força em função da distância é inacessível devido à instabilidade que leva para ao salto para contato. Como o substrato é continuamente movido para cima (ou a ponta continuamente movida para baixo), a ponta permanecerá em contato com o substrato.

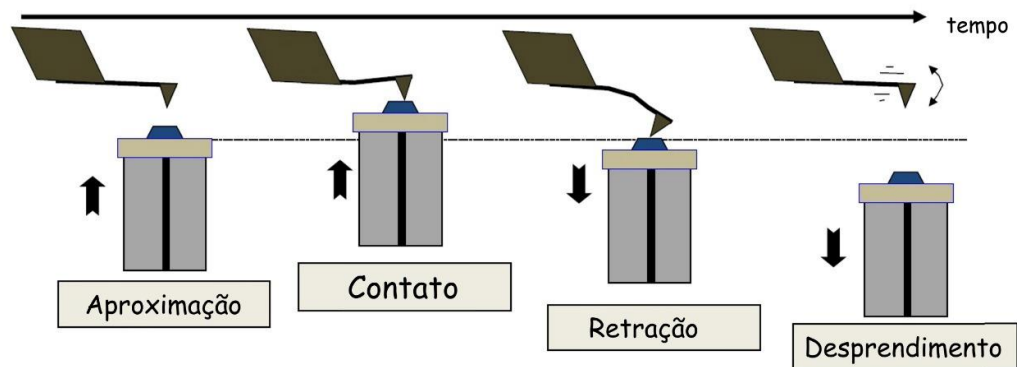
À medida que ponta e substratos vão se separando a deflexão do *cantilever* vai sendo revertida, em algum  $z$ , para sua posição original ( $q=0$ ). A ponta pressionará o substrato até que a condição  $V_{out} = V_{set\ point}$  seja atendida. Essa condição predefinida determina a força máxima de carregamento no experimento. Uma vez que a condição  $V_{diff} = V_{set\ point}$  é satisfeita a varredura em  $z$  é revertida.

A retirada da ponta continua até que a força restauradora devido a deflexão do *cantilever* seja superior a força adesiva que se desenvolveu entre a ponta e o substrato. Nesse ponto, quando existe o desprendimento, outra descontinuidade é medida pelo PSD ( $V_{pull\ off\ 1} - V_{pull\ off\ 2}$ ). A separação continuará acontecendo até atingir um valor final de  $z$ , que é definido juntamente com o valor inicial antes de iniciar um experimento de Força *versus* deslocamento.

### 2.1.5.3 Elasticidade e Adesão nas curvas

O processo que foi discutido na sessão anterior, de aproximação e retração sonda-amostra necessário para a obtenção das curvas força em função da distância usando o AFM, foi, resumidamente, ilustrado na Figura. 10.

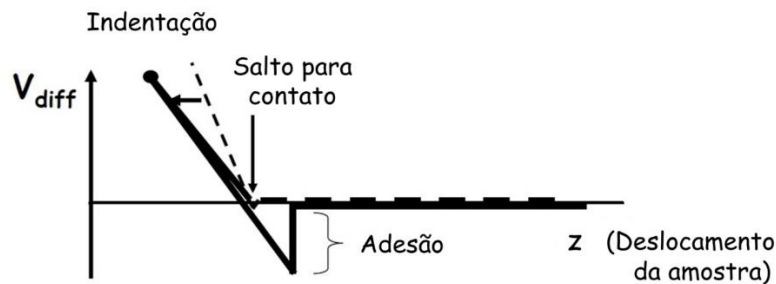
Figura 10: Ilustração de um clássico experimento de indentação AFM.



Fonte: Referência [11]

Já a figura 11, mostra a curva referente à tensão detectada pelo PSD ( $V_{diff}$ ) em função do deslocamento  $z$  (deslocamento da amostra). Nessa curva, pode ser facilmente identificados o salto para contato, contato, retração, adesão e o desprendimento.

Figura 11: Tensão do PSD ( $V_{diff}$ ) em função de  $z$ , o deslocamento do substrato.

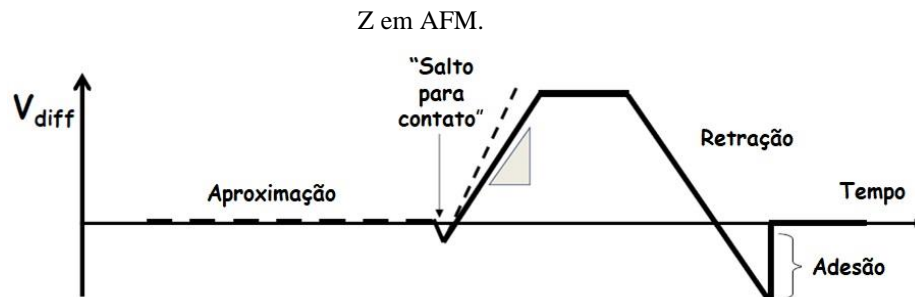


Fonte: Referência [11]

A linha inclinada tracejada indica o recuo esperado para um substrato muito duro. Qualquer desvio desta linha (seta horizontal) fornece evidência de indentação e deformação. O gráfico acima pode ser mais bem compreendido através do gráfico de  $V_{diff}$  em função do

tempo (Figura 12). Esse tipo de gráfico permite acompanhar as regiões das curvas acompanhando o passo a passo experimental.

Figura 12: Sinal do PSD em função do tempo durante um experimento de força *versus* deslocamento

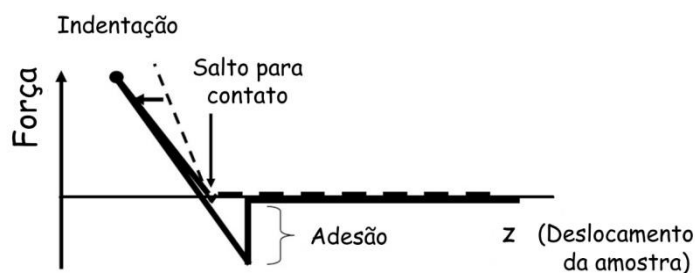


Fonte: Referência [11]

Na figura, é possível ver o passo a passo durante o processo de obtenção da curva. Primeiramente, é possível ver a região onde a ponta se aproxima da amostra (ou amostra da ponta, dependendo do sistema), em seguida o salto para contato, contato, desprendimento, adesão e afastamento.

Uma vez que os dados de tal experimento ( $V_{diff}$  vs  $z$ ) tenham sido coletados, a saída medida é uma tensão vs. deslocamento  $z$  e uma calibração adicional deve ser realizada para converter  $V_{diff}$  em uma força  $F$  conforme discutido anteriormente, resultando numa curva como a mostrada na figura 13.

Figura 13: Força em função de  $z$ , o deslocamento do substrato.



Fonte: Adaptado da referência [11]

### 3 ADESÃO

Neste capítulo, abordaremos sobre adesão ou força de adesão presente na interação ponta-substrato. Já foi mostrado que, nas curvas de forças em função do deslocamento obtidas nos experimentos usando AFM, há uma região da curva de força que está relacionada com a “prendimento” (adesão), devido à intensidade da interação atrativa da ponta com o substrato no momento em que é retraída. Esse é um tópico importante a ser abordado, pois este trabalho está intimamente relacionado com essa região da curva de força. Aqui será feita uma discussão sobre quais forças podem constituir essa adesão e em que ocasiões podem surgir. Além disso, em especial, trataremos de duas forças: as forças de van der Waals, que sempre contribuirão para a adesão e as forças de meniscos ou capilaridade, que podem ou não contribuir para a adesão.

#### 3.1 FORÇA DE ADESÃO

A geração das curvas de forças usando o AFM depende da aproximação entre a superfície da ponta e da amostra. Quando se aproximam, os átomos dessas superfícies começam a interagir de diferentes formas. Com isso, na região onde ocorrem essas interações, alguns tipos de forças podem ser observadas, forças que combinadas resultam na chamada adesão.

A adesão ou força de adesão  $F_{ad}$  é, geralmente, uma combinação das forças eletrostáticas  $F_{el}$ , forças de capilaridade  $F_{cap}$  (as forças de menisco), forças devido a ligações químicas  $F_{quim}$  e forças de van der Waals  $F_{vdW}$ . Com isso:

$$F_{ad} = F_{el} + F_{cap} + F_{quim} + F_{vdW}. \quad (3.1)$$

As forças eletrostáticas são mais predominantes quando as medidas de AFM são realizadas em ambientes com a presença de gases isolantes e com baixa umidade. De forma semelhante, a contribuição da força de capilaridade para a força adesiva depende das condições ambientais, mas também depende da hidrofiliicidade das superfícies, pois devido à condensação capilar por causa da umidade relativa, pode surgir uma região de água entre as superfícies de interação (o menisco), resultando nas forças de menisco ou capilaridade. A força química depende do material das superfícies, visto que, podem ocorrer ligações

químicas durante a aproximação, por causa da presença de terminais químicos ligantes. Por outro lado, as forças de van der Waals do tipo atrativa sempre contribuirão para a força de adesão.

Muitos experimentos de curvas de força usando AFM são pensados de forma a deixarem apenas as forças de van der Waals dominar. Pois, se fosse assim a força adesiva poderia ser determinada através da constante de Hamaker da sonda e geometrias da ponta e superfície da amostra. No entanto, nem sempre se pode chegar experimentalmente nos resultados que foram obtidos teoricamente. Isso é fato, dado que, existem dificuldades que muitas vezes não podem ser totalmente contornadas. Por exemplo, determinar a geometria de uma superfície muito rugosa. Essa mesma rugosidade contribui bastante com a força de atração ao ponto de ser difícil estudar. Tem também as camadas de contaminação químicas, que influenciam nos resultados.

Contudo, mesmo como essas dificuldades o AFM é uma ferramenta incomparável quando se trata de realizar curvas de forças já mencionadas. Tornou-se um método muito importante para estudar as propriedades de adesão, principalmente por detectar variações espaciais em escalas nanométricas.

### 3.1.1 Forças de van der Waals

As forças de van der Waals entre átomos e/ou moléculas são geradas pela soma de três forças cujos potenciais correspondentes, em função da distância entre os átomos ou as moléculas, são os de orientação, indução e dispersão representados, respectivamente, pelo potencial de Keesom  $w_K(r)$ , potencial de Debye  $w_D(r)$  e o potencial de London  $w_L(r)$ , descritos nas equações abaixo:

$$w_K(r) = -\frac{C_K}{r^6} = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 k_B T r^6}, \quad (3.2)$$

$$w_D(r) = -\frac{C_D}{r^6} = -\frac{u_1^2 \alpha_{02} + u_2^2 \alpha_{01}}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6}, \quad (3.3)$$

$$w_L(r) = -\frac{C_L}{r^6} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{02} \alpha_{01}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (3.4)$$

Nas equações (3.2) e (3.3),  $u_1$  e  $u_2$  são os momentos de dipolos das moléculas,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura. Nas equações (3.3) e (3.4),  $\alpha_{01}$  e  $\alpha_{02}$  são as polarizabilidades eletrônicas das moléculas. E, na equação (3.4),  $h\nu_1$  e  $h\nu_2$  são os primeiros potenciais de ionização das moléculas e  $h$  é a constante de Plank.

O potencial de Keesom surge a partir de interações dipolo permanente – dipolo permanente, enquanto que o potencial de Debye está associado com a interação dipolo induzido – dipolo permanente, e o potencial de London está relacionado com a interação dipolo induzido – dipolo induzido.

Dentre as três forças relacionadas com os potenciais citados, a força de dispersão, associado com potencial de London, é a mais importante, pois essa possui a maior contribuição para a força de van der Waals, uma vez que a força de dispersão atua sobre todas as moléculas e é de natureza quântica.

Como a força de van der Waals é constituída pela soma das forças associadas a esses três potenciais, então o potencial de van der Waals ( $w_{vdW}$ ) pode ser escrito da seguinte forma:

$$w_{vdW} = \frac{C_K + C_D + C_L}{r^6} = \frac{C}{r^6}, \quad (3.5)$$

$$w_{vdW} = -\frac{3k_B T}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left( \frac{u_1^2}{3k_B T} + \alpha_{02} \right) - \frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (3.6)$$

O primeiro termo da equação (3.6) atua somente sobre as moléculas polares e é chamado de contribuição polar, e nele estão as energias de Keesom e Debye. No entanto, o segundo termo atua sobre cada molécula e é chamado de contribuição de dispersão.

Aqui estamos assumindo que as moléculas estão tão próximas umas das outras que a propagação do campo elétrico é quase instantânea. Contudo, para a interação de London isso não é necessariamente verdade. Considere que, em uma molécula surgiu um momento de dipolo aleatório e espontâneo que, conseqüentemente, gerou um campo elétrico. Esse campo elétrico expandiu com a velocidade da luz  $c$ , polarizando uma segunda molécula. O momento de dipolo dessa segunda molécula gera um campo elétrico que atinge a primeira molécula com uma velocidade  $c$ . O intervalo de tempo necessário para cobrir a distância  $r$  entre as

moléculas é  $\Delta t = r/c$ . O tempo que leva para o momento de dipolo mudar é da ordem de  $1/\nu$ , onde  $\nu$  é ionização das moléculas. Se o dipolo da primeira molécula mudar mais rápido que  $\Delta t$ , a interação é fraca. Sendo assim, para que haja uma interação considerável  $r/c < 1/\nu$ . A ionização das moléculas é tipicamente  $3 \times 10^{15} \text{ Hz}$ . Sendo assim, para  $r > c/\nu \approx 10 \text{ nm}$  a energia de van der Waals diminui, e para  $r < c/\nu \approx 10 \text{ nm}$  aumenta. Esse efeito é conhecido como retardo.

A força de van der Waals pode ser calculada considerando átomos ou moléculas com constantes dielétricas  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  (como constantes dielétricas dos átomos da ponta e da amostra) em um meio com constante dielétrica  $\epsilon_3$ . Para isso, é necessário considerar o excesso de polarizabilidade da molécula de raio  $R_m$ . O excesso pode ser calculado através da equação de Clausius – Mossotti [12]:

$$\alpha_{\text{exc}}(\nu) = 4\pi\epsilon_0 \frac{\epsilon_1(\nu) - \epsilon_3(\nu)}{\epsilon_1(\nu) + 2\epsilon_3(\nu)} R_m^3. \quad (3.7)$$

Considerando isso, a equação (3.6) passa a ser:

$$\begin{aligned} w_{\text{ent}}(r) &= \\ &= - \frac{3k_B T R_m^3 R_m^3}{r^6} \left( \frac{\epsilon_1(0) - \epsilon_3(0)}{\epsilon_1(0) + 2\epsilon_3(0)} \right) \left( \frac{\epsilon_2(0) - \epsilon_3(0)}{\epsilon_2(0) + 2\epsilon_3(0)} \right). \end{aligned} \quad (3.8)$$

E,

$$\begin{aligned} w_{\text{disp}}(r) &= \\ &= - \frac{\sqrt{3} h \nu_e R_{m1}^3 R_{m2}^3}{2 r^6} \\ &\times \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{(n_1^2 + 2n_3^2)}\sqrt{(n_2^2 + 2n_3^2)} \left[ \sqrt{(n_1^2 + 2n_3^2)} + \sqrt{(n_2^2 + 2n_3^2)} \right]}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Aqui  $w_{\text{ent}}(r)$  é o termo entrópico (polar) e  $w_{\text{disp}}(r)$  é o termo de dispersão. Nessas equações,  $\nu_e$  frequência média de absorção,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são, respectivamente, os índices de refração da ponta, amostra e meio entre a ponta e a amostra.



Para estudar as forças de van der Waals no AFM, devemos considerar interações entre corpos macroscópicos ao invés de átomos e moléculas individualmente. Quando consideramos corpos macroscópicos é possível obter a força via integração direta, no limite onde a força é considerada aditiva e não retardada. Na tabela abaixo, estão listadas algumas forças de van der Waals para interações de corpos com diferentes geometrias.

Tabela 13: Forças de van der Waals para interações de corpos com diferentes geometrias.

Geometria	Força
Duas superfícies planas	$f = \frac{A_H}{6\pi D^3}$ por unidade de área
Duas esferas	$F = -\frac{A_H}{6D^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$
Esfera – Superfície plana	$F = -\frac{A_H R}{6D^2}$
Cone – Superfície plana	$F = -\frac{A_H}{6D} \tan^2 \theta$
Paraboloide – Superfície plana	$F = -\frac{A_H}{12D^2} \frac{I_{xy}^2}{I_z}$
Cilindro – Superfície plana	$F = -\frac{A_H R^2}{6D^3}$

Fonte: Referência [13]

Todas essas forças dependem da geometria do corpo que está interagindo e da constante de Hamaker  $A_H$  que possui suas informações físico-químicas [14]. A constante de Hamaker é dada por:

$$A_H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2, \quad (3.10)$$

onde  $C$  é a constante no potencial átomo-átomo,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são o número de átomos por unidade de volume. Um valor típico para essa constante de Hamaker de fases condensadas no vácuo é  $10^{-19}$  J.

Quando a aditividade das forças de van der Waals é considerada, as interações de outros átomos vizinhos sobre o par de átomos considerados são desprezadas. Se isso acontece gera um erro no cálculo da constante de Hamaker. Para contornar esse erro Lifshitz

considerou que os corpos interagentes são contínuos com certas propriedades dielétricas [15], assim automaticamente efeitos de todos os outros corpos já estariam incluídos. Com isso, pode ser dito que as expressões para as forças obtidas na tabela 1 permanecem válidas, o que muda é apenas  $A_H$ , que de acordo com Lifshitz, considerando a interação do meio 1 com o meio 2 através do meio 3, teremos que:

$$\begin{aligned}
 A_H & \\
 &\cong \frac{3}{4} k_B T \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \\
 &+ \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{|n_1^2 - n_3^2|} \sqrt{|n_2^2 - n_3^2|} \left[ \sqrt{|n_1^2 - n_3^2|} + \sqrt{|n_2^2 - n_3^2|} \right]},
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

para dois meios idênticos ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$  e  $n_1 = n_2 \neq n_3$ ) a equação (3.11) torna-se:

$$A_H \cong \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)}^3}. \tag{3.12}$$

Note que a equação (3.11), revela duas informações importantes. A primeira é que, para dois meios idênticos em um terceiro meio, a força de van der Waals é sempre atrativa ( $A_H$  é positivo) enquanto que para dois meios diferentes em um terceiro meio, a força de van der Waals pode ser positiva ou negativa. A segunda informação importante que pode ser obtida é que, a força de van der Waals entre quaisquer dois corpos condensados no vácuo ou no ar ( $\epsilon_3 = 1$  e  $n_3 = 1$ ) é sempre atrativa.

### 3.1.2 Forças de menisco

Muitas vezes o AFM é usado para extrair informações de amostras sensíveis, como por exemplo, amostras biológicas. Seja para gerar imagens ou obter curvas de força, as forças entre a ponta e a amostra devem ser reduzidas ao máximo para que não haja danos. Dependendo das condições ambientais, pode surgir uma condensação capilar ao redor dos locais de contato entre a ponta e a superfície gerando uma força de menisco que nesse caso

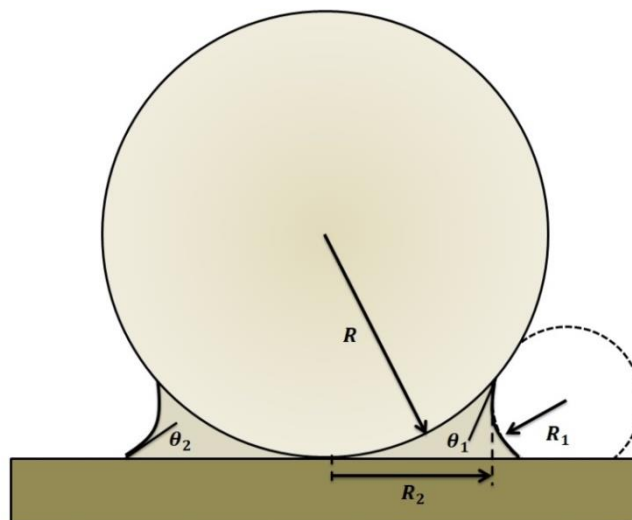
pode ser eliminada se as medidas forem feitas imersas em água [16]. Ou seja, uma força a menos sobre a amostra.

A condensação capilar é dada pela equação de Kelvin:

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = \gamma V_m \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.13)$$

Essa equação descreve a dependência da pressão de vapor de um líquido na curvatura do líquido, tal que  $R$  é a constante do gás,  $T$  é a temperatura,  $V_m$  é o volume molar do líquido,  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido,  $P_0$  e  $P$  são as pressões de vapor do líquido com as superfícies planas e curvas, respectivamente, e por fim,  $R_1$  e  $R_2$  são os principais raios de curvatura. A condensação capilar é resultado da dependência da pressão de vapor na curvatura. A dependência de pressão de vapor para a curvatura de um menisco entre uma superfície esférica e um plano é menor que uma superfície plana e outra plana. Ou seja, a condensação pode ocorrer mesmo com umidades baixas, se os raios de curvatura forem pequenos.

Figura 14: Menisco de água entre uma esfera de raio  $R$  e uma superfície plana. Os dois principais raios de curvatura para o menisco são mostrados na figura como  $R_1$  e  $R_2$ . Os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são, respectivamente, ângulo de contato da água na esfera e na superfície.



Fonte: Autora (2022).

O menisco ou força capilar é uma força atrativa entre a esfera e a placa, gerada por causa de um menisco formado pela condensação capilar, que surgiu, principalmente, por causa da variação de pressão entre o líquido e a fase de vapor circundante, que é descrito pela equação de Young-Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.14)$$

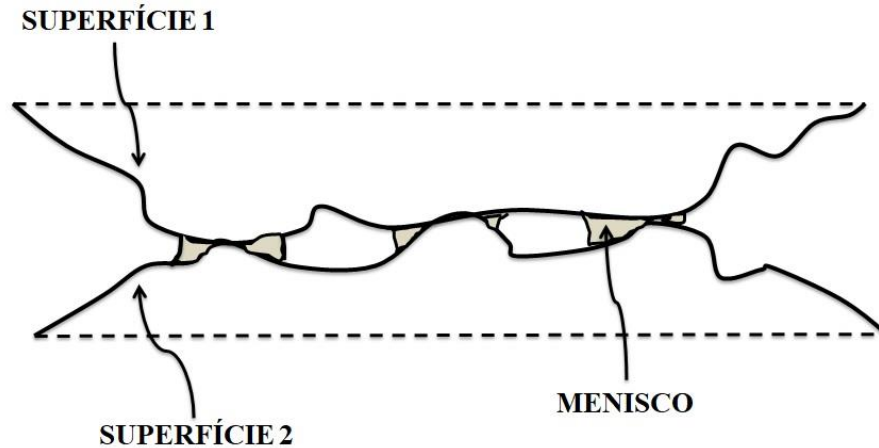
A força capilar (entre uma esfera e um plano) foi calculada por O'Brien e Hermann [17], e é dada por:

$$F_{cap} = 2\pi R\gamma(\cos \theta_1 + \cos \theta_2), \quad (3.15)$$

tal que,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de contato entre as duas superfícies e o líquido. Essa equação é válida para menisco de dimensão 1nm [18, 19]. Em muitos casos, as forças de meniscos podem ser as que mais contribuam para a força resultante final. Pela equação (3.15) pode-se ver que quando o ângulo de contato for pequeno a força capilar será máxima (superfícies hidrofílicas) e tendem a desaparecer quando o ângulo de contato for grande (superfícies hidrofóbicas).

Note também que, a equação (3.15) não possui dependência com a umidade, o que a limita bastante. Pois, sabemos que a umidade relativa influencia no aumento das forças de menisco. Contudo, pode-se usar outra maneira de calcular a força de capilaridade. Um modelo que pode ser aplicado é o modelo de Bocquete e Barrat [20], que leva em consideração a rugosidade da superfície. Nesse caso ao invés de formar um grande menisco, são formados muitos meniscos menores preenchendo os poros da superfície rugosa.

Figura 15: Esquema de condensação capilar. Em umidades baixas os meniscos são formados em ponto ásperos da rugosidade.



Fonte: Autora (2022).

Assumindo que a condensação capilar é um processo ativado, na equação de Bocquete e Barrat existe uma dependência com a umidade e o tempo:

$$F_{cap}(t) \approx \gamma d \frac{1}{\ln(P_0/P)} \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (3.16)$$

onde  $P_0/P$  é a umidade relativa,  $\tau_0$  é uma constante da ordem tempo necessário para condensar uma camada de líquido e  $d$  é a distância efetiva levando em consideração as características geométricas envolvidas. Experimentos mostraram que o aumento da umidade leva a um aumento dessa força capilar [21][22], e que essa diminui, podendo até desaparecer, quando tem-se superfícies de contato muito lisas, ou seja, sem rugosidade.

A equação (3.16) descreve também a força máxima capilar que está atuando enquanto as superfícies estão em contato. Assim que elas começam a se separar, a força capilar tende a diminuir.

Outros modelos teóricos foram surgindo para descrever a força de menisco. Existe o modelo de Lazzer *et al.* [23] e Stifter *et al.* [24] que descreve a interação de uma ponta AFM com uma superfície plana e, também, o modelo de Sirghi *et al.* [25] que considera a mesma interação mas que leva em consideração as curvaturas locais da superfície da amostra. Foi demonstrado que a força de adesão pode ser alterada se a curvatura for côncava (maior) ou convexa (menor).

Ou seja, as forças de meniscos são bastante complexas e dependem de fatores como a umidade, as geometrias envolvidas, as rugosidades das superfícies e as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas das superfícies interagentes.

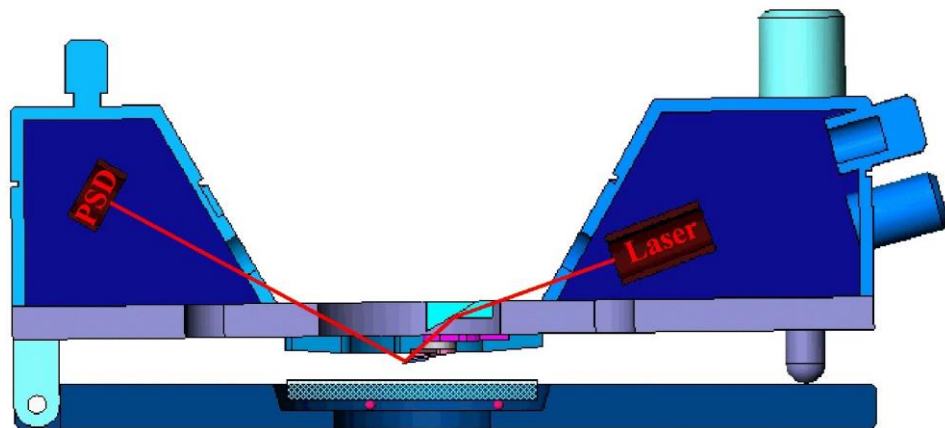
## 4 SISTEMA DE VARREDURA AFM E SUBSTRATOS UTILIZADOS

Neste capítulo, iremos mostrar o sistema de AFM que foi usado para a obtenção das curvas de forças, bem como a atuação dos seus principais componentes no processo experimental para a geração das curvas. Aqui é feita uma breve abordagem sobre o detector sensível a posição, os espelhos, as sondas e os suportes para as sondas, necessários para medidas em ar e em líquido. Além disso, apresentaremos também os substratos/amostras que foram usados na realização das medidas.

### 4.1 SISTEMA MULTIVIEW 1000™

Para a obtenção das curvas de força por AFM, foi utilizado o sistema MultiView 1000™, que usa a resposta da variação da posição do feixe *laser* refletido pela sonda. Esse sistema possui um cabeçote onde ficam localizados o *laser*, a sonda, os espelhos e o Detector Sensível à Posição (PSD).

Figura 16: Esquema do cabeçote do MultiView 1000™



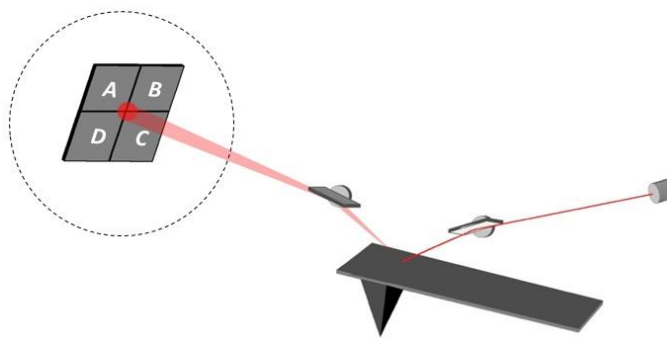
Fonte: Referência [26]

Nesse processo, um feixe *laser* incide sobre uma sonda que, em seguida, é refletido no PSD. Devido às forças de interação presentes entre a ponta e o substrato, a sonda sofre deflexões alterando a posição do feixe refletido no detector. É a partir da variação da posição do *laser* no PSD que o sistema obtém as informações necessárias para gerar as curvas de força.

#### 4.1.1 Detector sensível à posição (PSD)

O detector sensível à posição possui quatro quadrantes sensíveis à luz. Cada um deles pode detectar um sinal diferente de acordo com a quantidade de luz recebida. Para obter melhores resultados faz-se necessário que a posição do feixe *laser* refletido esteja centralizada na interseção entre os quatro quadrantes quando a sonda estiver em seu estado normal, sem deflexão.

Figura 17: Esquema de um sistema alinhado cujo *laser* refletido incide na interseção entre os quatro quadrantes do PSD.



Fonte: Adaptada da referência [26]

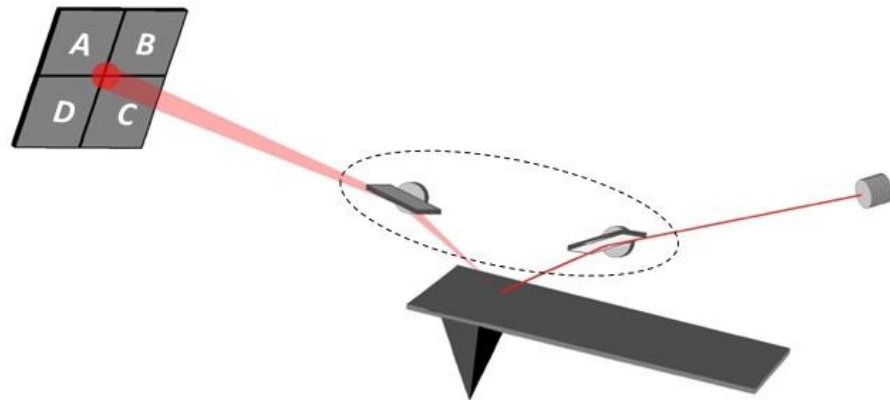
Para que isso seja possível é necessário fazer o que chamamos de alinhamento do sistema. No alinhamento, fazemos algumas configurações manuais em cada um dos componentes envolvidos, para que o feixe refletido chegue ao PSD na melhor posição possível.

#### 4.1.2 Espelhos

Para alinhar o sistema de forma a ajustar o caminho de propagação do *laser* até o detector, configuramos a posição do feixe e do PSD através de alguns botões no cabeçote do sistema. Mas, além disso, existe outro recurso disponível que é a utilização de espelhos. Através da posição e orientação dos espelhos, pode-se guiar o caminho de propagação do feixe até o detector. Em sistemas MultiView 1000<sup>TM</sup>, é possível usar um ou dois espelhos para essa finalidade. A quantidade de espelhos depende muito da forma do cantilever da sonda (região da sonda onde o *laser* deve incidir).



Figura 18: Esquema de um sistema alinhado usando dois espelhos.



Fonte: Adaptada da referência [26]

Para o tipo de sonda que escolhemos usar foi necessário a utilização de dois espelhos, para obter a melhor configuração final do caminho de propagação do feixe, como mostrado na figura 18. Os espelhos são colocados sobre uma barra metálica que fica no cabeçote, de tal forma que podem ser deslocados e rotacionados, por serem fixados através de um ímã que cada um possui.

No processo de alinhamento do sistema, começamos arranjando o primeiro espelho, de tal forma que, quando for atingido o *laser* seja desviado para uma posição pouco antes da extremidade do cantilever. Em seguida, ajustamos o segundo espelho, para que receba o feixe refletido pelo cantilever da sonda e o conduza ao centro do PSD, que é o último a ser configurado. As sondas que usamos possuem o cantilever reto, por conta disso, o feixe chega ao PSD como um ponto. Em contrapartida, se fosse uma sonda com o cantilever encurvado o feixe chegaria ao PSD na forma de um arco. Como a intensidade do ponto é maior do que a do arco é preciso colocar um filtro entre o segundo espelho e o PSD, nesse processo, para reduzir a potência do feixe *laser*.

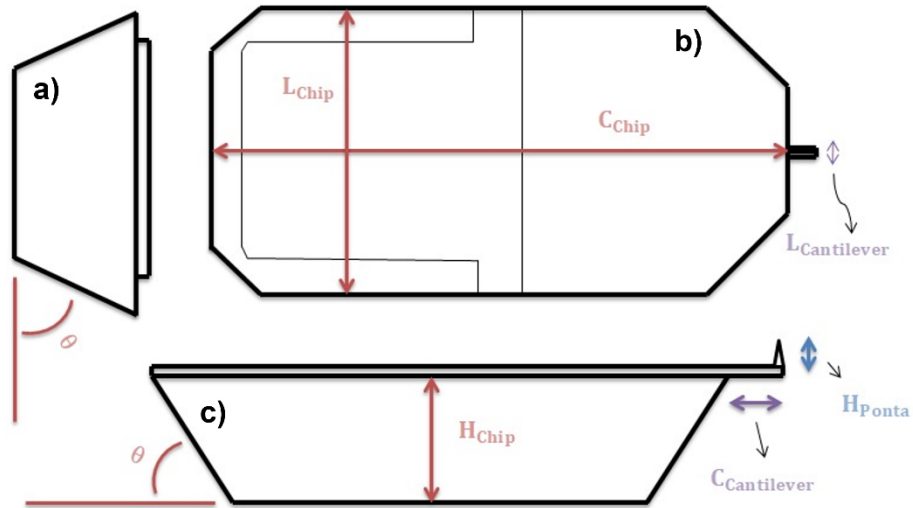
### 4.1.3 Sondas

As sondas são uma parte fundamental do trabalho. São compostas, basicamente, por uma ponta, um cantilever e um chip. A ponta fica fixada na extremidade do cantilever enquanto que o cantilever está fixado na extremidade do chip.

Por causa de suas pequenas dimensões, as sondas são bem sensíveis e devem ser manuseadas com cautela, pois podem facilmente ser quebradas, principalmente as partes

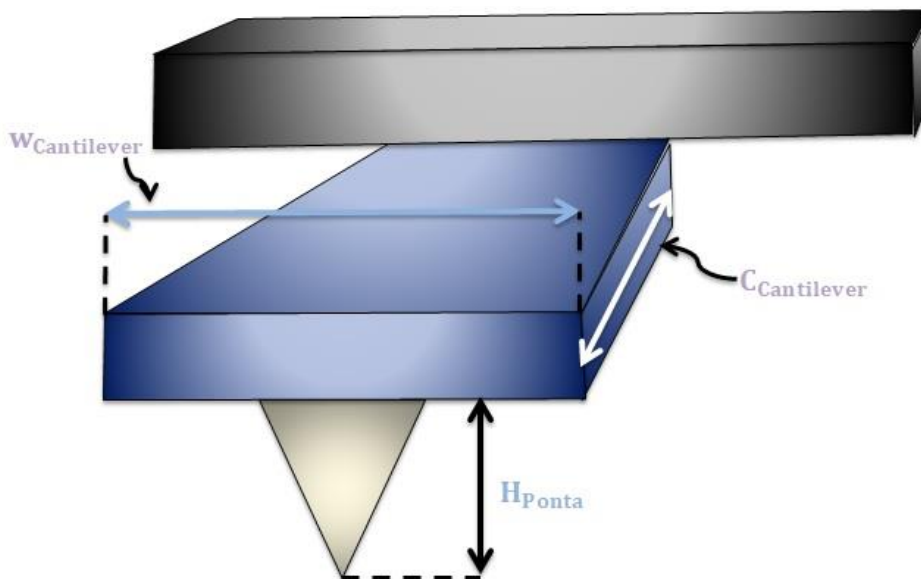
menores como o cantilever e a ponta. Para ter uma noção mais clara disso, uma visão geral da sonda é mostrada nas figuras 19 e 20.

Figura 19: Ilustração da sonda virada para baixo a) vista de trás, b) vista de cima e c) vista pela lateral.



Fonte: Autora (2022).

Figura 20: Dimensões do cantilever



Fonte: Autora (2022)

Nas figuras 19 e 20,  $\theta$  é o ângulo que as laterais do chip fazem com a horizontal,  $L_{chip}$  e  $L_{Cantilever}$  são, respectivamente a largura do chip e a largura do cantilever,  $C_{chip}$  e

$C_{\text{Cantilever}}$  são, respectivamente, o comprimento do chip e do cantilever,  $H_{\text{chip}}$  e  $H_{\text{Cantilever}}$  são, respectivamente, a altura do chip e da ponta e  $w_{\text{cantilever}}$  é a espessura do cantilever.

Existem muitas sondas compatíveis com o sistema utilizado neste trabalho, incluindo as que têm cantilever que possuem constante de mola muito baixa.

No mercado, podemos encontrar uma variedade de sondas com características distintas, que variam desde o material de fabricação até a ponta em sua extremidade. Neste trabalho, foram usadas três sondas da AppNano para a obtenção das curvas de força. Foram elas a HYDRA6R – 100NG, ACCESS – EFM e a ACT – SS.

Tabela 2: Os valores correspondentes às dimensões, como mostrado na figura 19, para as diferentes sondas usadas.

	HYDRA – 100NG	ACCESS – EFM	ACT – SS
$\theta$	55°	55°	55°
$L_{\text{ship}}$	1.6 mm	1.6 mm	1.6 mm
$L_{\text{Cantilever}}$	35 $\mu\text{m}$	52 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
$C_{\text{ship}}$	3.4 mm	3.4 mm	3.4 mm
$C_{\text{Cantilever}}$	100 $\mu\text{m}$	245 $\mu\text{m}$	125 $\mu\text{m}$
$H_{\text{ship}}$	300 $\mu\text{m}$	3.4 mm	3.4 mm
$H_{\text{Ponta}}$	4 – 6 $\mu\text{m}$	14 – 16 $\mu\text{m}$	14 – 16 $\mu\text{m}$
$w_{\text{cantilever}}$	0.6 $\mu\text{m}$	2.8 $\mu\text{m}$	4.0 $\mu\text{m}$

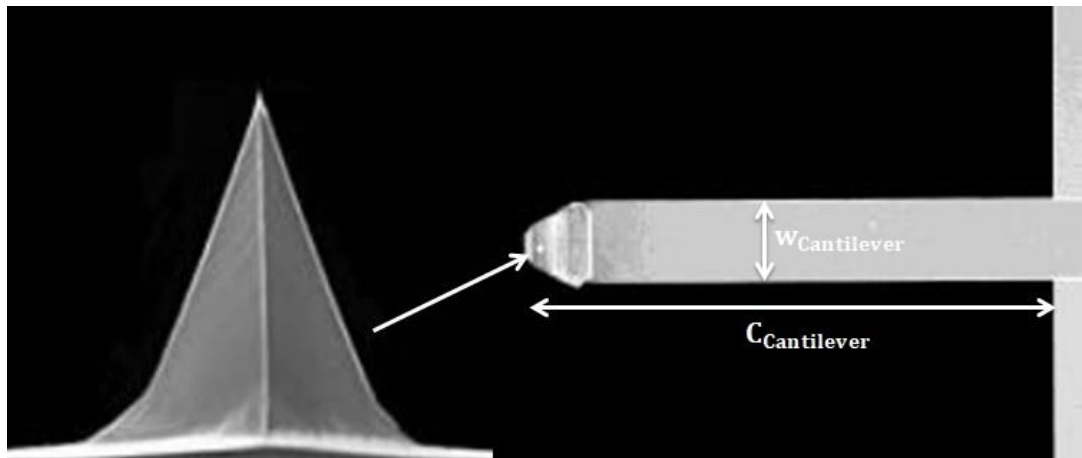
Fonte: Autora (2022).

#### 4.1.3.1 Pontas

As pontas fixadas na sonda são microfabricadas com diferentes materiais e podem assumir formas diferentes, como por exemplo, pirâmides e esferas.

A ponta afiada construída na sonda HYDRA6R – 100NG é feita de silício, construída com um formato tetraédrico (pirâmide triangular) com uma altura, da base ao topo, de 4 – 6  $\mu\text{m}$ . É construída sobre um *cantilever* retangular de nitreto de silício, com constante de mola 0,28N/m e a parte superior (onde o feixe é refletido) é revestida de ouro; melhorando a intensidade do *laser* recebido pelo sistema (adequada para ambientes fluidos). Essa ponta é ideal para aplicações que envolvam amostras biológicas.

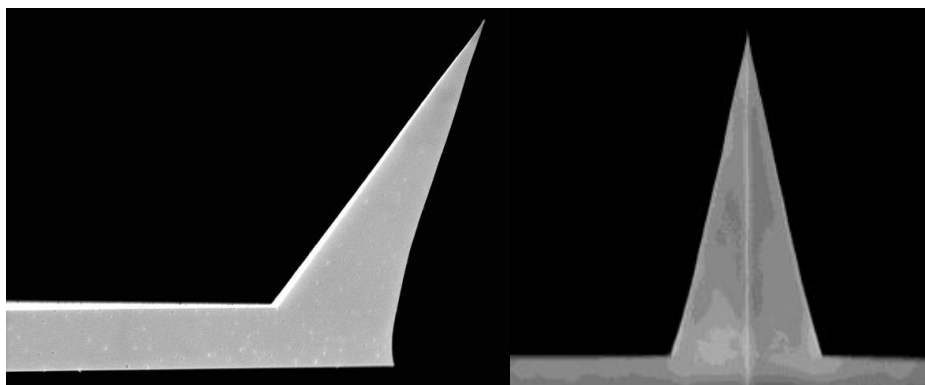
Figura 21: Imagem feita por MEV da ponta da sonda HYDRA6R – 100NG com forma tetraédrica.



Fonte: Adaptada da referência [27]

A ponta da sonda ACCESS – EFM é fabricada de silício e revestida com platina. Por ter esse revestimento metálico, é ideal para medidas de Microscopia de Força Elétrica (EFM). Foi construída sob um cantilever retangular de silício cuja superfície superior é revestida de platina, possui uma constante de mola por volta de  $2\text{N/m}$  e que oscila com uma frequência média. A ponta foi construída em formato de pirâmide triangular com uma altura, da base ao topo, de  $4 - 6\ \mu\text{m}$ . Foi projetada para ações que necessitam ver a ponta, por isso tem essa inclinação para frente, diferente das pontas anteriores.

Figura 22: Imagem feita por MEV da ponta ACCESS – EFM com forma de pirâmide triangular.

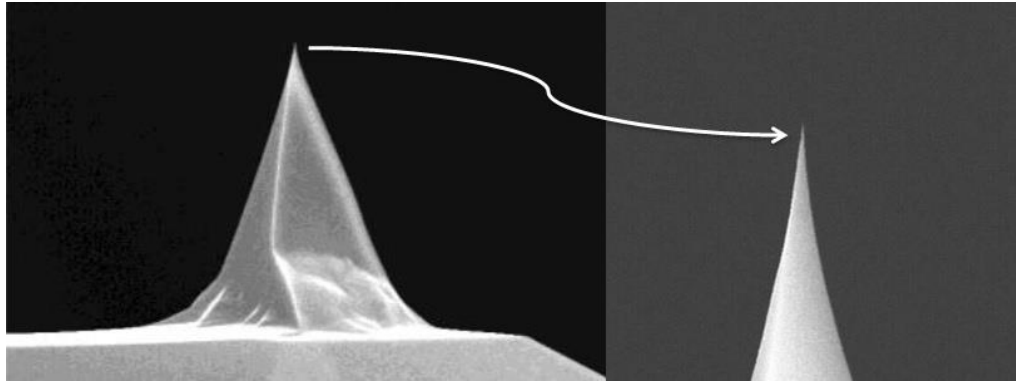


Fonte: Adaptada da referência [27]

A ponta para a sonda ACT – SS é feita de silício construída com um formato de pirâmide com uma altura, da base ao topo, de  $14 - 16\ \mu\text{m}$ . Está afixada a um grande cantilever

retangular de silício, com uma constante de mola por volta de 37N/m, que permite que ele oscile com uma alta frequência, tornando as varreduras mais rápidas.

Figura 23: Imagem feita por MEV da ponta ACT – SS com forma de pirâmide.

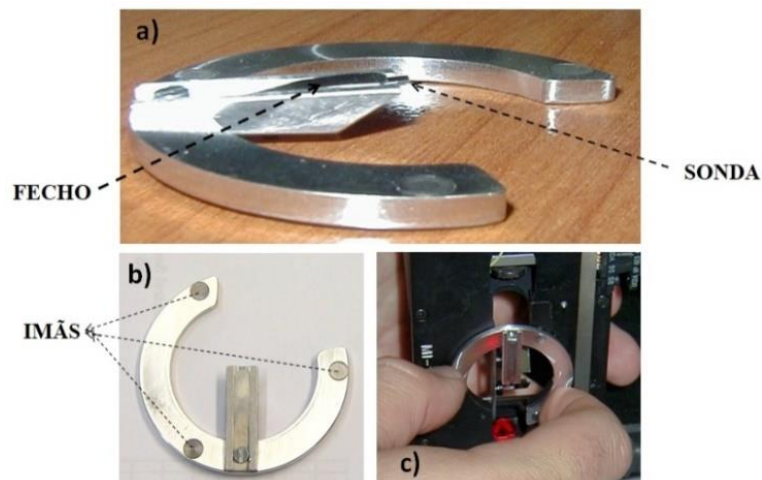


Fonte: Adaptada da referência [27]

#### 4.1.4 Suporte para sondas

Existe uma região específica para a sonda no cabeçote do sistema MultiView 1000. Ele vem com uns suportes para sondas de forma a posiciona-las no caminho do *laser*. O suporte vem com um fecho de mola metálico onde a ponta é encaixada. Para encaixar a sonda basta colocar o suporte em uma superfície plana e pressionar as laterais, ao fazer isso o fecho levantará dando espaçamento para encaixar a sonda.

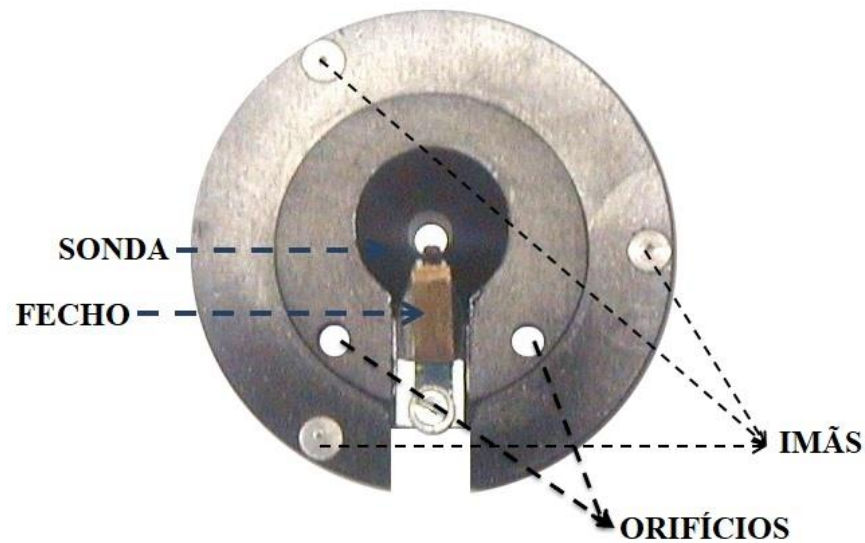
Figura 24: Suporte de sondas para medidas em ar a) visto pela lateral, b) visto por baixo e c) sendo encaixado no cabeçote.



Fonte: Adaptada da referência [26]

A figura acima mostra o suporte que realizamos medidas em ar. Os ímãs mostrados na figura b) servem para fixar o suporte no cabeçote do sistema, como mostra a figura c). O suporte das sondas para medidas em meio líquido são pouco diferentes, mas o mecanismo de encaixe é o mesmo.

Figura 25: Suporte das sondas para medidas em meio líquido.



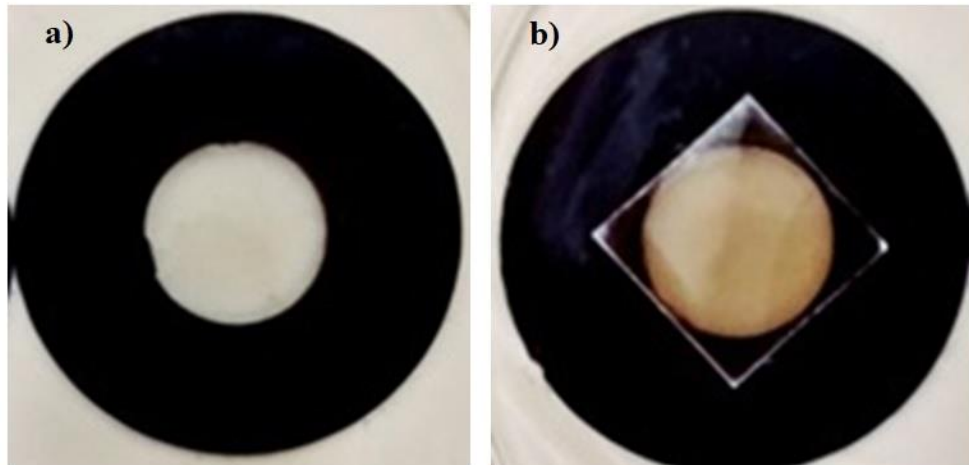
Fonte: Adaptada da referência [26].

Esse tipo de suporte para sonda possui dois orifícios que permitem um fluxo constante do líquido dentro e fora do banho e através deles o líquido pode ser substituído.

## 4.2 SUBSTRATOS

Nesse trabalho, como substratos usamos lamínulas circulares de vidro e mica moscovita. Escolhemos esses substratos por terem uma superfície quase plana, principalmente a mica moscovita, por serem muito, usados em trabalhos envolvendo obtenção de curvas de força, e por serem facilmente encontrados.

Figura 26: a) Lamínula de vidro e b) mica moscovita sobre porta amostras.



Fonte: Autora (2022).

As lamínulas usadas foram fabricadas sobre vidro translúcido, tem espessuras uniformes e possuem uma superfície lisa. A mica que foi utilizada tem um formato quadrado e devido à sua natureza pode ser esfoliada a qualquer momento que fosse necessário.

A mica do tipo moscovita (mica moscovita) é um mineral com fórmula molecular  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$ , que pode ser encontrada em granitos. Distingue-se de outros tipos de mica por possuir superfícies de clivagens, quase perfeitamente planas, e por ser na maioria das vezes incolor. No entanto, devido à impurezas, pode ser encontrada nas cores salmão, rosa ou castanho. Esse tipo de mica é também muito sensível à mudanças de peso, podendo ser rachada ou até mesmo quebrada com facilidade.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Já foi mencionado anteriormente que, quando são aproximados, a sonda (especificamente, a ponta) do AFM e o substrato, surgem algumas forças na região de interação, que podem ser estudadas através das curvas de forças. É sabido também que, grande parte dessas forças são atrativas, e que nesse tipo de interação, ponta – substrato, sempre irá existir a presença das forças de van der Waals. No entanto, devido ao material das superfícies de interação e ao meio onde são feitas as medidas, podem surgir outros tipos de forças como as forças químicas, referente às ligações químicas dos terminais ligantes nas superfícies do material, e as forças de meniscos.

Neste capítulo, iremos apresentar os resultados referentes à influência dos parâmetros sondas, substratos e meios nas curvas de forças de adesão. Desta forma, na primeira etapa teremos os resultados em que, variamos as sondas e mantemos constantes o meio e o substrato. Na segunda etapa, variamos os substratos e mantemos constantes a sonda e o meio. Já na terceira etapa os resultados em que, para cada conjunto de curvas de força, mantemos constante a sonda, o substrato e variamos o meio. Por conseguinte, iremos discutir os resultados observados nas curvas de forças obtidas para as distintas situações.

### 5.1 METODOLOGIA

Para conseguir esses resultados usamos o sistema MULTVIEW 1000<sup>TM</sup> para a obtenção das curvas de força por AFM. Neste trabalho, foram analisadas 160 curvas de força, de forma que cada grupo tratado apresenta um conjunto de 10 curvas de força. As curvas foram plotadas e tratadas usando um *software* de análises de dados e gráficos, OriginPro 8.

### 5.2 INFLUÊNCIA DA SONDA SOBRE AS CURVAS DE FORÇA

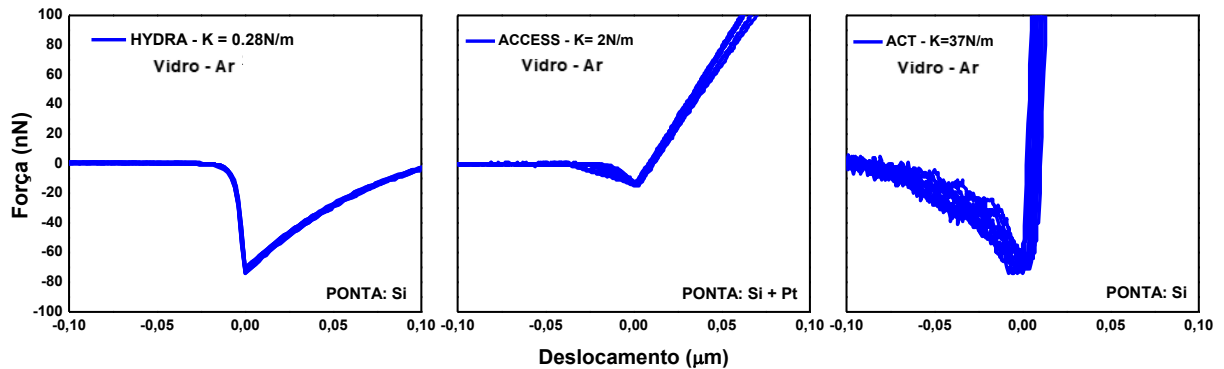
Aqui iremos observar como as sondas, HYDRA6R – 100NG, ACCESS – EFM e ACT – SS, que possuem pontas de silício, silício revestida com platina e silício, respectivamente, influenciam na adesão quando as sondas interagem com o substrato de vidro.

Nessa etapa do experimento, variamos a sonda e mantemos constantes o meio, que neste caso é o ar, e o substrato. Então, obtivemos curvas de força para a interação com o vidro



da sonda HYDRA6R – 100NG, da ACCESS – EFM e da ACT –SS, em ar. A figura 27 mostra os resultados obtidos nessa etapa:

Figura 27: Curvas de força para diferentes sondas, obtidas em ar, sobre o vidro.



Fonte: Autora (2022).

As curvas de força, mostradas na figura 27, revelam que na interação com vidro da sonda HYDRA6R – 100NG foi obtida uma força de adesão média, em módulo, de 72,3nN. Na interação com o vidro da sonda ACCESS – EFM, foi encontrada uma força de adesão média, em módulo, de 13,6nN. Enquanto que, para a sonda ACT – SS a força de adesão média encontrada, em módulo, foi de 68,7nN.

Os gráficos revelam que as sondas HYDRA6R – 100NG e ACT – SS tiveram maiores forças de adesão quando interagiram com o substrato de vidro em ar, enquanto que a sonda que mostrou menor força de adesão foi a ACCESS – EFM.

Observamos que as sondas com maiores adesão ao substrato possuem pontas de mesmo material, silício, com uma força de adesão de pelo menos 80,2% maior que a da sonda ACCESS – EFM que tem como material da ponta o silício, mas com um revestimento de platina. Com isso, acreditamos que essa grande diferença entre as forças de adesão seja devido às ligações entre os materiais das superfícies. Ou seja, a ligação entre o material do vidro e o silício das pontas das sondas HYDRA6R – 100NG e ACT – SS é maior, enquanto que a ligação entre o material do vidro e a platina do revestimento da ponta da sonda ACCESS – EFM é menor.

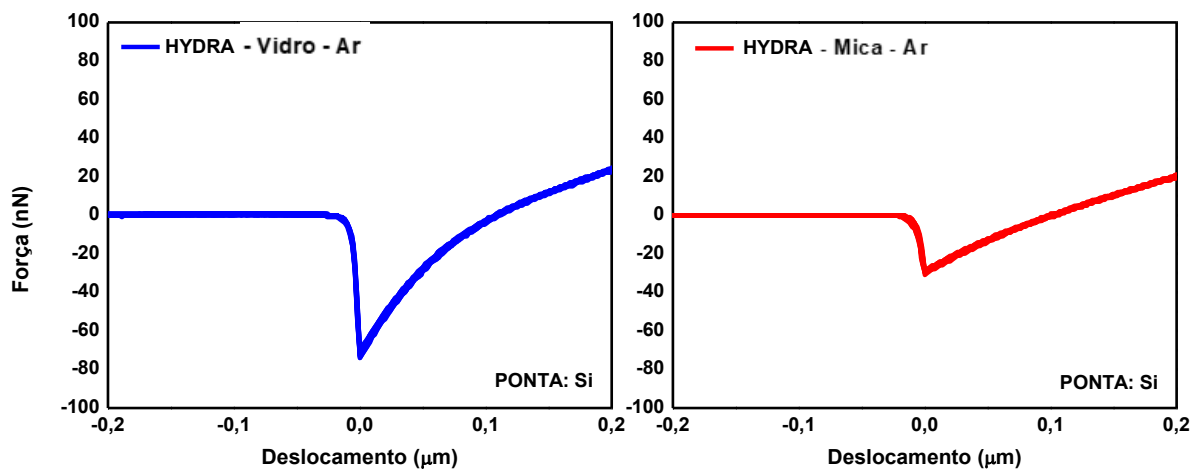
Outra análise que podemos fazer é sobre a diferença das forças adesivas entre as sondas com as maiores adesões, a HYDRA6R – 100NG e a ACT – SS. A sonda HYDRA6R – 100NG mostrou uma força de adesão cerca de 5% maior que a da ACT – SS. Com essa porcentagem podemos dizer que a diferença está dentro do erro aceitável e com isso assumir

que não há diferenças relevantes entre as adesões sobre o vidro, em ar, apresentadas por essas sondas.

### 5.3 INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO SOBRE AS CURVAS DE FORÇA

Aqui iremos observar como os substratos de vidro e de mica influenciam nas forças de adesão. Nessa segunda etapa do experimento, variamos o substrato e mantemos constantes a sonda (fizemos separadamente para cada uma das sondas usadas na primeira etapa) e o meio, que neste caso é o ar. Fazendo dessa forma obtivemos as curvas de força para a interação das sondas HYDRA6R – 100NG, ACCESS – EFM e ACT –SS com o vidro e com a mica em ar. As figuras 28, 29 e 30 mostram os resultados obtidos nessa etapa:

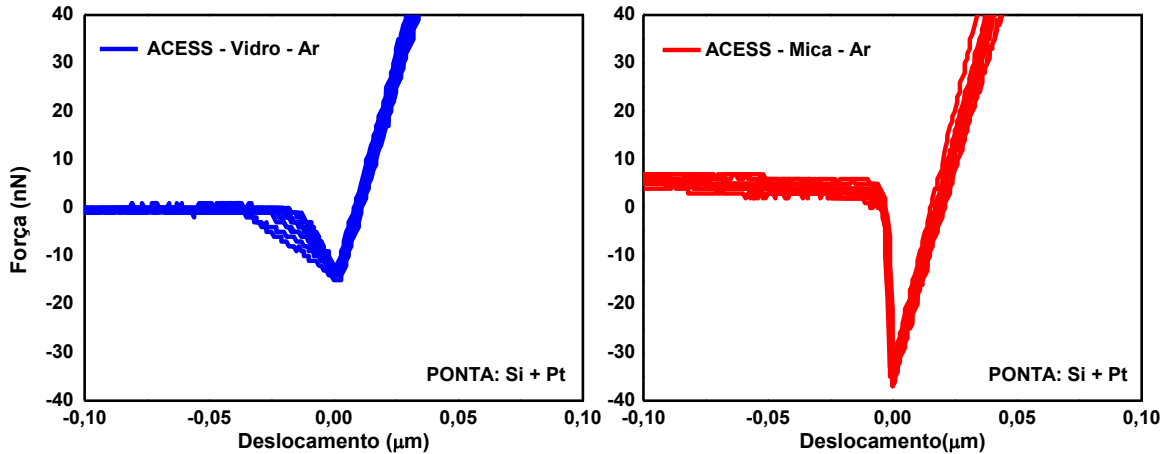
Figura 28: Comparação de curvas de forças da sonda HYDRA6R – 100NG realizadas sobre a mica e sobre o vidro.



Fonte: Autora (2022).

Neste caso, observamos que a força de adesão média, em módulo, para as medidas realizada sobre o vidro é de 72,3nN, enquanto que para as medidas realizadas sobre a mica é de 29,2nN, apresentando uma diferença de adesão de 43,1nN. Ou seja, a força de adesão média da sonda HYDRA6R – 100NG sobre o vidro é cerca de 59,6% maior que a força de adesão média da mesma sonda sobre a mica.

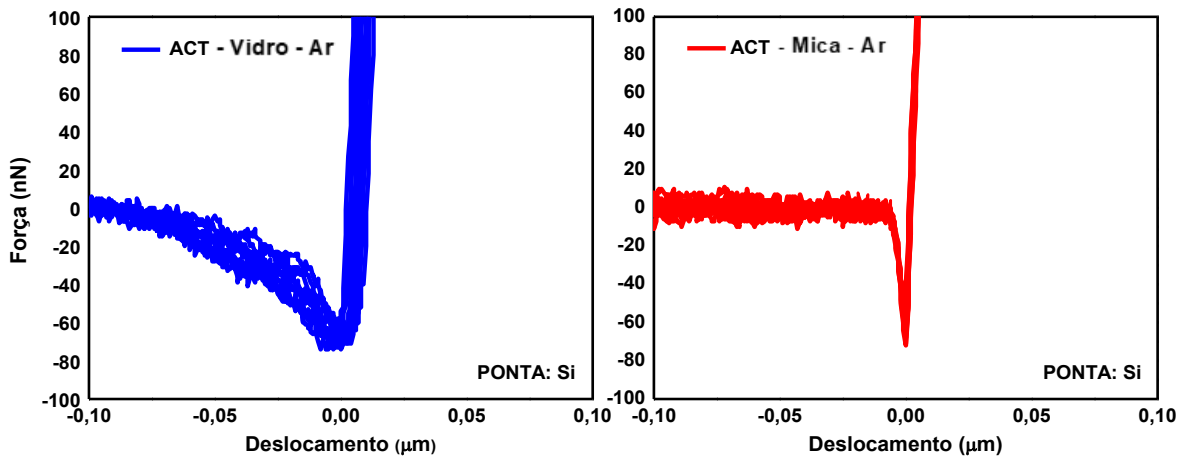
Figura 29: Comparação de curvas de forças da sonda ACCESS – EFM realizadas sobre a mica e sobre o vidro.



Fonte: Autora (2022).

A força de adesão média, em módulo, obtida para a interação com o vidro da sonda ACCESS – EFM foi de 13,6nN, enquanto que, para as medidas dessa mesma sonda interagindo com a mica foi de 34,9nN, mostrando uma diferença de 21,3nN de uma para a outra. Ou seja, a força de adesão média da sonda ACCESS – EFM sobre o vidro é cerca de 61% menor que a força de adesão média da mesma sonda sobre a mica.

Figura 30: Comparação de curvas de forças da sonda ACT – SS realizadas sobre a mica e sobre o vidro.



Fonte: Autora (2022).

Para essa sonda, observamos que a força de adesão média, em módulo, para as medidas realizadas sobre o vidro foi de 68,7nN, enquanto que para as medidas realizadas sobre a mica foi de 65,3nN, apresentando uma diferença de adesão de 3,4Nn. Isso significa que a força de adesão média da sonda HYDRA6R – 100NG sobre o vidro é de,

aproximadamente, 4.7% maior que a força de adesão média da mesma sonda sobre a mica. Essa porcentagem está dentro do erro esperado, então podemos dizer que para essa sonda não houve diferença significativa para as forças de adesão no vidro e na mica.

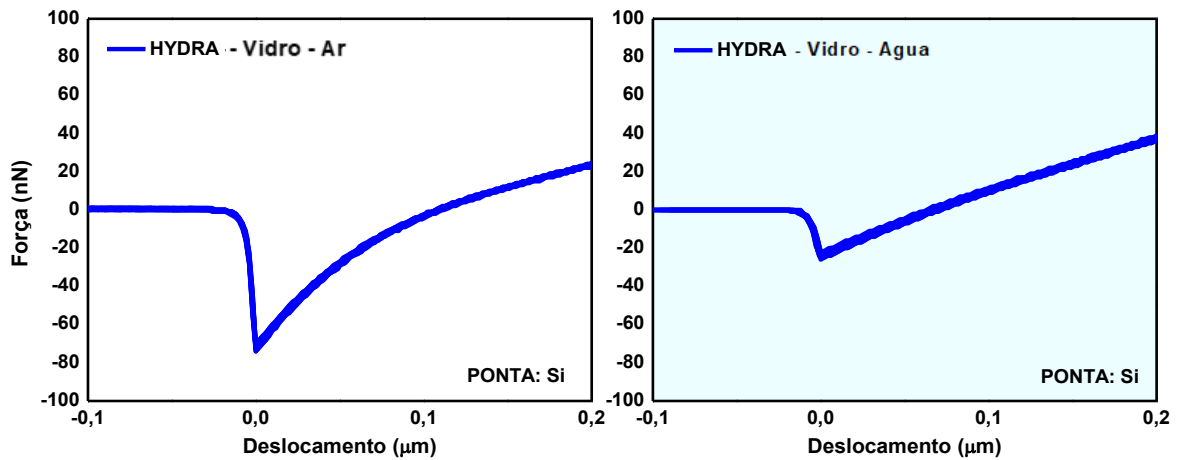
As sondas HYDRA6R – 100NG e ACT – SS que têm pontas de silício, possuem maiores adesões quando são medidas sobre o substrato de vidro. No entanto, quando as curvas de força para essas sondas são obtidas sobre o substrato de mica o comportamento é invertido, e observamos uma diminuição nas forças de adesão de, aproximadamente, 59.6% e 4.7% para a HYDRA6R – 100NG e ACT – SS, respectivamente. Contudo, olhando as curvas de força para as interações da sonda ACCESS – EFM, que tem ponta de silício revestida com platina, é notório que a adesão foi maior (61%) no substrato de mica do que no substrato de vidro.

Nessa segunda etapa do experimento, observamos que as sondas que possuem ponta de silício aderem menos na superfície da mica e mais na superfície do vidro, enquanto que a sonda que possui ponta de silício com revestimento de platina adere mais na superfície da mica e menos na superfície do vidro. Ou seja, devido à natureza dos materiais de fabricação dos substratos, os terminais ligantes da superfície do substrato de mica se ligam mais fortemente com a platina do que com o silício, ao passo que, os terminais ligantes da superfície do substrato de vidro se ligam mais fortemente com o silício do que com a platina.

#### 5.4 INFLUÊNCIA DO MEIO NAS CURVAS DE FORÇA

Nesta parte iremos analisar, através das curvas de força, como os meios onde foram realizadas as medidas influenciam na adesão. Nessa terceira etapa do experimento, para cada conjunto de curvas de força, mantemos constante a sonda (fizemos separadamente para cada uma das sondas usadas na primeira etapa), o substrato (fizemos separadamente para o vidro e a mica) e variamos o meio, onde as medidas serão feitas em ar e em líquido. As figuras 31, 32 e 33 correspondem às comparações das curvas de forças em ar e líquido (água ultrapura) para as medidas com as sondas HYDRA6R – 100NG, ACCESS – EFM e ACT – SS, respectivamente, realizadas sobre o vidro, e as figuras 34, 35 e 36 correspondem às comparações das curvas de força em ar e líquido para as medidas com as sondas HYDRA6R – 100NG, ACCESS – EFM e ACT – SS, respectivamente, realizadas sobre a mica.

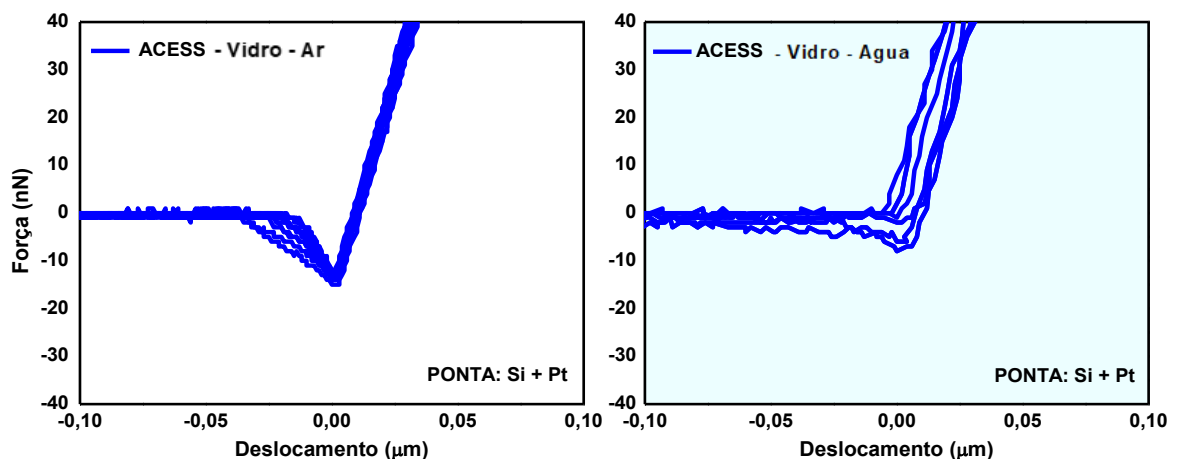
Figura 31: Comparação de curvas de força da sonda HYDRA6R – 100NG realizadas sobre o vidro, obtidas em ar e em líquido.



Fonte: Autora (2022).

A adesão média, em módulo, mostrada nas curvas de força para a sonda HYDRA6R – 100NG sobre o vidro em ar foi de 72,3nN, enquanto que em líquido foi de 23,6Nn. Comparando os resultados obtidos nas curvas de força, usando essa sonda sobre o vidro, conseguimos observar que a força de adesão foi 67% menor para as medidas feitas em líquido, em relação às medidas feitas em ar.

Figura 32: Comparação de curvas de força da sonda ACCESS – EFM realizadas sobre o vidro, obtidas em ar e em líquido.

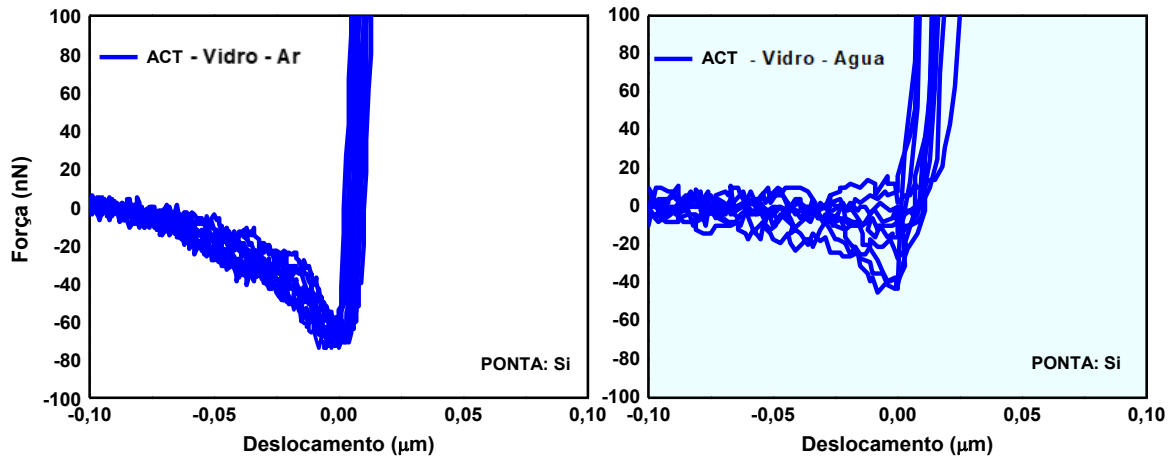


Fonte: Autora (2022).

Aqui, usando a sonda ACCESS – EFM sobre o vidro observamos uma força de adesão média, em módulo, de 13,6nN para as medidas realizadas em ar e de 4,2nN para as medidas realizadas em líquido. Ou seja, para essa sonda interagindo com o substrato de vidro,

houve uma redução de aproximadamente 69.1% na força de adesão das medidas realizadas em líquido, em relação às medidas realizadas em ar.

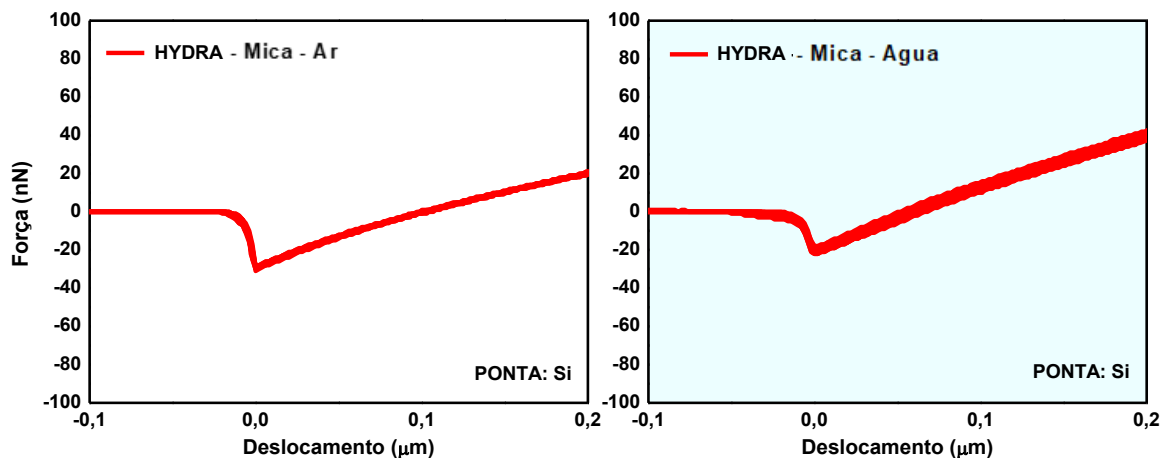
Figura 33: Comparação de curvas de força da sonda ACT – SS realizadas sobre o vidro, obtidas em ar e em líquido.



Fonte: Autora (2022).

Para esta sonda, ACT – SS, sobre o vidro foi obtida uma força de adesão média, em módulo, de 68,7nN em ar e de 26,4nN em líquido. Em outras palavras, ocorreu uma redução de aproximadamente 61.6% na força de adesão das medidas realizadas em líquido, em relação às medidas realizadas em ar.

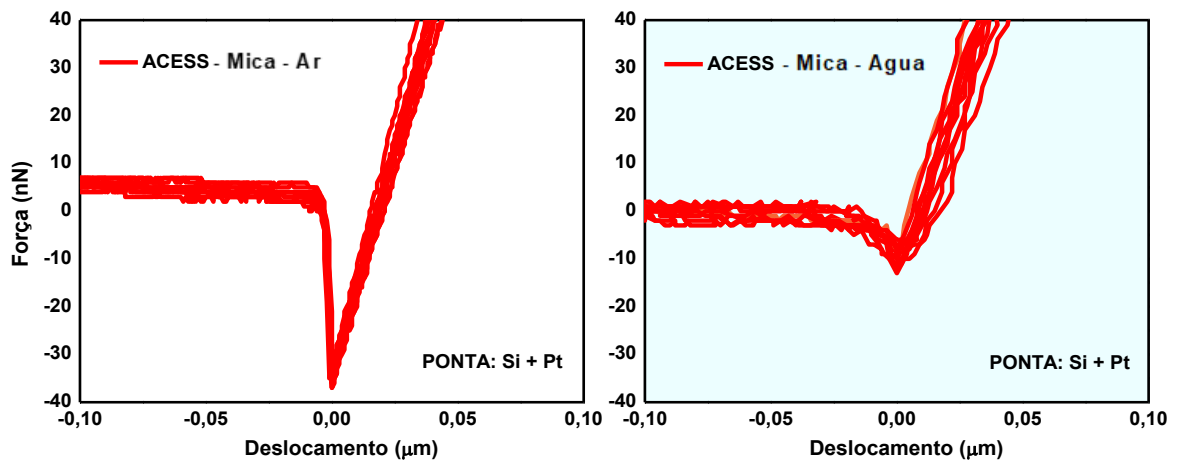
Figura 34: Comparação de curvas de força da sonda HYDRA6R – 100NG realizadas sobre a mica, obtidas em ar e em líquido.



Fonte: Autora (2022).

Aqui temos a interação da sonda HYDRA6R – 100NG sobre a mica, e observamos que a força de adesão média, em módulo, foi de 29,2nN para as medidas em ar e de 19,2nN para as medidas realizadas em líquido. Observamos que, mesmo fazendo as medidas com essa sonda sobre a mica, ainda houve uma redução de, aproximadamente, 34.2% na força de adesão das medidas realizadas em líquido, em relação às medidas em ar.

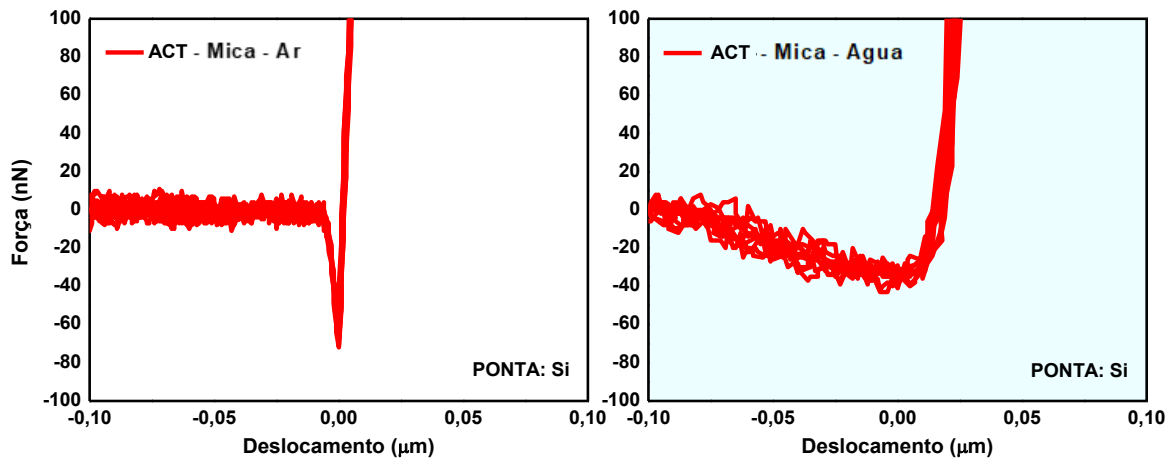
Figura 35: Comparação de curvas de força da sonda ACCESS – EFM realizadas sobre a mica, obtidas em ar e em líquido.



Fonte: Autora (2022).

Nesse caso, para a sonda ACCESS – EFM sobre a mica, obtivemos uma força de adesão média, em módulo, de 34,9nN em ar e de 9,5nN em líquido. Comparando os dois resultados, observamos que ocorreu uma redução de aproximadamente 72.8% na força de adesão das curvas em obtidas em líquido em relação às medidas em ar.

Figura 36: Comparação de curvas de força da sonda ACT – SS realizadas sobre a mica, obtidas em ar e em líquido.



Fonte: Autora (2022).

Por fim, as forças de adesão média, em módulo, obtidas para as interações da sonda ACT – SS com a mica foi de 65,3nN em ar e de 38,8nN para as medidas realizadas em líquido. Comparando os resultados obtidos, observamos que houve uma redução de aproximadamente 40.6% na força adesão para as medidas realizadas em líquido, em relação às medidas realizadas em ar.

Analisando todas essas curvas, observamos que houve uma redução nas curvas de forças de adesão das medidas realizadas em líquido para todas as sondas, sejam as medidas feitas sobre a mica ou sobre o vidro. Com isso, somos levados a acreditar que essa redução na força adesiva seja devido à diminuição das forças de menisco ou capilaridade. Para as medidas realizadas em ar, em todos os casos, a força de adesão se mostrou maior. Acreditamos que isso seja devido aos fatores ambientais, tais como a umidade presente nos momentos das medidas. Esse fator pode contribuir para a formação de meniscos entre as superfícies da sonda e do substrato a partir da condensação capilar, fato que não ocorre quando essas superfícies estão imersas em um meio líquido. Por causa disso, devido à ausência da formação desses meniscos no meio líquido, essas forças de meniscos não contribuem mais para a força de adesão.



## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em conclusão, neste trabalho o AFM foi utilizado como ferramenta para investigar a influência de sondas, substratos e meios nas adesões ponta-substrato através das curvas de força. Foi observado que o tipo de sonda, substrato e o meio onde serão realizadas as medidas, são pontos importantes a serem levados em consideração no planejamento de um experimento relacionado ao estudo da adesão ponta-substrato através de curvas de força por AFM. Pois, como foi apresentado, a adesão das pontas aos substratos aumentava ou diminuía dependendo dos materiais das superfícies interagentes e do meio onde as medidas eram feitas.

Com os resultados obtidos, ficou claro que a adesão das sondas HYDRA – 100NG e ACT – SS, que possuíam pontas de Si, é maior em substratos de vidro. Em contrapartida, quando alteramos os substratos foi observado que a sonda que mais apresentou adesão sobre a mica, em relação ao substrato de vidro, foi a sonda ACCESS – EFM, que possui uma ponta revestida com Pt. Isso indicou que houve uma contribuição para a adesão devido a interação de forças mais intensas entre os terminais ligantes do material da superfície do vidro e a superfícies de Si, e dos terminais ligantes do material da superfície da mica e a superfície de Pt e as interações de forças adesivas foram menos intensas para as superfícies vidro – Pt e mica - Si.

Além disso, as medidas quando realizadas em meio líquido, em todos os casos, mostraram, através das curvas de força AFM, uma diminuição na força de adesão, indicando uma anulação nas forças relacionadas à formação de meniscos devido à condensação capilar. Através dos nossos resultados concluímos, a partir das curvas de força obtidas pelo AFM, que as medidas realizadas de diferentes sondas interagindo com diferentes substratos em meios distintos, influenciam nas forças de adesão ponta – substrato. Esses resultados podem contribuir para diversos estudos, em especial os que realizam funcionalizações nas pontas AFM e substratos para construção de nanobiosensores.

Como perspectivas, através dos resultados obtidos aqui, pretendemos desenvolver um nanobiosensor baseado em AFM partindo da funcionalização da sonda HYDRA – 100NG e do substrato de mica, realizando medidas em meio líquido.

## REFERÊNCIAS

- [1] Molecular Expressions Microscopy Primer: Museum of Microscopy – The Janssen Microscope
- [2] MCDONALD, Larry W.; HAYES, Thomas L. Correlation of scanning electron microscope and light microscope images of individual cells in human blood and blood clots. **Experimental and Molecular Pathology**, v. 10, n. 2, p. 186-198, 1969.
- [3] BHUSHAN, Bharat; BAUMANN. **Springer handbook of nanotechnology**. Berlin: Springer, 2007.
- [4] DE SOUZA MORAES, Ariana et al. A highly specific and sensitive nanoimmunosensor for the diagnosis of neuromyelitis optica spectrum disorders. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-9, 2019.
- [5] GARCIA, Pamela Soto et al. Nanoimmunosensor based on atomic force spectroscopy to detect anti-myelin basic protein related to early-stage multiple sclerosis. **Ultramicroscopy**, v. 211, p. 112946, 2020.
- [6] BINNING, G. et al. Physica 109/110 B (1982) 2075. **Appl. Phys. Letters**, v. 40, p. 178, 1982.
- [7] BINNIG, Gerd; QUATE, Calvin F.; GERBER, Ch. Atomic force microscope. **Physical review letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.
- [8] Disponível em [www.madcitylabs.com](http://www.madcitylabs.com). Acessado no dia: 02 de maio de 2022.
- [9] SOUZA, Samuel Teixeira de et al. Microscopias de varredura por sondas aplicadas ao estudo de amostras biológicas, vítreas e cerâmicas. 2014.
- [10] LEITE, Fabio de Lima. **Caracterização de forças de adesão em materiais utilizando a microscopia de força atômica**. 2002. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [11] REIFENBERGER, Ronald. **Fundamentals of Atomic Force Microscopy: Part I: Foundations**. World Scientific Publishing Company Pte. Limited, 2016.
- [12] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Electrodynamics of Continuous Media* 2nd impression. 1963.
- [13] BUTT, Hans-Jürgen; CAPPELLA, Brunero; KAPPL, Michael. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface science reports**, v. 59, n. 1-6, p. 1-152, 2005.
- [15] EM, Lifshitz. ЖЭТФ 1955. Vol. 29, P. 94Sov. Phys. **JETP**, v. 2, p. 73, 1956.

- [16] WEISENHORN, A. L. et al. Forces in atomic force microscopy in air and water. **Applied physics letters**, v. 54, n. 26, p. 2651-2653, 1989.
- [17] WULFF, Günter. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates—a way towards artificial antibodies. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n. 17, p. 1812-1832, 1995.
- [18] FISHER, Leonard R.; ISRAELACHVILI, Jacob N. Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 80, n. 2, p. 528-541, 1981.
- [19] CHRISTENSON, Hugo K. Adhesion between surfaces in undersaturated vapors—a reexamination of the influence of meniscus curvature and surface forces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 121, n. 1, p. 170-178, 1988.
- [20] BOCQUET, Lydéric; BARRAT, Jean-Louis. Hydrodynamic boundary conditions and correlation functions of confined fluids. **Physical review letters**, v. 70, n. 18, p. 2726, 1993.
- [21] ANDO, Yasuhisa. The effect of relative humidity on friction and pull-off forces measured on submicron-size asperity arrays. **Wear**, v. 238, n. 1, p. 12-19, 2000.
- [22] FUJI, Masayoshi et al. Effect of surface geometric structure on the adhesion force between silica particles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 44, p. 8782-8787, 1998.
- [23] DE LAZZER, A.; DREYER, M.; RATH, H. J. Particle– surface capillary forces. **Langmuir**, v. 15, n. 13, p. 4551-4559, 1999.
- [24] STIFTER, Thomas; MARTI, Othmar; BHUSHAN, Bharat. Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy. **Physical Review B**, v. 62, n. 20, p. 13667, 2000.
- [25] SIRGHI, Lucel et al. Effect of sample topography on adhesive force in atomic force spectroscopy measurements in air. **Langmuir**, v. 16, n. 20, p. 7796-7800, 2000.
- [26] Disponível em: <http://www.appnano.com/products>. Acesso em dia: 20, Janeiro 2022.
- [27] Disponível em: <https://www.nanonics.co.il/products/multiview-4000-system>. Acesso em dia: 20, Janeiro 2022.