

**Injeção de Carga em Materiais
Dielétricos e Produção de Nanopartículas
Metálicas por Técnicas de SPM**

Elisângela Silva Pinto

17 de Abril de 2009

Injeção de Cargas em Materiais Dielétricos e Produção de Nanopartículas Metálicas por Técnicas de SPM

Elisângela Silva Pinto

Orientador: Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de DOUTOR EM FÍSICA

17 de Abril de 2009

"Tudo posso Naquele que me fortalece."

Filipenses 4:13

Agradecimentos

- À Deus acima de tudo, Quem eu busco em todos os momentos e onde encontro paz, força e tranquilidade.
- Ao meu noivo Toninho, por todo amor e carinho e por estar sempre do meu lado e me apoiar em cada decisão. Tudo seria muito mais difícil se eu não tivesse você do meu lado. Você ilumina a minha vida e me dá forças para ir sempre em frente. Amo você!
- Aos meus pais, Vicente e Dorinha, que são o meu porto seguro. Obrigada pelo carinho, cuidado e por todo o amor. Vocês sempre aceitaram as minhas escolhas, mesmo às vezes não concordando com elas. Ofereço essa conquista a vocês!
- A toda a minha família (irmãos, cunhados e sobrinhos). Uma grande família, que me traz instantes de paz e alegria a cada momento que nos reunimos. Obrigada a todos vocês por sempre acreditarem em mim e estarem sempre do meu lado. Amo vocês!
- Ao professor Bernardo R. A. Neves, que aceitou me orientar no mestrado, mesmo sem eu ter nenhuma experiência (sem saber até como manusear uma pinça). Muito tenho que agradecer-lo, pela paciência, disponibilidade e principalmente pela sua empolgação com o trabalho. Em todas as discussões ele mostrava novos caminhos e me fazia acreditar que os resultados não estavam tão ruins quanto eu pensava. Sempre me sentia mais animada depois das nossas discussões.
- Ao professor José Luiz A. Alves, com quem percebi que realmente deveria seguir os estudos em Física. Ele acreditou no meu trabalho e me fez pensar que eu poderia ir mais longe (e fui Zequinha!). Obrigada por tudo!
- Aos amigos do Laboratório de Nanoscopia: Ana Paula, Giselle, Ivone, Mariana, Bráulio, Lino, Guilherme, Mateus, Além-Mar, Samuel. Grandes pessoas, de quem eu me lembrarei sempre! Obrigada pelos bons momentos no laboratório e nas viagens a congressos.

- Ao professor Carlos Basílio Pinheiro pelas medidas de Raios-X. Obrigada por sua persistência, sem ela talvez os resultados de Raios-X, que foram muito importantes para concluir meu trabalho, não teriam saído. Valeu!
- Ao Laboratório de Raios-X do CPMTC – IGC e suas funcionárias, Cássia e Amanda, pelas medidas de Raios-X.
- Ao professor Ricardo Lobo pelas medidas de transmissão.
- Ao professor Luiz Orlando pelas conversas e por sempre ter boas idéias.
- À Dr. Adelina P. Santos – CDTN-CNEN, pelas amostras de nanotubos de carbono.
- À Ana Paula Gomes pelas medidas Raman.
- Ao amigo Diego Lourençoni Ferreira pela ajuda em programação.
- Denise e André, Vivienne, Fernanda e Adriano, Tathiana e Eduardo, Sabrina e Miguel, Virgínia, Simone, Rosângela, Gabriela, Kelly... Amigos do coração! Sempre me lembrarei de vocês: das conversas, dos encontros com pão de queijo, caldos e cervejinhas. Obrigada pela convivência durante todos esses anos, tornando minha vida mais suave.
- Amigos do Departamento de Física: como não quero me esquecer de ninguém, agradeço a todo o pessoal do Semicondutores, do Laboratório do Luiz Orlando, da Sala Limpa, do Raman, do Near-Field e do M.B.E. Valeu, gente!
- Aos amigos de longe que estão sempre presentes na minha vida: Lucimara, Daniela, Goretti, Elisângela C., Elisângela M., Eliane, Christiane, Dodora e toda a turma do Beco. Pela amizade e pelos momentos de descontração.
- Aos amigos que hoje não estão mais tão presentes, mas que serão sempre lembrados pela amizade e pelos momentos vividos durante a graduação: Alda, Ronaldo, Pauliani, Cláudia, Lucélia, Antônio Márcio, Cláudio, Luiz Cláudio, Fernanda e Regina.
- Ao Bruno, Elaine e Felipe, pelas caronas e pela amizade. Valeu!
- Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG e do Departamento de Ciências Naturais da UFSJ. Vocês foram de fundamental importância para a minha formação. Obrigada pelos conhecimentos passados e pelos momentos vividos durante esses meus anos de formação.
- À UFMG, pela infra-estrutura, e ao CNPq, pelo financiamento da minha bolsa.

Lista de Publicações

E. Silva-Pinto, A. P. Gomes, C. B. Pinheiro, L. O. Ladeira, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, **Controlled Growth and Positioning of Metal Nanoparticles via Scanning Probe Microscopy**, *Langmuir*, 2009 (Letter), 25, 3356-3358.

E. Silva-Pinto, B. R. A. Neves, **Charge Injection on Insulators via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices**, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. (aceito em março de 2009).

C. Salvador, T. Freire, C. G. Bezerra, E. A. Soares, R. Paniago, **E. Silva-Pinto**, B. R. A. Neves, C. Chesman, **Properties of Fe/MgO (100) nanometric films grown by dc sputtering**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, 205005, 2008.

E. Silva-Pinto, B. R. A. Neves, **Electro-mechanical patterning of self-assembled monolayers on insulating substrates**. *Nanotechnology*, 16, 2923, 2005.

E. Silva-Pinto, A. P. M. Barboza, B. R. A. Neves, **Anodic Oxidation Nanolithography on Semiconductors and Metallic Films: Possibilities and Limitations**. *Microsc Microanal*, 11 (supp3), 26, 2005.

Resumo

O presente trabalho pode ser dividido em duas partes nas quais são exploradas as capacidades de manipulação e modificação das técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM). Na primeira parte, explora-se a idéia de eletrificação de contato, por meio de uma investigação cuidadosa de injeção de carga em filmes isolantes (SiO_2 e PMMA) por técnicas de SPM, almejando o desenvolvimento de dispositivos de memória. Uma rotina completa para a construção de dispositivos de dados é proposta e discutida, mostrando meios simples e efetivos de escrever (injetar carga por uma ponta de Microscopia de Força Atômica (AFM)), ler (detectar as cargas por Microscopia de Força Elétrica (EFM)), armazenar (manter a carga na amostra através de variações das condições ambientes e da superfície) e apagar a informação (acelerar o processo de descarga). Resultados mostram que monitoramento de parâmetros tais como umidade relativa do ar e caráter hidrofóbico/hidrofílico da superfície permite o controle do tamanho dos padrões de carga, da dispersão lateral e do tempo de armazenamento. Modelos para a quantificação da carga injetada por técnicas de SPM também são apresentados e discutidos. Por ser de extrema importância para o estudo dos processos de carga e descarga, a técnica de EFM foi cuidadosamente explorada. Melhores formas de se manter o sinal de EFM por um maior período de tempo são propostas. Observa-se que uma tensão apropriada aplicada na sonda ou no substrato durante a imagem de EFM permite um decréscimo mais lento do sinal originado pelas cargas. Na segunda parte deste trabalho, um processo inovador que permite o crescimento e posicionamento controlado de nanopartículas (NPs) metálicas é relatado. Uma sonda de AFM carregada, em contato com a superfície da amostra, induz o crescimento direto de NPs metálicas na região de interesse através da redução de íons metálicos imersos em uma matriz polimérica. A natureza metálica das NPs é estabelecida por técnicas de difração de Raios-X e Espectroscopia UV-VIS. Algumas aplicações iniciais desse processo, tais como amplificação do sinal Raman (efeito SERS – *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) e decoração de nanotubos de carbono com NPs metálicas, são demonstradas e brevemente discutidas.

Abstract

The present work can be divided in two parts, where the manipulation and modification capacities of Scanning Probe Microscopy (SPM) techniques are explored. In the first part, the idea of contact electrification aiming at the development of nano-scale data storage devices has been explored through a careful investigation of charge injection on insulating films (SiO_2 and PMMA) via SPM techniques. A complete route for data storage, showing simple and effective ways to write (inject the charge with an Atomic Force Microscopy (AFM) tip), to read (detect the charge with Electric Force Microscopy (EFM)), to store (keep sample charge by changing ambient and surface conditions) and to erase the information (make the discharge process faster) is proposed and discussed. Results show that monitoring parameters such as ambient relative humidity and surface hydrophobic/hydrophilic character enable the control of pattern size, lateral dispersion, and storage time. Models for charge quantification are also presented and discussed. Additionally, it is shown that when a proper bias is applied at the tip or at the substrate during the EFM image, a slow decreasing of the EFM signal is observed. Such effect is carefully investigated both experimentally and theoretically (via computer simulations). In the second part, an innovative process enabling both the controlled growth and positioning of metal nanoparticles (NPs) is reported. Using SPM techniques, metal NPs are directly grown in the region of interest via reduction of metallic ions in a polymer matrix induced by a properly biased SPM-tip. The metallic nature of these NPs is established via X-ray diffraction and UV-VIS spectroscopy experiments. Some initial applications of this process, such as enhanced of Raman spectrums (SERS – Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) and decoration of carbon nanotubes with metal NPs, are also briefly demonstrated and discussed.

Definição de Siglas

AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
AON	Nanolitografia por Oxidação Anódica (<i>Anodic Oxidation Nanolithography</i>)
C	AFM no modo Contato
CI	AFM no modo Contato Intermitente
DPN	Nanolitografia tipo Caneta Tinteiro (<i>Dip-Pen Nanolithography</i>)
EC	Carga Elementar (<i>Elementar Charge</i>)
EFM	Microscopia de Força Elétrica (<i>Electric Force Microscopy</i>)
HMDS	Hexametildisilazane (<i>Hexamethyldisilazane</i>)
MC	Injeção de carga no Modo Contato
MD	Injeção de carga no Modo Dinâmico
MFM	Microscopia de Força Magnética (<i>Magnetic Force Microscopy</i>)
NC	AFM no modo Não-Contato
NPs	Nanopartículas
PCM	Microscopia de Contraste de Fase (<i>Phase Contrast Microscopy</i>)
PMMA	polimetilmetacrilato (<i>poly(methyl methacrylate)</i>)
PMMA-MAA	ácido polimetilmetacrilato-co-metacrílico (<i>poly(methyl methacrylate-co-metacrylic acid)</i>)
PVA	álcool polivinico (<i>poly-vinyl alcohol</i>)
PVP	polivinilpirrolidona (<i>poly-vinyl pyrrolidone</i>)
RH	umidade relativa do ar (<i>Relative Humidity</i>)
SERS	Espectroscopia Raman com intensificação da superfície (<i>Surface-Enhanced Raman Spectroscopy</i>)
SNOM	Microscopia de Varredura de Campo Próximo (<i>Scanning Near-field Optical Microscopy</i>)
SPM	Microscopia de Varredura por Sonda (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)

SThM	Microscopia de Varredura Térmica (<i>Scanning Thermal Microscopy</i>)
STM	Microscopia de Varredura por Tunelamento (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
SWNTs	Nanotubos de carbono de parede única (<i>Single Wall Carbon Nanotubes</i>)

Índice

Resumo

Abstract

Siglas

Introdução	1
Capítulo I – Técnicas Experimentais	6
I-1. Microscopia de Varredura por Sonda	7
I-1.1. Microscopia de Força Atômica	9
I-1.1.1. Modo Contato	10
I-1.1.2. Modo Não-Contato	11
I-1.1.3. Modo Contato Intermitente	12
I-1.2. Microscopia de Força Elétrica	13
I-2. Difração de Raios-X	17
I-2.1. Lei de Bragg	17
I-2.2. Difração por Uma Rede Finita	18
I-3. Espectroscopia UV-VIS	20
I-4. Espectroscopia Raman	21
I-4.1. Efeito SERS	23
I-5. Referências do Capítulo I	25
Capítulo II – Injeção de Carga em Materiais Dielétricos	26
II-1. Introdução	27
II-2. Materiais e Métodos Experimentais	28
II-3. Materiais Estudados	29

II-3.1. PMMA	29
II-3.2. SiO ₂	31
II-4. Injeção e Detecção de Cargas	33
II-4.1. Modos de Injeção de Carga	33
II-4.2. Possibilidades	37
II-5. Injeção e Dissipação de Cargas	38
II-5.1. PMMA	39
II-5.2. SiO ₂	41
II-6. Descarga Rápida	48
II-7. Artefatos	49
II-8. Conclusões do Capítulo II	52
II-9. Referências do Capítulo II	54
Capítulo III – Quantificação da Carga Injetada	57
III-1. Modelo I	58
III-2. Modelo II	60
III-2.1. Capacitor: Placas Paralelas	61
III-2.2. Capacitor: Plano-Esfera	62
III-3. Conclusões do Capítulo III	63
III-4. Referências do Capítulo III	64
Capítulo IV – Mantendo o Sinal de EFM	65
IV-1. Introdução	66
IV-2. Materiais e Métodos Experimentais	67
IV-3. Resultados Experimentais	68
IV-4. Simulação Teórica a partir dos Resultados Experimentais	72
IV-5. Conclusões do Capítulo IV	75
IV-6. Referências do Capítulo IV	76
Capítulo V – Produção de Nanopartículas Metálicas por SPM	77
V-1. Introdução	78
V-2. Materiais e Métodos Experimentais	79

V-2.1. Preparação das Soluções	79
V-2.2. Deposição dos Filmes	80
V-2.3. Redução dos Precursores	81
V-3. Resultados e Discussões	82
V-3.1. Concentração da Solução de AgNO ₃	84
V-3.2. Diferença de Potencial	85
V-3.3. Tempo de Aplicação da Tensão	86
V-3.4. Umidade Relativa do Ar	86
V-3.5. Outros Materiais	87
V-3.6. Medidas de Raios-X	89
V-3.7. Espectroscopia UV-VIS	90
V-3.8. Efeito SERS em PVP	91
V-3.9. Decoração de Nanotubos de Carbono	92
V-4. Conclusões do Capítulo V	94
V-5. Referências do Capítulo V	95
Conclusões Finais	98
Apêndice A– Programa em linguagem FORTRAN	100
Apêndice B– Publicações diretamente relacionadas à Tese	103

Introdução

Com o desenvolvimento da Nanotecnologia, a definição de padrões em escalas cada vez menores (comumente chamado de Nanolitografia) tornou-se essencial para o desenvolvimento de dispositivos em escala nanométrica. Como os processos de litografia existentes hoje nas indústrias dificilmente poderão ser escalados para essa faixa de tamanho, surgiu a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas que possam alcançar essa dimensão. Entre essas técnicas podem-se destacar as desenvolvidas por Microscopia de Varredura por Sonda.

Os experimentos pioneiros do grupo da IBM [1,2] mostraram pela primeira vez a capacidade de manipular átomos individualmente com uma sonda de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*). Desde então, vários processos de definição de padrões em escala nanométrica utilizando-se a sonda de SPM como ferramenta de manipulação foram propostos. Podem ser citadas a DPN (*Dip Pen Nanolithography*), onde uma sonda de AFM é utilizada para depositar moléculas orgânicas sobre o substrato [3,4], a AON (*Anodic Oxidation Nanolithography*) onde aplicando uma diferença de potencial entre a sonda e a amostra é possível oxidar a superfície de filmes metálicos e semicondutores [5,6], entre vários outros métodos de modificação química, mecânica ou eletromecânica de superfícies [7].

Neste trabalho são exploradas outras capacidades de utilização das técnicas de SPM em nanolitografias: injeção controlada de cargas sobre superfícies dielétricas e a produção controlada de nanopartículas (NPs) metálicas.

A partir do trabalho inicial de Stern e colaboradores [8] propondo a Microscopia de Força Elétrica vários trabalhos têm explorado as possibilidades de injeção e visualização de cargas em materiais dielétricos por técnicas de SPM. Cargas podem ser injetadas por eletrificação de contato quando uma tensão é aplicada a uma sonda condutora de SPM em contato com a superfície da amostra. Pela técnica de EFM é possível “visualizar” e quantificar essas cargas presentes no dielétrico, além de poder realizar um estudo detalhado do processo de dissipação dessas cargas. A possibilidade de controle da descarga em materiais dielétricos

torna o método de injeção de carga por AFM promissor para a construção de dispositivos de memória [9-13]. Por outro lado, alguns trabalhos têm explorado a técnica de injeção de carga controlada em isolantes para depositar materiais orgânicos e biológicos sobre a região previamente carregada [14, 19].

A produção controlada de nanopartículas ocorre através da redução de íons metálicos imersos em uma matriz polimérica pela sonda de SPM. O processo de redução é alcançado quando uma diferença de potencial é aplicada entre uma sonda e um substrato condutor. A oxidação controlada de materiais por técnicas de SPM é extensivamente estudada [5,6, 20-27]. Contudo, poucos trabalhos sobre redução são encontrados na literatura [29-31]. O processo de redução apresentado neste trabalho tem as vantagens de se conseguir controlar a quantidade e a posição das nanopartículas crescidas. Consegue-se produzir uma única NP com menos de 10 nm de diâmetro até dendritas micrométricas formadas por milhares de NPs. NPs de Ag, Au, Ni e Rh foram crescidas com sucesso utilizando os seus respectivos sais/haletos (HAuCl₄, AgNO₃, NiCl₂ e RhCl₃.3H₂O) dissolvidos em um fino filme polimérico (PVP – *poly-vinyl pyrrolidone* e PVA – *poly-vinyl alcohol*).

O capítulo I apresenta as várias técnicas experimentais utilizadas durante o trabalho. Técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda são apresentadas, com ênfase às técnicas de AFM e EFM. Também são introduzidas as técnicas de Difração de Raios-X (abordando apenas distâncias interplanares e cálculo de tamanho de NPs), Espectroscopia UV-VIS e Raman (com ênfase a medidas SERS).

O capítulo II trata do estudo de injeção de cargas em materiais dielétricos com o objetivo de otimizar o processo para a construção de dispositivos de memória. As possibilidades de escrever, ler, armazenar e apagar as informações são cuidadosamente apresentadas e exploradas. Os materiais dielétricos estudados neste trabalho foram o PMMA (*poly(methyl methacrylate)*) e o SiO₂.

Alguns modelos teóricos desenvolvidos com o objetivo de quantificar as cargas injetadas nos materiais dielétricos por sonda de SPM são descritos no capítulo III.

Como a técnica de EFM é utilizada extensivamente para a detecção das cargas nas superfícies dos dielétricos, um estudo detalhado do seu funcionamento é realizado. Observa-se que existem condições ideais nas quais as cargas são perceptíveis pela sonda de EFM por

um maior período de tempo. A descrição dessas medidas e cálculos teóricos para corroborar com as medidas experimentais são apresentados no capítulo IV.

O capítulo V descreve o processo de redução de NPs metálicas por técnicas de SPM. Todo o processo de redução é otimizado levando em conta parâmetros relevantes, tais como concentração do precursor metálico, tensão aplicada na sonda de SPM, tempo de aplicação da tensão e umidade relativa do ar. A redução é inicialmente otimizada e as NPs formadas caracterizadas para o sistema PVP+AgNO₃, sendo posteriormente aplicada a outros materiais (PVP+HAuCl₄, PVA+AgNO₃, PVP+NiCl₂ e PVP+RhCl₃.3H₂O). Técnicas de Raios-X e Espectroscopia UV-VIS foram utilizadas para caracterizar as NPs formadas. Aplicações diretas das NPs em medidas SERS e em decoração de nanotubos de carbono são demonstradas.

Ao final deste trabalho encontram-se as conclusões, e os apêndices A e B. O apêndice A trata de um programa em linguagem FORTRAN utilizado para calcular a variação da quantidade de carga na superfície de dielétricos e a variação do sinal de EFM com o tempo, quando tensões são aplicadas na sonda durante a imagem (descrito no capítulo IV). O apêndice B inclui duas publicações geradas ao longo destes estudos.

Referências Bibliográficas

- [1] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature*, **344**, 524, 1990.
- [2] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science*, **262**, 218, 1993.
- [3] R. D. Piner, J. Zhu, P. Xu and C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661, 1999.
- [4] S. Hong, J. Zhu and C. A. Mirkin, *Science*, **286**, 523, 1999.
- [5] P.M. Campbell, E.S. Snow, P.J. McMarr, *Surface Science*, **361**, 870, 1996.
- [6] D. Wouters and U.S. Schubert, *Langmuir* **19**, 9033, 2003.
- [7] S. Kramer, R.R. Fuieler and C.B. Gorman, *Chem. Rev.* **103**, 4367, 2003 e referências contidas.
- [8] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, and D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2717, 1988.

- [9] Y. Sugawara, Y. Fukano, T. Uchihashi, T. Okusako, S. Morita, Y. Yamanishi, T. Oasa and T. Okada, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1627, 1994.
- [10] S. Morita and Y. Sugawara, *Thin Solid Films* **393**, 310, 2001.
- [11] C. Schönenberger and S. F. Alvarado, *Physical Review Letters*, **65**, 25, 1990.
- [12] T. Mélin, D. Deresmes and D. Stiévenard, *Applied Physics Letters* **81**, 5054, 2002.
- [13] S. Barbet, T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes and D. Stiévenard, *Physical Review B* **73**, 045318, 2006.
- [14] N. Naujoks and A. Stemmer, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* **249**, 69, 2004.
- [15] L. Ressler and V. Le Nader, *Nanotechnology* **19**, 135301, 2008.
- [16] L. Seemann, A. Stemmer and N. Naujoks, *Nano Letters* A-F, 2007
- [17] P. Mesquida, E. M. Blanco, R. A. McKendry, *Langmuir* **22**, **9089**, 2006.
- [18] P. Mesquida, *Charge Writing with an Atomic Force Microscope Tip and Electrostatic Attachment of Colloid Particles to the Charge Patterns* (Tese de Doutorado), Zurich, 2002.
- [19] E. T. Enikov and A. Palaria, *Nanotechnology* **15**, 1211, 2004.
- [20] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001, 1990.
- [21] H. C. Day, D. R. Alleea, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2691, 1993.
- [22] E. Silva-Pinto, *Nanolitografia por Microscopia de Varredura por Sonda* (Dissertação de Mestrado), UFMG, 2005.
- [23] E. Silva-Pinto, A. P. M. Barboza, B. R. A. Neves, *Microsc. Microanal* **11**, 26, 2005.
- [24] R. Maoz, S. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **11**, 55, 1999.
- [25] E. Silva-Pinto, B. R. A. Neves, *Nanotechnology* **16**, 2923, 2005.
- [26] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian, J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 34, 1996.
- [27] B. S. Archanjo, G. V. Silveira, A.-M. B. Goncalves, D. C. B. Alves, A. S. Ferlauto, R. G. Lacerda, B. R. A. Neves, *Langmuir* **25**, 602, 2009.

- [28] H. Chu, Z. Jin, Y. Zhang, W. Zhou, L. Ding, Y. J. Li, *Phys. Chem. C* **12**, 13437, 2008.
- [29] W. T. Müller, D. L. Klein, T. Lee, J. Clarke, P. L. McEuen, P. G. Schultz, *Science* **268**, 272, 1995.
- [30] R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Savig, *Adv. Mater.* **12**, 424, 2000.
- [31] Y. Li, B. W. Maynor, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2105, 2001.

Capítulo I

Técnicas Experimentais

Este capítulo apresenta as técnicas experimentais mais relevantes utilizadas no presente trabalho. O princípio de funcionamento das técnicas de SPM é descrito detalhadamente, dando ênfase às técnicas da família SPM que foram utilizadas neste trabalho: a Microscopia de Força Atômica e a Microscopia de Força Elétrica. Também são descritas de forma simplificada as técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia UV-VIS e Raman (com ênfase em medidas SERS).

I-1. Microscopia de Varredura por Sonda

No início dos anos 80, a Microscopia de Varredura por Sonda [1] encantou o mundo com as primeiras imagens, no espaço real, da superfície de um monocristal de silício com resolução atômica. Desde então, a técnica de SPM vem sendo utilizada numa ampla variedade de disciplinas, incluindo praticamente todas as áreas de Ciência dos Materiais e de Superfícies [2].

O termo SPM engloba uma família de técnicas de microscopia, tais como: Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM), Microscopia de Força Magnética (MFM), Microscopia de Contraste de Fase (PCM), Microscopia de Força Elétrica (EFM), Microscopia de Varredura Térmica (SThM), Microscopia de Varredura de Campo Próximo (SNOM ou NSOM), entre outras. Um mesmo equipamento de SPM pode operar em cada uma das técnicas diferentes, sendo que cada uma surge de acordo com o tipo de interação sonda-amostra que é monitorada. Se, por exemplo, a interação for de forças de contato, corrente de tunelamento ou forças magnéticas, têm-se os modos de operação AFM, STM ou MFM, respectivamente. Tais técnicas microscópicas permitem não somente uma análise morfológica de altíssima resolução das amostras sob inspeção, mas também geram uma série de informações sobre outras propriedades da amostra, tais como nano-dureza, visco-elasticidade e propriedades magnéticas e elétricas. Além da obtenção de uma gama variada de informações sobre a amostra em inspeção, a Microscopia de Varredura por Sonda permite ainda a manipulação da amostra. A amostra pode ser modificada física ou quimicamente, usando-se a sonda de SPM como ferramenta de modificação.

Apesar de fornecer informações bem diferentes entre si, todas as técnicas de SPM se baseiam em um mesmo princípio de operação. Assim, todo microscópio que opera as técnicas de SPM possui em sua configuração alguns elementos que são comuns a todos os equipamentos. A figura I-1 apresenta de modo esquematizado o que é um Microscópio de Varredura por Sonda e quais são seus elementos principais: sonda mecânica (A); mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C); sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D) e computador que controla todo o sistema (E). Conforme mostra a figura I-1, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se

quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. O “scanner” piezelétrico (B) provê a movimentação lateral da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Através do mecanismo de monitoração (C), detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura, e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é controlado por um computador (E), que movimenta o “scanner”, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada.

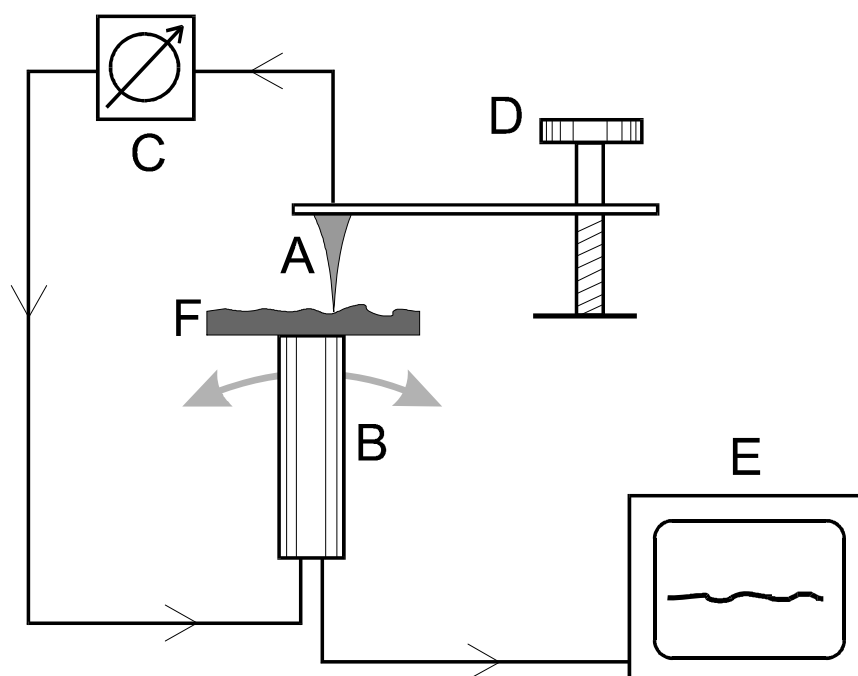


Figura I-1: Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda mecânica. Adaptado de Howland e Benatar [2].

A seguir serão descritas detalhadamente somente as técnicas de SPM que foram utilizadas neste trabalho. Essas técnicas são a Microscopia de Força Atômica, utilizada no processo de injeção de carga e para a análise topográfica das amostras, e a Microscopia de Força Elétrica, usada para otimizar o processo de injeção de carga e para o estudo do comportamento da carga nos dielétricos.

I-1.1. Microscopia de Força Atômica

Na Microscopia de Força Atômica, uma sonda extremamente fina ($\sim 100 \text{ \AA}$ de diâmetro na extremidade da sonda) varre a superfície da amostra sob inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede entre 100 e 200 μm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Essa deflexão é monitorada por um detector à medida em que a sonda varre a superfície. O sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão da variação do sinal no detector em variação de altura na amostra. Entretanto, esse processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O computador, então, durante a varredura ajusta a posição vertical da amostra, através do “scanner” piezelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no “scanner” corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a figura I-2. A longas distâncias ($d > 1 \mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d \leq 50\text{nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra – tipicamente, forças de van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, conforme mostra a figura I-2, até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica ($d \approx 0,2\text{nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: *Contato* (C), onde a interação sonda-amostra é repulsiva; *Não-Contato* (NC), com interação atrativa; e *Contato Intermitente* (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. As regiões de interação destes modos podem ser identificadas na figura I-2. A escolha da utilização de cada modo depende das características

da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar. Abaixo será descrito cada um destes modos de operação.

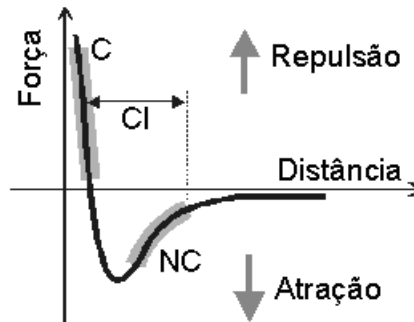


Figura I-2: Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.

I-1.1.1. Modo Contato

Em geral, no modo Contato, a sonda é colocada em contato físico com a amostra, sendo repulsiva a força de interação entre a sonda e a amostra. Esse modo permite obter imagens com altíssima resolução, a nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida.

Durante a varredura, a sonda desliza sobre a superfície da amostra e a alavanca sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície da amostra. Nesse modo de operação, utilizam-se sondas de constante elástica baixa (0.01 N/m a 1.0 N/m).

A figura I-3 ilustra as deflexões da alavanca em função da morfologia da superfície da amostra. Quando a força de interação sonda-amostra, a ser utilizada como referência pelo sistema de realimentação, é configurada pelo operador do microscópio, o feixe do laser refletido pela alavanca atinge, por exemplo, a parte central do fotodetector (fig. I-3(a)). Nesse caso, a diferença entre os sinais da parte superior e inferior do fotodetector é nula. À medida que a sonda varre a superfície e a alavanca acompanha a sua morfologia, o feixe do laser pode ser refletido para a parte superior ou inferior do fotodetector. Na figura I-3(b) a ponta atinge uma região “mais alta” da superfície, o que leva a um aumento da força de interação e a uma deflexão da alavanca, tal que a intensidade do feixe do laser é maior na parte superior do fotodetector do que na sua parte inferior. Na figura I-3(c) a sonda atinge uma região “mais

baixa” da superfície, o que leva a uma diminuição da força de interação e a uma nova deflexão da alavanca, agora sendo a intensidade do laser maior na parte inferior do fotodetector que na parte superior. Em ambos os casos, o sistema de realimentação do AFM usará o sinal recebido do fotodetector para determinar o sinal a ser enviado ao scanner, de modo a encolhê-lo ou dilatá-lo, visando manter a força de interação sonda-amostra em seu valor de referência [3].

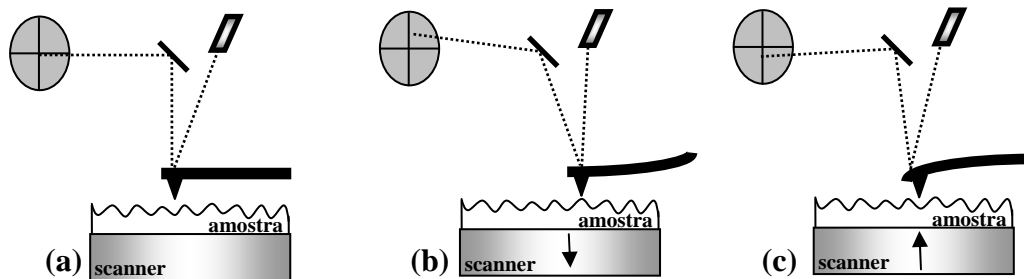


Figura I-3: Desenho esquemático das deflexões da alavanca e deformações do scanner em função da força de interação sonda-amostra no modo de operação Contato. Em (a) têm-se força de referência definida pelo operador, em (b) a força de interação maior que a de referência e em (c) a força de interação menor que a de referência.

Em adição à força repulsiva, outras forças são importantes no modo de operação Contato, como as forças capilares exercidas por uma fina camada de água, geralmente presente na superfície das amostras. A força exercida pela capilaridade é de caráter fortemente atrativo ($\sim 10^{-8}$ N). Considerando-se o papel relativo das forças envolvidas, o valor da força resultante pode variar de 10^{-8} N a 10^{-6} N. Diminuindo a força repulsiva entre a sonda e amostra, ou seja, afastando a sonda da superfície, pode-se também trabalhar no modo Contato onde existem somente forças atrativas entre a sonda e a amostra. Este modo de operação é conhecido como Contato Atrativo.

I-1.1.2. Modo Não-Contato

No modo Não-Contato a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm. Esse modo apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois em princípio não há contato físico com a sonda.

Durante a varredura no modo NC, a sonda oscila sobre a camada de contaminação e não toca a superfície da amostra. O sistema de realimentação mantém a distância sonda-amostra constante em um regime no qual a força é atrativa. Diferentemente do modo Contato, onde se monitora a deflexão da sonda, no modo Não-Contato, o sistema monitora a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da alavanca.

A frequência de oscilação da sonda é escolhida próxima da frequência de ressonância da alavanca (100 kHz a 400 kHz). Nesse modo de operação utilizam-se sondas com constantes elásticas altas (20 N/m a 100 N/m), feitas geralmente de Si.

I-1.1.3. Modo Contato Intermitente

No Contato Intermitente (CI), também conhecido como *Tapping*, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. Esse modo reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1 nm). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar principalmente, a força de atrito entre a sonda e amostra é grandemente reduzida, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato. De forma análoga ao modo NC, monitora-se a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da sonda.

A frequência de oscilação da sonda é próxima à frequência de ressonância da alavanca (100 kHz a 400 kHz). Nos modos NC e CI utilizam-se geralmente as mesmas sondas de Si.

A amplitude da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude, pré-definida como sendo a de referência, é mantida constante pelo sistema de realimentação. A figura I-4 mostra a variação das amplitudes da oscilação da sonda em função da distância sonda-amostra. Quando a sonda oscila livre da interação com a superfície ela o faz com uma amplitude tipicamente maior que 20 nm. À medida que a sonda se aproxima da superfície, a força de interação sonda-amostra leva à redução da amplitude da oscilação. Enquanto a amostra é varrida pela sonda, a amplitude da oscilação varia de acordo com as características morfológicas da superfície da amostra. Se a força de interação sonda-amostra aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa. Em cada ponto da amostra a amplitude de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação, que encolhe ou dilata o scanner

de modo a reconstituir a amplitude de referência para a oscilação e gerando a topografia da amostra [3].

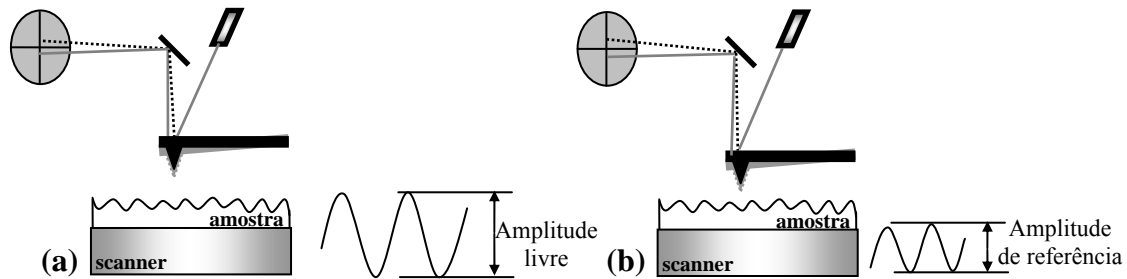


Figura I-4: Desenho esquemático das amplitudes de oscilação da sonda no modo de operação CI. Em (a) a sonda oscila longe da superfície, e em (b) a sonda oscila próxima à superfície.

I-1.2. Microscopia de Força Elétrica

A Microscopia de Força Elétrica baseia-se no fato de as interações elétricas serem de longo alcance. Para pequenas separações sonda-amostra, prevalece a força de van der Waals, que é a base do princípio de funcionamento da AFM. Os dipolos elétricos induzidos (das forças de van der Waals) são em quantidades consideravelmente maiores que os monopolos elétricos, mesmo quando cargas estão presentes na superfície. Somente quando a densidade de carga sobre a superfície é muito alta a interação eletrostática devido à interação elétrica de monopolos pode influenciar na imagem de AFM (será discutido com maior detalhe na seção II-7). Mas, para grandes separações sonda-amostra ($z > 50$ nm), as interações elétricas dominam sobre as forças de van der Waals, permitindo que as propriedades elétricas da superfície sejam detectadas através da interação da superfície com uma sonda mecânica [4].

A técnica de EFM é uma técnica de duas passagens. Na primeira passagem, a sonda oscila sobre a superfície da amostra no modo CI, ou seja, a sonda toca periodicamente a amostra, alcançando dessa forma a topografia da superfície (fig. I-5(a)). A segunda passagem é feita a uma distância sonda-amostra maior ($z > 50$ nm), onde a força predominante entre a sonda e amostra será a força elétrica (fig. I-5(b)). Nesta passagem a sonda repete o perfil topográfico obtido na primeira passagem e detecta a presença de cargas ou polarizações sobre a superfície da amostra. Quando cargas elétricas estiverem presentes na superfície da amostra, haverá uma variação na força de interação entre a sonda e a amostra quando esta

passar pela região carregada. O gradiente de força elétrica provocará variação na frequência ou fase de oscilação da sonda, que será computada para a produção da imagem de EFM. Cargas locais na superfície da amostra são percebidas, portanto, pela variação no sinal da frequência ou fase de oscilação da sonda.

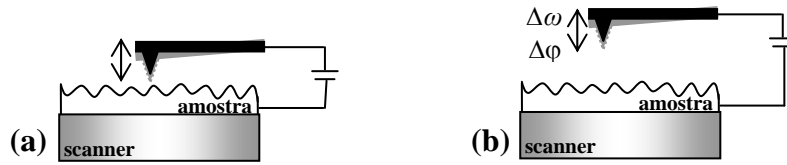


Figura I-5: Desenho esquemático dos princípios de funcionamento das técnicas de (a) AFM – CI e (b) EFM.

As equações fundamentais de EFM que relacionam a variação da frequência, $\Delta\omega$, e fase, $\Delta\varphi$, de oscilação da sonda com o gradiente da força elétrica são [3]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} F' \quad \text{e} \quad \Delta\varphi = -\frac{Q}{k} F' \quad (\text{I.1})$$

em que ω_0 é a frequência de oscilação natural da sonda, k é sua constante elástica, F' é o gradiente da força elétrica entre a sonda e a amostra e Q é o fator de qualidade da sonda (Q está intimamente ligado à quantidade de energia dissipada durante a varredura pela interação da sonda com a amostra).

Na ausência de cargas elétricas na superfície da amostra, a energia de interação eletrostática, U , entre a sonda e a amostra é dada por:

$$U = \frac{1}{2} C(z) V^2 \quad (\text{I.2})$$

em que $C(z)$ é a capacitância do sistema sonda-amostra e V é diferença de potencial no sistema.

Como a força elétrica é dada pela derivada da energia eletrostática, pode-se escrever:

$$F = -\frac{dU}{dz} = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (\text{I.3})$$

Se houver cargas permanentes na amostra, q , a força sonda-amostra será:

$$F = \frac{qq_s}{4\pi\epsilon z^2} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (\text{I.4})$$

em que q_s é a carga induzida na sonda e é dada por:

$$q_s = q' + CV \quad (\text{I.5})$$

q' é a carga imagem induzida na sonda por q .

Aproximando-se q' por $-q$ em (I.5) e substituindo q_s em (I.4), a equação para a força elétrica e para o gradiente da força elétrica serão, respectivamente:

$$F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon z^2} + \frac{qCV}{4\pi\epsilon z^2} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (\text{I.6})$$

$$F' = \frac{q^2}{4\pi\epsilon z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon} \left(\frac{dC/dz}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{d^2C}{dz^2} V^2 \quad (\text{I.7})$$

Substituindo-se (I.7) em (I.1) tem-se diretamente a relação entre a variação da frequência de oscilação da sonda e a quantidade de carga presente na amostra:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon} \left(\frac{dC/dz}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{d^2C}{dz^2} V^2 \right] \quad (\text{I.8})$$

Quando nenhuma diferença de potencial, V , é aplicada no sistema, a variação da frequência de oscilação da sonda se dará somente devido ao primeiro termo da equação (I.8). Nesse caso, não é possível identificar a polaridade da carga presente na amostra. Percebe-se somente a existência de cargas na superfície, que provocará um sinal atrativo independente da polaridade, produzindo uma imagem como a exemplificada na figura I-6(a). Nessa imagem tem-se um sinal de EFM de uma região do filme de PMMA carregada positivamente (no capítulo II será apresentada a técnica de injeção de carga nos dielétricos).

Se tensões, V , são aplicadas durante a segunda varredura, diferentes sinais são obtidos na imagem de EFM, tornando possível a identificação da polaridade da carga presente na amostra. Se uma tensão de sinal oposto ao da carga é aplicada na sonda de EFM, a interação entre a sonda e a amostra continuará sendo atrativa durante toda a imagem, independente da sonda estar sobre a superfície carregada ou longe dessa região. O termo entre parênteses na equação (I.8), contendo a capacitância e sua derivada primeira, será sempre negativo. Como q

e V , nesse caso, terão sinais opostos, o segundo termo será positivo e, portanto, contribuirá para aumentar o sinal de EFM da região carregada. Na figura I-6(b), uma tensão de -5 V foi aplicada na sonda durante a imagem de EFM da mesma região mostrada em I-6(a), onde cargas positivas estão presentes no filme de PMMA. Invertendo a polaridade da tensão aplicada na sonda, ou seja, se uma tensão de mesmo sinal da carga presente na amostra é aplicada na sonda durante a segunda varredura, o sinal não será atrativo durante todo o processo. Quando a sonda estiver longe da região carregada, o sinal continuará sendo atrativo. Mas, quando a sonda passar sobre a região carregada o sinal poderá ser repulsivo, dependendo do módulo da tensão aplicada. Neste caso q e V terão o mesmo sinal. O segundo termo de (I.8) será negativo devido ao termo entre parênteses. Dependendo do módulo de V , o segundo termo (repulsivo neste caso) será maior que o primeiro termo (atrativo) e o sinal final será repulsivo como o mostrado na figura I-6(c). Nessa figura uma tensão de +5 V foi aplicada na sonda durante a varredura sobre a mesma região mostrada na figura I-6(a).

Na figura I-6(d) encontram-se os perfis das respectivas imagens de EFM mostradas nas figuras I-6(a), (b) e (c). Podem-se observar as variações da frequência de oscilação da sonda quando diferentes tensões são aplicadas na sonda durante a segunda varredura.

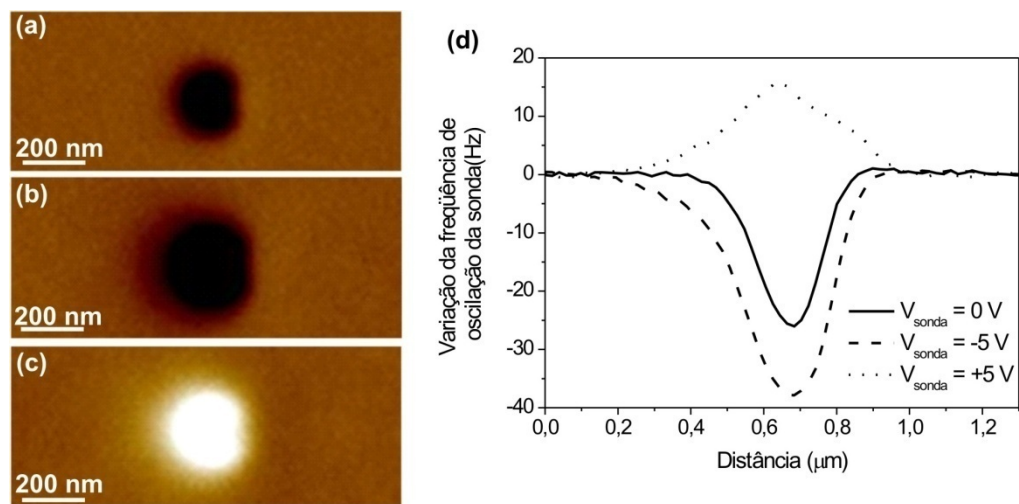


Figura I-6: Imagens de EFM da superfície PMMA de uma região carregada positivamente com tensões de (a) 0 V, (b) -5 V e (c) + 5 V aplicados na sonda durante a imagem; (d) perfis das respectivas imagens de EFM mostradas em (a), (b) e (c).

I-2. Difração de Raios-X

Diferentemente do AFM, a Difração de Raios-X [5,6] fornece informações a respeito da estrutura interna dos materiais. Considerando um feixe de Raios-X incidente em um material, tem-se que a interação da onda eletromagnética com os elétrons desse material gera uma onda espalhada. Esta onda pode sofrer um espalhamento elástico e/ou um espalhamento inelástico, sendo a primeira responsável pela difração. Quando as ondas espalhadas por pontos diferentes do material estão em fase, as amplitudes destas se somam. Assim, se o material apresenta uma estrutura periódica – estrutura cristalina – observam-se picos de intensidade.

I-2.1. Lei de Bragg

De uma forma bastante simplificada, a Difração de Raios-X por cristais pode ser vista como um conjunto de reflexões através de vários espelhos paralelos e igualmente espaçados de uma distância d . Como mostra a figura I-7, cada plano da rede cristalina, constituída por átomos ou moléculas com Z elétrons, reflete e transmite uma parte do feixe incidente. O feixe transmitido sofre novas reflexões nos próximos planos. Se a diferença de caminho entre duas reflexões for igual à $n\lambda$, tem-se uma interferência construtiva. Esta diferença de caminho, linha tracejada ABC da figura I-7, é igual a $2dsen\theta$. Igualando os dois termos acima se obtém a Lei de Bragg:

$$2dsen\theta = n\lambda \quad (I.9)$$

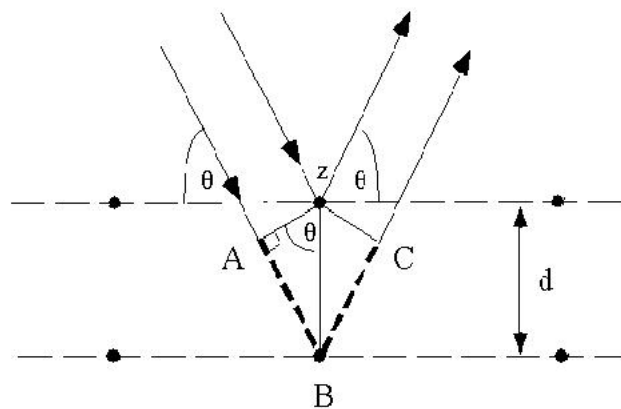


Figura I-7: Difração de Raios X por um conjunto de planos em uma rede cristalina.

1-2.2. Difração por Uma Rede Finita

A Lei de Bragg, da maneira exposta anteriormente, nada diz a respeito das difrações em ângulos um pouco diferentes daqueles onde ocorrem a difração. Para um cristal infinito, um pico de difração é extremamente fino, dependendo apenas da precisão do equipamento. Para um cristal finito, os picos de difração apresentam uma largura que dependerá principalmente do tamanho do cristal. Desta forma, esta largura pode ser explorada para determinar o tamanho das estruturas que estão difratando. É interessante notar que o tamanho obtido através da difração de Raios-X pode ser comparado com outras técnicas, como, por exemplo, AFM, e assim concluir se as estruturas visualizadas através destas outras técnicas são as que realmente estão difratando os Raios-X.

Considere um cristal de largura t em uma direção perpendicular a um determinado conjunto de planos da rede cristalina. Conforme mostra a figura I-8, ao longo desta largura t , existem $(m+1)$ planos que satisfazem a equação (I.9) para um determinado θ_B , d e λ específicos. São mostrados, também na figura I-8, os raios A , D e M que apresentam exatamente este ângulo θ_B . O raio D' está um comprimento de onda atrasado em relação a A' , já o raio M' espalhado no m -ésimo plano está atrasado m comprimentos de onda em relação ao raio A' . Deste modo, no ângulo de difração $2\theta_B$, estes raios estão em fase e conseqüentemente se somando para formar um máximo de difração.

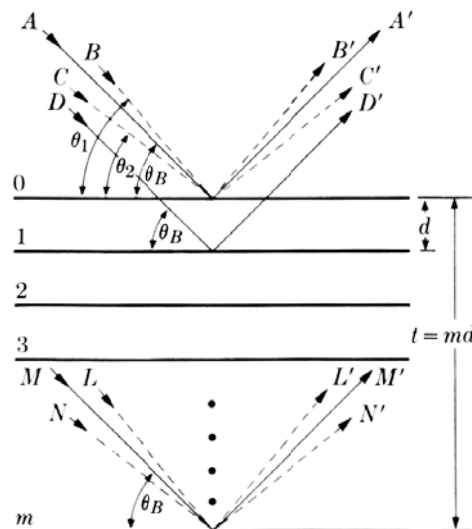


Figura I-8: Difração de Raios-X por uma rede cristalina finita de tamanho t .

Considerando agora os raios incidentes que fazem um ângulo um pouco diferente de θ_B , como por exemplo o raio B , que apresenta um ângulo θ_I um pouco maior que θ_B , de forma que o raio L' refletido no m -ésimo plano está $(m+1)$ comprimentos de onda atrasado em relação à B' . Isto significa que, para um plano no meio do cristal, existe uma reflexão que está defasada de 180° , levando então a uma interferência destrutiva. Portanto, a intensidade difratada no ângulo θ_I é nula. Analisando um ângulo θ_2 um pouco menor que θ_B , implica que para a reflexão do m -ésimo plano, N' , está $(m-1)$ comprimentos de onda atrasado. Do mesmo modo, existe um plano no meio do cristal onde a reflexão está defasada 180° levando a uma intensidade de difração nula.

Um máximo de difração, conforme explicado acima, está esboçado na figura I-9. A largura da linha $\Delta\theta$ aumenta a medida que o tamanho do cristal diminui. De uma forma aproximada, a largura $\Delta\theta$ pode ser considerada como sendo metade da diferença entre os extremos θ_1 e θ_2 . Deste modo:

$$\Delta\theta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (\text{I.10})$$

Escrevendo a Lei de Bragg para estes dois ângulos e levando em consideração o tamanho t do cristal, tem-se:

$$2t \sin \theta_1 = (m+1)\lambda \quad \text{e} \quad 2t \sin \theta_2 = (m-1)\lambda \quad (\text{I.11})$$

Subtraindo segunda equação da primeira em (I.11):

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (\text{I.12})$$

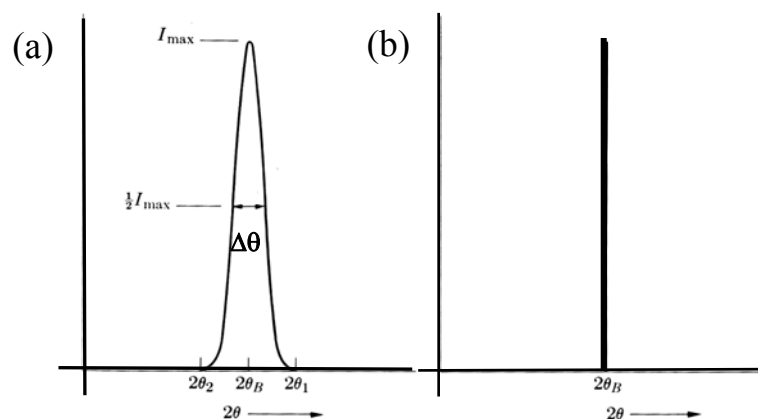


Figura I-9: Difratograma de um máximo de difração: (a) para um cristal finito, (b) para um cristal infinito.

Usando algumas relações trigonométricas:

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (\text{I.13})$$

Com aproximação $\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_b$ e lembrando a equação (I.9):

$$t = \left(\frac{\lambda}{\Delta\theta \cos \theta_b} \right) \quad (\text{I.14})$$

Esta fórmula é conhecida como fórmula de Scherrer [6] e é uma boa aproximação para estimar o tamanho das partículas que estão difratando.

I-3. Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS) é uma medida da atenuação do feixe de luz após passar por uma amostra ou após ser refletida a partir de sua superfície. Ela utiliza luz na

faixa do visível, do ultravioleta próximo e do infravermelho próximo (faixa espectral 190-900 nm). Medidas de absorção podem ter um único comprimento de onda ou cobrir uma extensa faixa espectral. A espectroscopia UV-VIS é usualmente aplicada a moléculas ou complexos inorgânicos e é usual para caracterizar absorção, transmissão e refletividade de uma variedade de materiais importantes. A absorção de luz com energias relativamente altas causa a excitação eletrônica, promovendo um elétron de um orbital ou nível de energia mais baixo para outro orbital ou nível de energia mais elevado.

O espectro de absorção é obtido através do monitoramento da intensidade da radiação incidente, I_0 , e transmitida, I . Para caracterizar as absorções, usa-se a lei de Beer-Lambert. A intensidade de luz absorvida é medida pela porcentagem da luz incidente que atravessa a amostra. Pela lei de Beer:

$$\% \text{ Transmitância} = (I / I_0) * 100\% \quad (\text{I.15})$$

A absorção é função do número de moléculas que absorvem (concentração). Pela relação conhecida como a lei de Beer-Lambert:

$$\text{Absorbância} = -\log(I / I_0) = e.c.L \quad (\text{I.16})$$

em que e é uma constante conhecida como absorvidade molar (a qual varia de substância para substância), c é a concentração molar da espécie que absorve e L é a espessura da amostra atravessada pelo feixe de luz.

I-4. Espectroscopia Raman

O Efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz: o fóton incidente perde ou ganha energia para o material no processo de espalhamento, tendo o fóton espalhado energia inferior (processo Stokes) ou superior (processo anti-Stokes) à energia do fóton incidente. As diferenças de energia entre a luz incidente e espalhada estão relacionadas com as diversas

propriedades vibracionais de cada material, o que consolida esta técnica como uma poderosa ferramenta para o estudo de diversos materiais.

Em um tratamento quântico para o espalhamento Raman [7], considere que um material está em um estado vibracional inicial, $\psi_0 = |i,0\rangle$, onde “i” diz respeito ao estado vibracional dos átomos (número de fônons) e “0” descreve os elétrons no seu estado fundamental. Um fóton incidente de energia $h\nu_0$ é absorvido, levando um elétron do material a algum nível excitado “a”, e o sistema se apresenta no estado quântico virtual, $\psi_a = |i,a\rangle$. Deste estado quântico o elétron decai, voltando ao seu estado fundamental “0”, emitindo um fóton. Se a energia do fóton espalhado for igual à incidente, ocorreu o espalhamento elástico ou *Rayleigh*. Se por outro lado, a energia do fóton espalhado for menor, significa que antes de decair, o elétron excitado interagiu com o meio material, e a diferença de energia foi absorvida pelo meio, excitando o material a um estado vibracional superior descrito por $\psi_{i+1} = |i+1,0\rangle$. Neste caso, um fônon foi criado. Além disso, ele poderia passar para um estado vibracional mais baixo $\psi_{i-1} = |i-1,0\rangle$, destruindo um fônon. Em qualquer caso a diferença entre as energias incidente e espalhada correspondem a níveis distintos de energia vibracional para a substância que se estuda, possibilitando um entendimento sobre sua estrutura atômica.

Como todo processo de espalhamento, o processo Raman deve satisfazer conservação de energia e momento:

$$U_{\text{espalhado}} = U_{\text{incidente}} \pm U_{\text{fônon}} \quad (\text{I.17})$$

$$\vec{K}_{\text{espalhado}} = \vec{K}_{\text{incidente}} + \vec{q}_{\text{fônon}} \quad (\text{I.18})$$

em que $(U_{\text{espalhado}}, \vec{K}_{\text{espalhado}})$, $(U_{\text{incidente}}, \vec{K}_{\text{incidente}})$ e $(U_{\text{fônon}}, \vec{q}_{\text{fônon}})$ são as (energias, vetores de onda) do fóton incidente, fóton espalhado e fônon, respectivamente. O sinal (-) se aplica ao processo onde um fônon é criado (chamado Stokes) e o sinal (+) se aplica ao processo onde um fônon é destruído (chamado anti-Stokes). Baseado nesta discussão, pode-se entender o aparecimento das diversas linhas extremamente fracas com frequências $\nu - \nu_1, \nu - \nu_2, \nu - \nu_3, \dots$ (linhas Stokes) e $\nu + \nu_1, \nu + \nu_2, \nu + \nu_3, \dots$ (linhas anti-Stokes). Um material exibe, em geral, diversos modos normais de vibração, ou seja, diversos tipos de fônons, cada um tendo uma frequência distinta ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$). A criação e destruição desses fônons no processo de espalhamento dão origem às diversas linhas Stokes e anti-Stokes no espectro Raman do material.

O momento de dipolo de uma molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da luz incidente. Quanto maior o campo elétrico, maior o momento de dipolo, segundo a expressão:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (\text{I.19})$$

Em que α é a polarizabilidade e mede a disposição da molécula a ter momento de dipolo. O espalhamento Raman envolve a indução do momento dipolo, mudando a polarizabilidade, seguida pela reemissão da radiação enquanto a ligação volta a seu estado normal. Portanto, para haver efeito Raman o momento de dipolo deve variar.

I-4.1. Efeito SERS

O efeito SERS consiste em uma intensificação significativa do espalhamento Raman e foi descoberto casualmente por Fleischmann e colaboradores [8] durante uma tentativa de estudar espécies adsorvidas em superfícies de eletrodos através da espectroscopia Raman. Essa amplificação ocorre quando as moléculas espalhadoras estão adsorvidas em algumas superfícies específicas, principalmente metálicas.

Existem dois modelos principais que buscam elucidar o mecanismo responsável pelo aparecimento do efeito SERS: o eletromagnético e o químico ou molecular (embora não haja um consenso na literatura sobre as contribuições relativas de cada um deles) [9]. A origem desses dois modelos pode ser apresentada de forma simplificada, considerando que a intensidade da radiação espalhada, I_r , é proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido na molécula espalhadora pela radiação incidente. Como o momento de dipolo é proporcional ao campo elétrico incidente (equação (I.19)), tem-se:

$$I_r \propto E^2 \quad (\text{I.20})$$

em que E é o campo elétrico total.

O *modelo eletromagnético* considera a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do metal devido à ressonância com o plasma de superfície. O campo elétrico total, \vec{E} , será, portanto:

$$\vec{E} = \vec{E}_a + \vec{E}_p \quad (\text{I.21})$$

Sendo \vec{E}_a o campo elétrico na ausência de qualquer superfície metálica e \vec{E}_p é devido ao plasma de superfície proveniente da superfície metálica. Com a intensificação do campo elétrico ocorre, portanto, o aumento da intensidade da radiação espalhada (equação (I.20)). Essa teoria explica intensificações a longas distâncias (*long-range enhancement*) e o espectro obtido deve ser similar àquele obtido das moléculas em solução, isso porque o efeito do campo elétrico tem uma dependência com a distância que separa a molécula da superfície ($1/r^{12}$), não dependendo, portanto, do contato entre elas; além disso, nesse tipo de mecanismo não se espera uma perturbação substancial na molécula espalhadora [9].

O *modelo químico* considera as modificações na polarizabilidade molecular, α , geradas pela interação da molécula espalhadora com a superfície. Essa interação pode se dar pela formação de complexos de transferência de carga, ligações químicas convencionais com a superfície, ou ainda através de interações eletrostáticas (par iônico). Neste caso, o contato com a superfície é essencial (*short-range enhancement*) e os espectros obtidos dessa maneira podem divergir daqueles registrados de solução, seja por mudanças em intensidades relativas, meia-larguras, deslocamentos de frequências ou mesmo pelo aparecimento de novas bandas. Grosseiramente, um desses modelos supõe que um elétron do nível de Fermi do metal é excitado por um fóton incidente criando um par elétron-buraco. O elétron (ou buraco) é transferido, por efeito túnel, para um nível eletrônico da molécula adsorvida, a qual tende a adquirir uma nova configuração de equilíbrio. O elétron, voltando ao metal, deixaria a molécula adsorvida excitada vibracionalmente e, quando o par elétron-buraco é aniquilado, origina o fóton espalhado.

O efeito SERS é registrado com maior intensidade em Ag, Au e Cu, apesar de ter sido reportado também em outros metais, como Pt, Pd e outras superfícies como, por exemplo, TiO₂ [9]. O tipo de superfície escolhida define também qual a melhor frequência de excitação dos espectros, devido ao fato de que cada metal apresenta a absorção do plasma de superfície em uma frequência diferente.

O efeito SERS depende ainda da natureza do adsorbato: moléculas contendo átomos de enxofre e nitrogênio, por exemplo, são particularmente promissoras na observação do efeito. A necessidade deste requisito é clara dentro do modelo químico, quando a interação direta com a superfície depende da existência de átomos ou grupos de átomos que tenham afinidade química com a mesma. Apesar de menos claro no caso do mecanismo eletromagnético, deve

ser considerado que quanto mais polarizável for uma molécula, maior será sua sensibilidade ao campo elétrico intensificado pela superfície.

I-5. Referências do Capítulo I

- [1] A introdução da seção I-1 é uma adaptação do texto do professor Bernardo R.A. Neves para a apostila da *XI Escola de Inverno (Departamento de Física, UFMG, 2000)*.
- [2] R. Howland e L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, 1996.
- [3] E. F. Chinaglia, *Caracterização Estrutural de Filmes Finos do grupo IV-B depositados por sputtering magnetron* (tese de doutorado), USP, 2002.
- [4] D. A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Wiley-VCH, New York, EUA, 2001.
- [5] B. S. Archanjo, *Nanofitas e nanofilamentos auto-construídos a partir de ácido metilfosfônico* (Dissertação de Mestrado), UFMG, 2005.
- [6] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction 2^o ed*, Addison-Wesley, 1978.
- [7] - Ado Jório, Maria Sylvia S. Dantas, Marcos Pimenta, *Apostila para o Curso de Física Experimental Avançada – DF/UFMG, 2002*.
- [8] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163, 1974.
- [9] D. L. A. Faria, M. L. A. Temperini, O. Sala, *Química Nova* **22** (4), 1998.

Capítulo II

Injeção de Carga em Materiais Dielétricos

Neste capítulo apresenta-se a idéia de eletrificação de contato em filmes dielétricos (PMMA e SiO₂) via técnicas de SPM, almejando uma possível aplicação no desenvolvimento de dispositivo de dados na escala nanométrica.

II-1. Introdução

O confinamento espacial de elétrons e buracos em escala nanométrica tem atraído muito interesse por causa da potencial aplicação em novos dispositivos eletrônicos. Para realizar novas funções baseadas em tais confinamentos é importante entender o comportamento dessas cargas confinadas espacialmente [1]. Nesse contexto, técnicas de SPM se tornaram uma poderosa ferramenta desde o trabalho original de Stern e colaboradores propondo Microscopia de Força Elétrica [2]. Eles demonstraram a possibilidade de injetar e quantificar cargas em superfícies isolantes em uma escala sub-micrométrica. Desde então, vários subseqüentes trabalhos tentaram explorar essa idéia de eletrificação por contato sobre uma variedade de superfícies, desde materiais dielétricos como filmes de PMMA [2-7], SiO₂ [9-11] e Si₃N₄ [12], a nanopartículas semicondutoras de Si [13,14], nanotubos de carbono [15,16] e moléculas orgânicas [1].

Partindo da idéia de eletrificação de contato por técnicas de SPM, duas linhas de pesquisa, que têm sido extensivamente exploradas, podem ser citadas. Uma delas investiga o potencial dos padrões de cargas para deposição controlada de biomoléculas e nanomateriais sobre substratos sólidos [4-9]. Os materiais, os quais se deseja depositar, são atraídos eletrostaticamente pelos padrões de carga inicialmente injetados na superfície. Deposições controladas de biomoléculas [4,7], nanopartículas de sílica e de ouro [8], nanotubos de carbono e fulereno [6] sobre padrões de carga em superfícies dielétricas têm sido demonstradas.

Outra linha de pesquisa explora a idéia de eletrificação de contato e sua medida para desenvolver dispositivos de memória [10-14]. Para se ter um dispositivo de dados é necessário escrever as informações, lê-las, armazená-las e apagá-las de forma controlada. Os processos de escrita e leitura são relativamente fáceis de serem reproduzidos e controlados pela injeção de carga através da sonda de AFM e pela “visualização” dos padrões de carga por EFM. Mas, controlar o processo de descarga, mantendo a carga no dielétrico e descarregar rapidamente quando necessário ainda são processos em estudo. Em outras palavras, é fácil injetar a carga com a sonda de AFM (“escrever” diferentes padrões na superfície) e visualizar essa carga com EFM (“ler” os padrões). Mas, segurar os padrões (“manter” a carga na superfície) e controlar a descarga dessa região (“apagar” os padrões) ainda é um desafio.

Dentro da segunda linha de pesquisa, este trabalho se propõe a apresentar uma rotina completa para a construção de dispositivos de dados. As idéias de injetar cargas (escrever) e quantificá-las (ler), já largamente estudadas na literatura [1-16], foram exploradas e implementadas para superfícies de PMMA e SiO₂. A parte inovadora deste trabalho consiste no estudo minucioso das influências das condições ambientes e da superfície dos materiais nos processos de carga e descarga dos padrões. Observou-se que, variando a umidade relativa do ar (RH – *Relative Humidity*) e a hidrofobicidade da superfície, é possível modificar o tempo de descarga dos padrões e a eficiência no processo de escrita. Como complemento, para apresentar uma rotina completa para a construção de dispositivos de dados, formas de acelerar a descarga dos padrões formados também foram estudadas e serão apresentadas.

II-2. Materiais e Métodos Experimentais

Os experimentos foram realizados em um equipamento de SPM da Veeco (*Instruments Nanoscope IV MultiMode*).

Para os experimentos onde foi necessário variar a umidade relativa, uma câmera especial foi acoplada ao SPM. O ajuste da umidade é realizado através do controle dos fluxos de N₂ e de vapor de água que chegam dentro da câmera.

Para a deposição dos filmes de PMMA, utilizou-se uma solução de PMMA 950 K a 3 % em Anisol. O substrato utilizado foi de Si dopado. Os filmes poliméricos foram depositados no substrato pela técnica de *spin coating*, onde a velocidade de rotação do *spiner* foi controlada para obter a espessura desejada dos filmes. A temperatura de cura utilizada foi 170 °C (placa quente) por 10 min.

Foram utilizadas amostras de 100 nm de SiO₂ crescidas termicamente sobre o substrato de Si dopado. Após passarem por um processo de limpeza (TCE, acetona e álcool isopropílico), as amostras foram coladas a chapas metálicas (utilizadas como suporte para amostras no AFM) com tinta prata para obter o contato elétrico.

II-3. Materiais Estudados

II-3.1. PMMA

O polimetilmetacrilato, conhecido como PMMA $((C_5O_2H_8)_n)$, é um material apolar apresentando a fórmula estrutural mostrada na figura II-1.

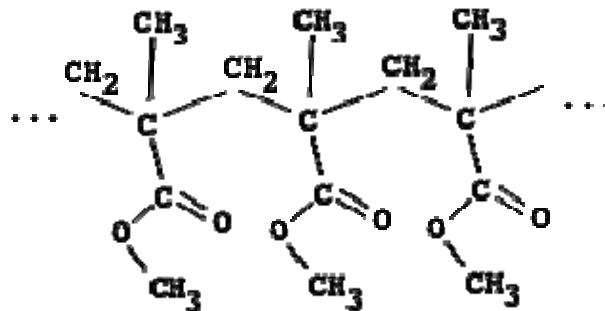


Figura II-1: Fórmula estrutural do PMMA.

A superfície do filme de PMMA é hidrofóbica [17], impedindo a adsorção de moléculas de água sobre ela.

O PMMA, juntamente com outros tipos de polímeros, pode ser considerado um material eletreto. Eletretos são materiais dielétricos que possuem uma carga elétrica quase permanente, usualmente caracterizada por um campo elétrico externo. O termo quase permanente significa que a constante de tempo para o decaimento da carga é muito maior que o tempo necessário à realização do experimento com o material [18].

No filme polimérico cargas reais podem ser armazenadas pela redistribuição de elétrons dentro do material ou pela injeção de portadores de carga em sua superfície ou em seu volume (fig. II-2(a)) [8,18]. Quando o filme de eletreto tem um dos lados metalizados, cargas compensatórias, Q_c , podem surgir sobre esse eletrodo (fig. II-2(a)). Essas cargas são incapazes de cruzar a barreira entre o metal e o dielétrico [18].

O mecanismo de armazenamento de cargas pode ser explicado por níveis localizados de captura (*traps*) para os portadores de carga no diagrama de energia (fig. II-2(b)). Esses estados de captura são distribuídos aleatoriamente refletindo o ambiente molecular local em

materiais amorfos, poli- ou parcialmente cristalinos [8]. Em geral, *trap* de elétrons (T_e) e de buracos (T_b) estão presentes. *Traps* de elétrons são neutros quando desocupados e carregados negativamente quando ocupados. Já *traps* de buracos são neutros quando ocupados e positivamente carregados quando perdem um elétron. No primeiro caso, os eletretos carregam uma carga negativa e, no segundo, uma carga positiva [8].

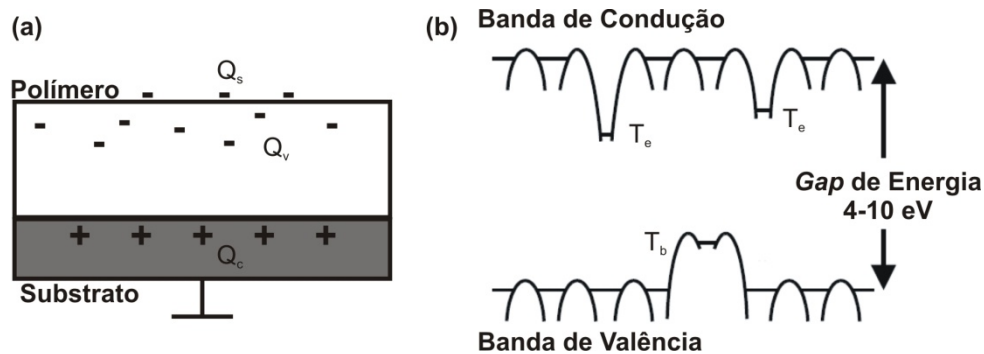


Figura II-2: (a) Esquema das armadilhas (*traps*): cargas reais são depositadas sobre a superfície ou injetadas no volume do polímero. As cargas são frequentemente compensadas por cargas imagens no substrato. (b) Diagrama de energia: *traps* de elétrons, T_e , e buracos, T_b , que são estados localizados que podem ser ocupados por elétrons ou liberados por eles, respectivamente [8].

Os *traps* podem existir tanto no volume como na superfície de materiais poliméricos. Os *traps* existentes no volume podem ser principalmente devido a anomalias estruturais tais como impurezas, defeitos e irregularidades nas cadeias poliméricas. A evidência para *traps* no volume do material é fraca para muitos materiais, ou seja, poucos trabalhos experimentais conseguem evidenciar essas armadilhas no volume. Em contradição, *traps* na superfície são evidentes para um grande número de polímeros. Os *traps* da superfície são de grande importância devido ao uso freqüente de técnicas de carregamento do dielétrico pela superfície. Para muitos polímeros, pouco é conhecido sobre a natureza desses *traps*, embora se acredite que são devido a impurezas químicas, oxidação da superfície, cadeias quebradas ou moléculas adsorvidas na superfície [18].

II-3.2. SiO₂

A superfície do SiO₂, logo após o crescimento térmico, é composta por siloxanas (Si – O – Si). Quando colocada em contato com o ambiente ocorre adsorção química da água na superfície da sílica dando origem aos grupos silanol (SiOH) na superfície [19]:



Os grupos silanol, que são polares, podem atrair e ligar as moléculas de água pelo processo de adsorção física [19]:



A superfície de silanol é, portanto, hidratada por moléculas de água, formando ligações de hidrogênio. A superfície do óxido se apresenta da forma esquematizada na figura II-3. Uma multicamada de água ligada à superfície do óxido pode existir quando a amostra está em atmosfera ambiente devido à quantidade de moléculas de água que se ligam ao H do silanol [20].

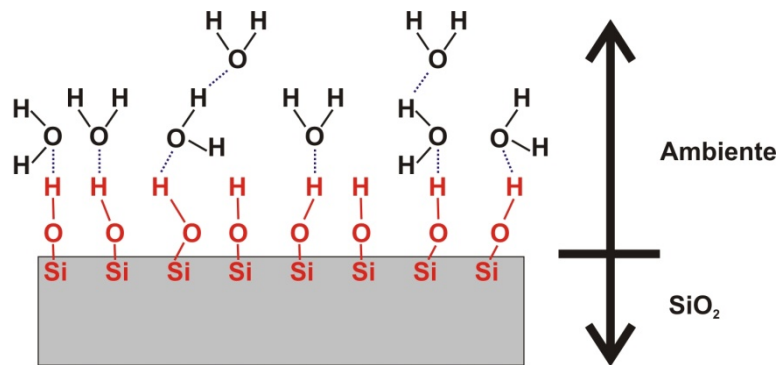


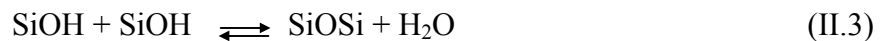
Figura II-3: Desenho esquemático das ligações de hidrogênio entre os grupos de silanol da superfície do SiO₂ e as moléculas de água do ambiente.

A adsorção física depende da umidade relativa do ar do ambiente, mas a adsorção química não. Uma vez hidratada a superfície do filme de SiO₂, mesmo a 0 % de umidade relativa do ar, ou em vácuo, os grupos silanol permanecem na superfície, sendo removidos somente quando a amostra é aquecida. Alguma monocamada ou subcamada de água ligada ao H do silanol também pode permanecer na superfície, mesmo a 0 % de umidade [20].

O aquecimento (acima de 200° C) pode desidratar a superfície e condensar os silanol para formar siloxanas (Si – O – Si). Mas, quando a amostra é colocada novamente em ar

ambiente, a superfície de siloxana reage com a água e pode gradualmente se reverter em silanol [20].

Também podem existir moléculas de água adsorvidas em grupos internos de silanol. É reportado que em um filme de sílica cristalina (*quartzo*), por exemplo, 10 a 40 nm de espessura da sua superfície podem tornar-se sílica amorfa hidrolisada [19]. Essas moléculas de água adsorvidas fisicamente no interior do SiO₂ podem ter duas origens. Na primeira, as moléculas de água podem se difundir no filme de sílica já hidrolisado e reagir com ele, formando as ligações de Hidrogênio como descrito na reação (II.2). Em uma segunda hipótese, a água seria o produto do processo de condensação de grupos internos de silanol:



Essas moléculas de água adsorvidas internamente podem se expandir em clusters formando uma rede condutiva de ligações de Hidrogênio [19].

No volume do SiO₂ e na interface filme-substrato, quatro tipos de carga e *traps* podem estar presentes [19,21]:

1 – Cargas iônicas móveis, Q_m: são cargas devido à presença de íons de sódio (Na⁺) e potássio (K⁺) que são altamente difusíveis no óxido de silício. A alta concentração desses íons no óxido (> 10⁹/cm²) acarreta um nível de instabilidade e deterioração da confiabilidade do óxido. A maior parte dessas cargas se concentra próximo à interface SiO₂ – Si. Para garantir um baixo nível desses íons, que não comprometam a confiabilidade do óxido, técnicas de processamento diferenciadas são empregadas para o crescimento dos óxidos.

2 – Cargas fixas no óxido, Q_f: essas cargas, usualmente positivas, são localizadas no óxido a aproximadamente 3 nm da interface SiO₂ – Si. São denominadas fixas porque sua densidade não varia com o potencial da superfície (ao contrário dos *traps* que serão descritos nos itens 3 e 4), ou seja, não são carregadas ou descarregadas facilmente. Essas cargas dependem principalmente de condições de processamento e da orientação do silício. Acredita-se que Q_f está associada com a estrutura da região de transição interfacial entre o Si e o SiO₂. Uma hipótese é que essa carga seja devido ao excesso de silício iônico que se origina do próprio substrato de Si e espera para reagir nos arredores da interface Si - SiO₂ quando o processo de oxidação é abruptamente terminado. O número de cargas Q_f por unidade de área é de aproximadamente 1,1 x 10¹⁰ EC(*elementar charge*)/cm², sendo esse o valor mínimo encontrado para o Si com orientação (100).

3 – Traps na interface, Q_{it} : essas cargas se originam de estados permitidos de energia no *gap* do Si, na região próxima à interface. Evidências experimentais suportam a idéia de que essas armadilhas se originam de ligações químicas pendentes ou *dangling bonds* na superfície do semiconductor, devido à interrupção de sua estrutura de rede periódica. Q_{it} pode trocar de carga com o Si em um curto tempo e pode ser tão baixa quanto 10^{10} EC/cm² [19,21].

4 – Traps no óxido, Q_{ot} : são buracos ou elétrons no volume do óxido. Q_{ot} pode ser criada por radiação ionizante ou injeção de elétrons e está associada com defeitos do SiO₂.

II-4. Injeção e Detecção de Cargas

Um dielétrico é carregado quando há injeção de portadores de carga, podendo ocorrer por descargas, feixes de partículas (íons ou elétrons) ou por eletrificação de contato com ou sem tensão aplicada. Um dielétrico também pode ser carregado por métodos indiretos, como geração de cargas induzidas pela luz, radiação ou calor [18].

No presente trabalho, a injeção de portadores de carga no material dielétrico é feita por eletrificação de contato com tensão aplicada. Uma sonda condutora de AFM é colocada em contato com a superfície do dielétrico e uma diferença de potencial é aplicada por um determinado tempo entre a sonda e o substrato. Em seguida, imagens de EFM são realizadas sobre a região, comprovando a presença de cargas no dielétrico. Nesta seção, portanto, os processos de “escrita” e “leitura” com cargas serão demonstrados e otimizados.

II-4.1. Modos de Injeção de Carga

Utilizando AFM, a injeção de carga na superfície do isolante pode ser realizada com a sonda em contato com a amostra ou com ela oscilando próxima a superfície da amostra. Abaixo estão relacionados esses dois modos de injeção de carga.

Injeção no Modo Contato (MC)

A sonda fica em contato com a superfície da amostra durante um pequeno intervalo de tempo (tipicamente 0,5 s) e uma tensão V_i (tensão para injeção de carga) é aplicada na sonda durante o seu contato com a superfície da amostra. É exigido que a sonda atinja uma pequena

deflexão que não danifique a amostra, mas que garanta o seu contato com a superfície do dielétrico (fig. II-4(a)). Logo após a injeção de carga, a sonda de AFM varre uma região bem maior (abrangendo a região onde foi injetada a carga) no modo AFM - CI e no modo EFM. A sonda irá fazer duas varreduras (para detalhes sobre a formação da imagem de EFM ver seção I-3 do capítulo I). Na primeira, ela oscila tocando periodicamente a superfície da amostra, revelando somente a sua topografia (imagem de AFM, fig. II-4(c)). Nessa primeira varredura, AFM, a imagem não evidencia nenhuma modificação na região na qual a carga foi injetada previamente (somente quando artefatos aparecem na imagem, o que será discutido na seção II.7). Na segunda varredura, EFM, a aproximadamente 50 nm da superfície da amostra, a sonda oscila sem tocar a superfície. Nessa distância sonda-amostra, a sonda detectará apenas interações de longo alcance entre ela e a superfície, evidenciando a carga previamente injetada na amostra (imagem de EFM, fig. II-4(d)).

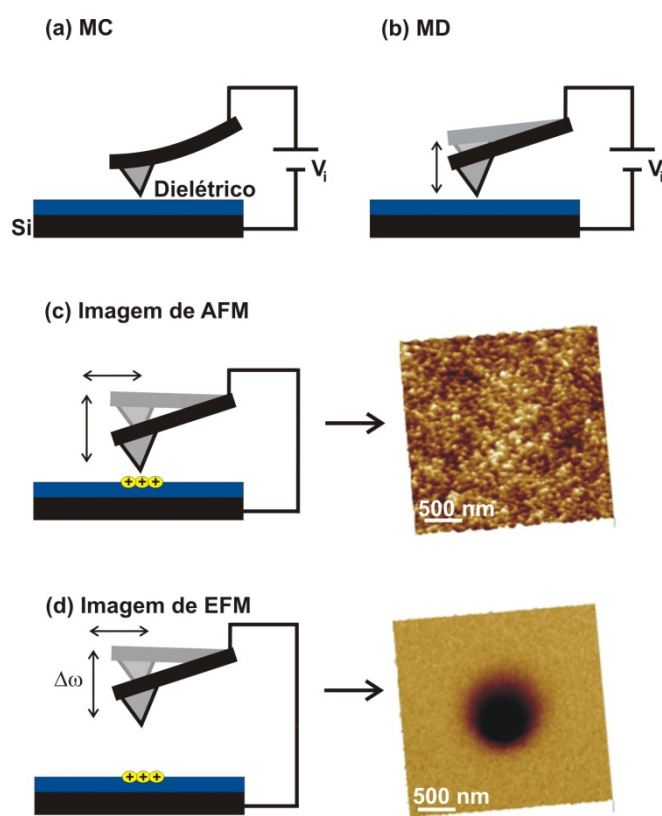


Figura II-4: Desenho esquemático do processo de injeção de carga pelo (a) Modo Contato (MC) e (b) Modo Dinâmico (MD); (c) Imagem de AFM (escala vertical: 5 nm) e de (d) EFM (escala vertical: 10 Hz) da região da amostra de SiO₂, funcionalizada com HMDS, onde foi aplicada uma tensão $V_i = 20$ V na sonda de AFM por 30 s pelo MD.

No processo de injeção de carga no MC são controlados os seguintes parâmetros: a força da sonda sobre a superfície e a tensão V_i aplicada na sonda.

Os experimentos de injeção de carga foram realizados tanto por sondas de AFM convencionais (Silício dopado, sem cobertura metálica) como por sondas com cobertura metálica. Inicialmente, para ambos os tipos de sonda, para uma mesma tensão de injeção, V_i , foi variada a força sonda-amostra durante a injeção de carga. Para sondas metálicas, não houve influência da força sobre a quantidade de carga injetada. Independente da força aplicada, para uma mesma tensão, aproximadamente a mesma quantidade de carga foi injetada (fig. II-5(a); na figura II-5 encontra-se perfis das imagens de EFM, lembrando que quanto maior a variação da frequência de oscilação da sonda ($\Delta\omega$) maior a quantidade de carga presente na amostra (seção I-3)). Mas, para sondas convencionais existe uma significativa dependência da quantidade de carga injetada com a força aplicada, como se pode ver na figura II-5(b) (esquerda). Quando a força sonda-amostra aumenta (de dezenas para centenas de nN), a quantidade de carga injetada também aumenta. Este efeito provavelmente pode ser explicado pela presença de uma fina camada de óxido de silício sobre a sonda convencional que impede o transporte de carga da sonda para a amostra. Quando a força aumenta, podem aparecer rachaduras nessa camada de óxido, facilitando o transporte de carga. Portanto, usando sondas convencionais, grandes forças sonda-amostra devem ser aplicadas para aumentar a eficiência do processo de injeção de carga.

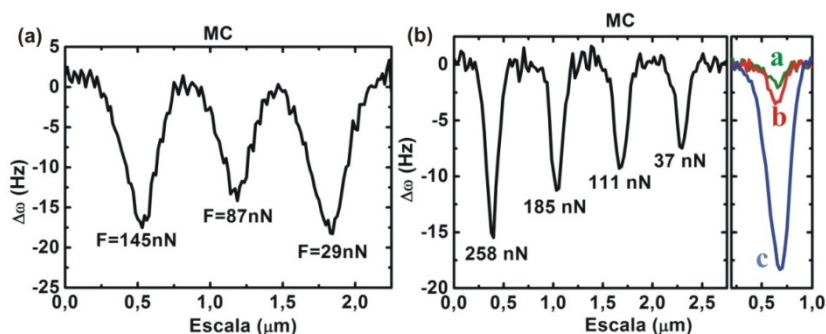


Figura II-5: Perfis de imagens de EFM de regiões da amostra de PMMA onde cargas negativas foram injetadas pelo MC (a) por uma sonda coberta com um filme de Au (variação da quantidade de carga injetada com a força sonda-amostra) e (b) por uma sonda convencional (esquerda: variação da quantidade de carga injetada com uma mesma tensão e diferentes forças sonda-amostra; direita: variação da quantidade de carga injetada com diferentes tensões aplicadas; a: - 10 V, b: - 15 V e c: -20 V).

A quantidade de carga injetada também depende da tensão V_i aplicada na sonda, como pode ser visto na figura II-5(b) (direita). Mantendo todos os outros parâmetros fixos, três diferentes tensões foram aplicadas na sonda (a: -10 V, b: -15 V e c: -20 V). Observa-se claramente que quanto maior a tensão aplicada maior é a quantidade de carga injetada. Considerando o sistema sonda-dielétrico-substrato como um capacitor de capacitância C , sendo uma das placas a sonda e a outra o substrato, a quantidade de carga injetada é dada por $q = C V$, onde V é a diferença de potencial aplicada entre as placas do capacitor. Portanto, para uma mesma região de uma mesma amostra, onde C é constante, aumentando-se a diferença de potencial aplicada aumenta-se também a quantidade de carga injetada.

Injeção no Modo Dinâmico (MD)

No modo dinâmico, a tensão V_i é aplicada durante uma varredura no modo Contato Intermitente. A sonda varre uma área bem pequena (1 nm^2) com uma amplitude de oscilação bem menor que a usualmente utilizada em uma varredura. A amplitude de oscilação livre usual da sonda (quando a sonda está longe da superfície – ver figura I-4) é escolhida para um determinado valor durante a varredura. Durante a injeção de carga, o valor da amplitude de oscilação é fixado para um valor bem menor, aproximadamente 10% do valor para a amplitude de oscilação livre da sonda. Dessa forma, a sonda oscila bem próxima à superfície, tocando-a periodicamente (fig. II-4(b)). Nesse processo, a tensão aplicada na sonda e o seu tempo de aplicação são controlados. Como pode ser observado na figura II-6, a quantidade de carga injetada é proporcional à tensão aplicada e ao tempo de injeção, como era esperado.

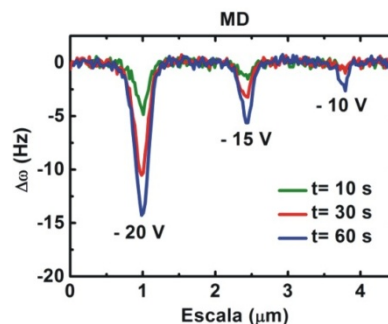


Figura II-6: Perfis de imagens de EFM de regiões da amostra de PMMA onde cargas negativas foram injetadas pelo MD por uma sonda convencional (variação da quantidade de carga injetada com a tensão e com o tempo).

Nos experimentos de injeção de carga no MD (fig. II-6) e no MC (fig. II-5(b)) utilizou-se a mesma sonda convencional. Comparando os resultados mostrados nas figuras II-5(b) e II-6, observa-se que o MC é mais eficiente para a injeção de carga que o MD (para $V_i = -20$ V, uma maior quantidade de carga é injetada no MC em um período de 0,5 s que no MD em 60 s). Essa observação pode estar relacionada ao fato que, no MC, um contato elétrico constante facilita a injeção de carga. No MD, a sonda oscila muito próxima à superfície, o que não permite um contato elétrico constante. Contudo, é importante ressaltar que o MC pode danificar a superfície do filme (para amostras macias) e/ou da sonda (para amostras duras). Em tais casos, a injeção pelo MD pode ser uma melhor opção.

II-4.2. Possibilidades

É possível formar outros padrões de carga nas amostras, como pode ser evidenciado na figura II-7. Esses padrões podem ser obtidos através do movimento relativo da amostra durante o processo de injeção de carga. Eles podem ser realizados tanto por injeção de carga no MC como no MD. Com essa técnica é possível obter riscos de dezenas de micrômetros até pontos de dezenas de nanômetros (figura II-7).

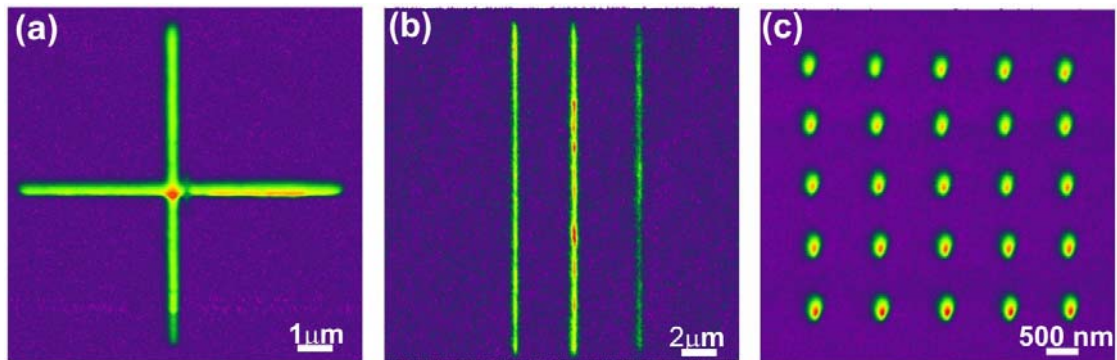


Figura II-7: (a) Imagens de EFM de (a) superfície de SiO_2 funcionalizada com HMDS ($V_i = 22$ V; MC; escala vertical: 50 Hz); (b) superfície de SiO_2 funcionalizada com HMDS ($V_i = 22$ V; MD; escala vertical: 5 Hz); (c) PMMA ($V_i = 12$ V; MC; escala vertical: 20 Hz).

Mudando a polaridade da tensão aplicada na sonda é possível injetar cargas de diferentes sinais no dielétrico. Durante a imagem de EFM é possível identificar o sinal da carga presente na amostra (seção I-3). Para isso uma tensão (V_{EFM}) deve ser aplicada na sonda ou no substrato durante a segunda varredura, ou seja, durante a imagem de EFM. Na figura II-

8 pode-se, então, ver a capacidade de injeção de cargas positivas e negativas no polímero pela sonda de AFM. Na figura II-8(a) tensões positivas (linhas claras) e tensões negativas (linhas escuras) foram aplicadas entre a sonda e o substrato na fabricação do padrão de linhas de carga. A polaridade da carga injetada na amostra é a mesma da tensão V_i aplicada na sonda durante o processo de injeção de carga. As cargas positivas se encontram claras e as negativas se encontram escuras porque foi aplicada uma tensão de $V_{\text{EFM}} = -5$ V no substrato enquanto a imagem de EFM foi realizada. Na figura II-8(b) também foi aplicada uma tensão de $V_{\text{EFM}} = -5$ V no substrato durante a segunda varredura, evidenciando novamente a possibilidade de injeção de carga de ambas as polaridades. Observa-se também nessa figura que quanto maior a diferença de potencial aplicada entre a sonda e o substrato maior será o sinal da carga na superfície, como mostrado anteriormente.

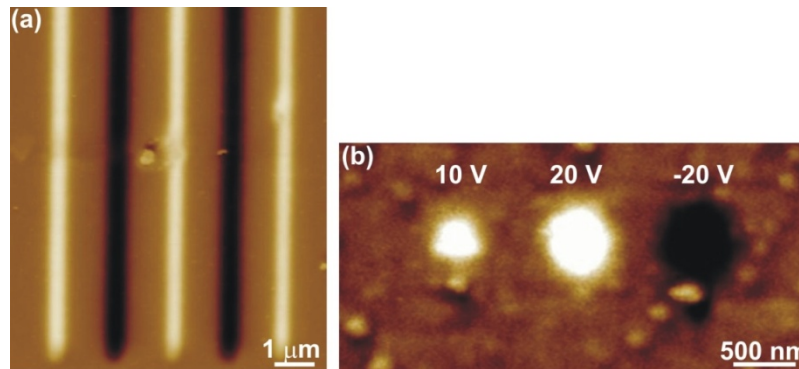


Figura II-8: (a) Imagem de EFM ($V_{\text{EFM}} = -5$ V – substrato) de cargas positivas ($V_i = 20$ V – linhas claras) e cargas negativas ($V_i = -20$ V linhas escuras); escala vertical: 80 Hz; (b) Imagem de EFM ($V_{\text{EFM}} = -5$ V – substrato) de cargas positivas (pontos claros) e carga negativa (ponto escuro); escala vertical: 50 Hz.

II-5. Injeção e Dissipação de Cargas

As possibilidades de injeção (escrita) e visualização (leitura) por técnicas de SPM foram demonstradas na seção anterior. Nesta seção, o processo de injeção de carga será descrito de forma mais detalhada para o PMMA e o SiO_2 . Os processos de dissipação de cargas serão monitorados e analisados em diferentes ambientes e superfícies com o intuito de analisar a capacidade de armazenamento de carga desses materiais.

II-5.1. PMMA

Cargas positivas e negativas foram injetadas pelo MC em um filme de 230 nm de PMMA à umidade ambiente (60 %) e a 0 % de umidade relativa do ar. As cargas injetadas foram monitoradas por aproximadamente 40 min, possibilitando uma análise da descarga dos padrões. Na figura II-8, observa-se a evolução temporal do processo de descarga (fig. II-9(a)) e a variação do raio da região carregada (fig. II-9(b)) para ambas as polaridades (positiva – quadrados azuis; negativa – círculos vermelhos) e ambos ambientes (formas preenchidas – 60 % de umidade; formas vazias – 0 % de umidade). O raio da região em que se encontra a carga é medido diretamente na imagem de EFM. Mede-se o diâmetro a meia altura do perfil da imagem de EFM da região carregada.

Na figura II-9 tem-se $\ln(q)$ em função do tempo durante o qual a região carregada foi observada. q é a quantidade de carga elementar presente na amostra, que é quantificada a partir da variação da frequência de oscilação da sonda obtida pela imagem de EFM (para mais informações ver seção III.1 do capítulo III). Assumindo um processo de descarga exponencial, com uma constante de tempo característica, τ , e uma carga elementar inicial q_0 , ($q(t) = q_0 e^{-t/\tau}$) então $\ln(q(t))$ pode ser linear com o tempo ($\ln(q(t)) = \ln(q_0) - \frac{t}{\tau}$).

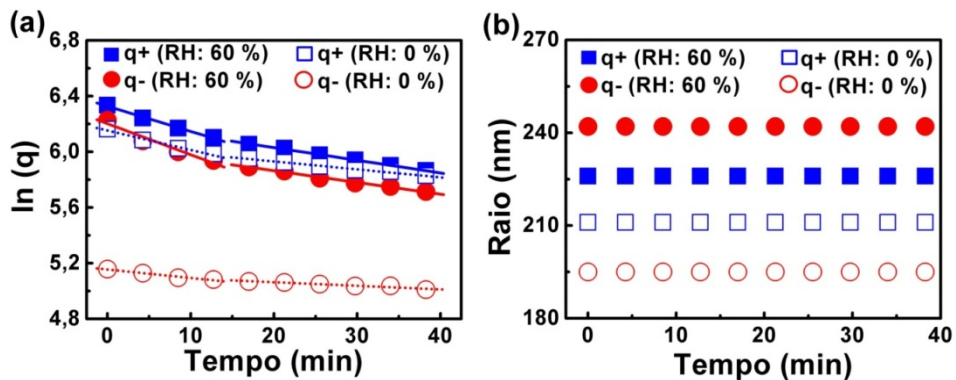


Figura II-9: (a) Variação temporal da quantidade de cargas e (b) do raio de regiões do filme de PMMA carregadas positiva ($V_i = 22$ V, MC) e negativamente ($V_i = -22$ V, MC) a 60 % (formas preenchidas) e 0 % (formas vazias) de umidade relativa do ar (RH).

Como mostrado na figura II-9, a 60 % de RH a eficiência na injeção de carga é maior para cargas positivas que para cargas negativas. Ou seja, para uma tensão de mesmo módulo aplicada na sonda ($|V_i| = 22$ V), mas polaridade diferente, uma maior quantidade de carga

positiva é injetada. O raio da região carregada é menor para cargas positivas. Portanto, sob umidade ambiente, com cargas positivas obtêm-se padrões menores e mais intensos. Normalmente, a penetração da carga no *bulk* de um isolante é dependente da polaridade da carga, da sua densidade e de outras características da superfície isolante, tal como densidade de *traps* de carga [18]. Para o PMMA, as cargas positivas devem penetrar mais profundamente em seu *bulk*, resultando em uma menor área na superfície (menor raio na imagem de EFM) e produzindo, portanto, um sinal de EFM mais forte [18].

O melhor ajuste encontrado para os processos de descarga para ambas as polaridades foi de dois decaimentos exponenciais com diferentes constantes de tempo, τ_1 (até ~ 15 min) e τ_2 (acima de ~ 15 min) (fig. II-8(a)). Na tabela II-1 encontram-se os valores numéricos de τ_1 e τ_2 para todos os casos, onde τ_1 é normalmente menor que τ_2 .

Tabela II-1: Constantes de tempo para o decaimento de cargas positivas e negativas sobre a superfície de PMMA a 60 % e 0 % de umidade relativa do ar.

RH	Carga Positiva		Carga Negativa	
	τ_1 (10^3 s)	τ_2 (10^3 s)	τ_1 (10^3 s)	τ_2 (10^3 s)
60 %	$3,3 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,3$
0 %	$4,3 \pm 0,3$	$10,5 \pm 0,6$	10 ± 1	23 ± 3

Não se observam variação do raio das regiões carregadas com o tempo para ambas as polaridades. Isso significa que não há espalhamento lateral da carga na superfície.

A descarga nos materiais dielétricos pode ser devida a um decaimento externo ou interno. No decaimento externo, tem-se a possível neutralização das cargas da superfície com íons do meio vizinho ou a perda de carga devido à condutividade elétrica do meio. No caso do experimento realizado a condições ambientes, a quantidade de íons do meio e a condutividade elétrica serão influenciadas pela umidade relativa do ar. Já o decaimento interno será devido à pequena, mas não nula condutividade elétrica do material e por difusão dos portadores de carga. Excessos de carga, ou seja, uma alta densidade de carga, são sujeitos a pequeno espalhamento causado pelo seu próprio campo (repulsão entre as cargas) [8].

As constantes de tempo são bem próximas para as cargas positivas e negativas, sendo ligeiramente menores para cargas negativas no primeiro intervalo de tempo a 60 % RH (fig. II-9(a) e tabela II-1). Se as cargas negativas realmente penetram menos na superfície do PMMA, elas estão mais sujeitas ao decaimento externo, cujo grande responsável é a umidade relativa do ar. Quando o experimento acima é realizado em ambiente seco (RH = 0 %), há um aumento de todas as constantes de tempo, evidenciando a influência da umidade relativa do ar na descarga (fig. II-9(a) e tabela II-1). O aumento das constantes de tempo relativo às cargas negativas é consideravelmente maior que o das cargas positivas, o que corrobora o argumento de que as cargas negativas estão localizadas mais próximas à superfície e, por isso, sofrem maior influência do meio.

Observa-se que à RH = 0 % injeta-se uma menor quantidade de carga de ambas as polaridades e que o raio da região carregada também diminui consideravelmente. A eficiência da injeção de carga diminui com a umidade, ou seja, quanto menor a umidade relativa do ar menor a quantidade de carga injetada. Mas, por outro lado, a eficiência para se ter um dispositivo de memória aumenta consideravelmente, pois as constantes de tempo aumentam com a diminuição da RH, ou seja, os padrões de carga permanecem por mais tempo na superfície.

Além disso, o raio das regiões carregadas também diminui quando a carga é injetada em ambiente seco, o que favorece a construção de padrões em uma escala de tamanho menor.

Com base nos resultados da tabela II-1 é possível concluir que processos de decaimento externo devido à umidade relativa do ar ocorrem durante todo o período de descarga observado, tanto para cargas positivas como para cargas negativas, pois todas as constantes de tempo aumentam quando o experimento é realizado a 0 % de umidade. Os processos de decaimento interno também ocorrem durante todo o período de descarga observado tanto para cargas positivas como para cargas negativas, pois a 0 % de umidade, as cargas continuam se dissipando.

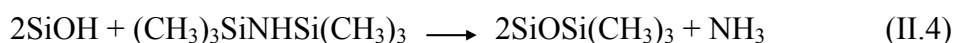
II-5.2. SiO₂

Após aplicar uma diferença de potencial entre a sonda e o substrato de Si sobre o qual havia um filme de 100 nm de SiO₂ em condições ambientes, não apareceu nenhum sinal na

imagem de EFM. Somente quando a carga é injetada a 0 % de umidade relativa do ar um pequeno sinal, proveniente da região onde foram injetadas cargas negativas, aparece na imagem de EFM (fig. II-10(a)). Na região onde foram injetadas cargas positivas nenhum sinal está presente (fig. II-10(a)).

Diferentemente da superfície do PMMA, a superfície do SiO₂ é hidrofílica, acumulando, portanto, camadas de água sobre sua superfície (fig. II-3). A carga injetada se espalha lateralmente por essa camada de água, antes mesmo da imagem de EFM ser realizada. A 0 % de umidade, essa camada de água não está presente, o que diminui a velocidade de dissipação das cargas, tornando possível a sua “visualização” pela técnica de EFM. Mas, a superfície do óxido, que é composta por silanol, pode ainda ter uma monocamada ou subcamada de água adsorvida e de algum modo a velocidade de dissipação de cargas positivas e negativas é diferente nessa superfície. Nesse caso, as cargas negativas permanecem por um pouco mais de tempo, o suficiente para fazer a imagem de EFM, mas mesmo assim se descarregam rapidamente. As cargas positivas continuam se dispersando muito rápido, não sendo possível “visualizá-las” com a imagem de EFM, mesmo a 0 % de umidade (fig. II-10(a)).

Acreditando-se que o grupo silanol e as moléculas de água adsorvidas na superfície do SiO₂ são os responsáveis pela rápida condução lateral das cargas, a substituição desses grupos por grupos apolares poderia reter a carga na amostra por um prolongado tempo. Em outras palavras, seria necessário tornar a superfície hidrofóbica. Uma possibilidade é a substituição do silanol (polar) por grupos trimetilsilil (2SiOSi(CH₃)₃) do HMDS (*Hexamethyldisilazane*), que são apolares [19]:



A superfície ficará, portanto, apolar, com a terminação CH₃.

As amostras de SiO₂ foram colocadas em imersão em HMDS por diferentes tempos e depois aquecidas em uma estufa por aproximadamente uma hora a 120° C. Após a funcionalização de uma amostra de SiO₂ com HMDS (300 s de imersão), testes de injeção de carga foram feitos sobre sua superfície (fig. II-10(b)). Observa-se que, quando a superfície é funcionalizada, os sinais das cargas, tanto positivas quanto negativas, são mais evidentes, mesmo à umidade ambiente (fig. II-10(b)).

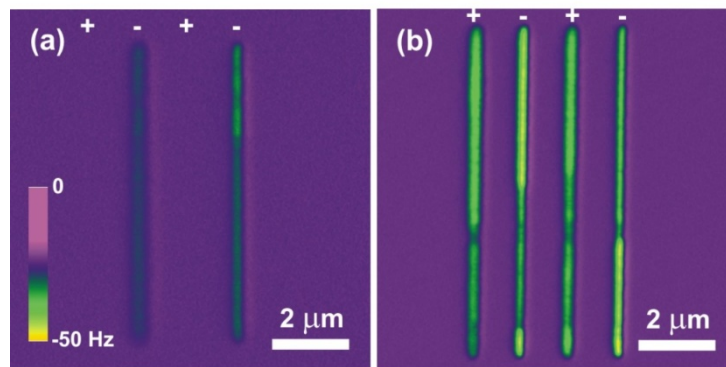


Figura II-10: Imagens de EFM de cargas positivas e negativas injetadas na amostra de SiO_2 a (a) 0 % RH (sem funcionalização) e funcionalizada com HMDS por (b) 300 s a umidade ambiente (50 %).

Tal funcionalização da superfície de SiO_2 com HMDS reduz o número de grupos silanol na superfície, mas a cobertura com o grupo trimetilsilil não é completa [21] e é proporcional ao tempo de imersão. Portanto, amostras com diferentes coberturas de HMDS foram preparadas. Essas amostras foram colocadas por diferentes períodos de imersão em HMDS (amostra A: 60 s, amostra B: 600 s e amostra C: 1200 s) e posteriormente, testes de injeção de carga foram realizados sobre elas. Na figura II-11 encontra-se os perfis de imagens de EFM de regiões onde foram injetadas cargas negativas (esquerda) e positivas (direita) na superfície das amostras A (linha verde), B (linha vermelha), e C (linha azul).

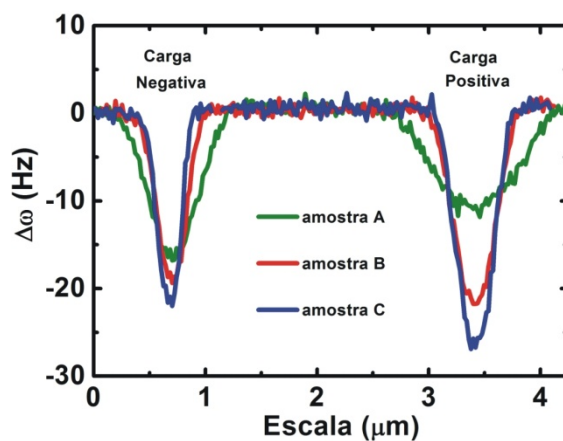


Figura II-11: Perfis de imagens de EFM de cargas negativas (esquerda, -20 V por 30 s) e positivas (direita, 20 V por 30 s) injetadas na amostra de SiO_2 depois de variados tempos de imersão em HMDS.

Observa-se que quanto maior a cobertura da superfície com HMDS os padrões de carga formados na superfície se tornam mais estreitos e mais intensos, ou seja, as cargas ficam mais

concentradas, aumentando a densidade superficial de carga e a eficiência do processo de escrita (padrões mais intensos e menores).

Para uma menor cobertura (amostra A), o padrão de carga positiva apresenta um maior diâmetro e uma menor intensidade quando comparado ao padrão de carga negativa. Quando a cobertura da superfície aumenta, a variação do sinal vertical das cargas positivas se torna maior do que das cargas negativas. Pode-se dizer, então, que há uma inversão na eficiência da injeção de cargas positivas e negativas. Esse comportamento está diretamente relacionado com a superfície da amostra e provavelmente com a sua hidrofobicidade (quanto maior a cobertura da amostra com o grupo trimetilsilil mais hidrofóbica é a superfície). Ou seja, para amostras hidrofílicas, o processo de injeção de cargas negativas é mais eficiente que o de cargas positivas, mas para amostras hidrofóbicas, a eficiência da injeção de cargas positivas é maior que a de cargas negativas.

Na tabela II-2 encontra-se a porcentagem de carga, q , que permanece nas regiões carregadas da amostra, que foram apresentadas na figura II-11, após 10 min. Também é apresentada nessa tabela a variação do raio da região carregada, ΔR , durante os primeiros 10 min de descarga. Diferentemente do PMMA, o raio das regiões carregadas na amostra de SiO_2 varia com o tempo, há dispersão lateral da carga na superfície da amostra.

Tabela II-2: Comportamento da descarga em amostras de SiO_2 imersas por diferentes tempos em HMDS.

Amostras	Carga Negativa		Carga Positiva	
	Q (%)	ΔR (nm)	Q (%)	ΔR (nm)
A	93	78	64	49
B	93	25	83	29
C	92	0	99	10

Grande parte das cargas negativas (em torno de 93 %) permanece na amostra, independente da cobertura da superfície com HMDS. Mas, ΔR diminui à medida que se aumenta a cobertura, chegando a ser nula para a amostra C (tabela II-2). Já para cargas positivas, a porcentagem de carga que permanece na amostra aumenta com o aumento cobertura da superfície das mesmas, ou seja, a dissipação das cargas diminui. Para a amostra

A, apenas 64 % da carga inicial observada permanece na amostra após 10 min. Mas, essa porcentagem é de 99 % para a amostra C. A variação do raio da região carregada positivamente também diminui com o aumento da cobertura da superfície, mas essa variação é menos expressiva que para cargas negativas (tabela II-2).

Observa-se que o aumento da hidrofobicidade da superfície, além de aumentar a eficiência da escrita (padrões mais intensos e menores, fig. II-11) também aumenta a eficiência da amostra para manter os padrões de carga (tabela II-2). Portanto, quanto mais hidrofóbica for a superfície de um dielétrico, mais apropriado o dielétrico é para ser utilizado para armazenar padrões de carga.

O processo de funcionalização pode reduzir o número de grupos de silanol presentes na superfície do óxido, mas o máximo de cobertura alcançada com o HMDS é de 95 % [19]. A variação do tempo de imersão da amostra de SiO₂ em HMDS pode, portanto, provocar variações na cobertura do SiO₂ pelo grupo trimetilsilil. Quanto maior o tempo de imersão em HMDS, maior a porcentagem da superfície da amostra coberta pelo grupo apolar.

A presença do grupo trimetilsilil diminui a condutividade da superfície, não somente pela redução dos grupos silanol, mas também pela diminuição do número de moléculas de água adsorvidas na superfície. Acredita-se que mesmo uma baixa cobertura de trimetilsilil na superfície, impede a formação das camadas de água sobre ela, podendo apenas permanecer algumas moléculas adsorvidas nas regiões onde ainda se encontram os grupos silanol (como esquematizado na fig. II-12). Aumentando o tempo de funcionalização, as regiões com terminação SiOH se tornam menores e conseqüentemente o número de moléculas de água adsorvidas nessa região também diminui, podendo até ser nulo (fig. II-12(c)).

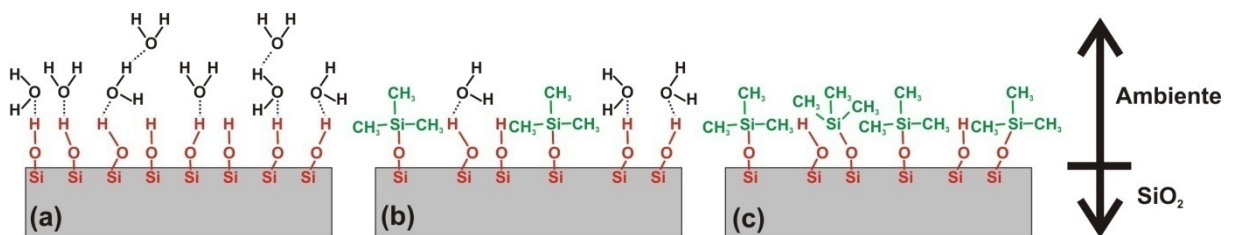


Figura II-12: Desenho esquemático da interface SiO₂-ar em umidade ambiente (a) antes de ser funcionalizada com HMDS; (b) depois de ser funcionalizada com HMDS por um curto período de tempo; (c) depois de ser funcionalizada com HMDS por um maior período de tempo.

As camadas de água que se formam sobre a superfície do óxido antes de sua funcionalização (fig. II-12(a)) provavelmente são as maiores responsáveis pela dissipação externa da carga negativa, pois a perda de carga é pequena mesmo para baixas coberturas de grupos apolares (trimetilsilil) e não varia quando essa cobertura aumenta (tabela II-2). Já a dispersão lateral deve ser provocada pelas moléculas de água que ainda podem estar adsorvidas nos grupos SiOH remanescentes (fig. II-12(b)). Como o grupo SiOH diminui com o aumento da cobertura, o número de moléculas de água adsorvidas também irá diminuir provocando uma menor dispersão lateral da carga negativa.

Já o processo de dissipação externa de cargas positivas pode ser devido principalmente a dois fatores: à presença das camadas de água condutoras que se formam sobre a superfície do óxido antes de ser funcionalizada e à presença dos grupos SiOH. Isso porque o processo de descarga é totalmente dependente da cobertura da superfície, quanto maior a cobertura (maior tempo de imersão), menor a dissipação da carga (tabela II-2). A dispersão lateral da carga positiva também diminui com o aumento do tempo de funcionalização, o que pode ser também um efeito dos sítios de SiOH e das moléculas de água adsorvidas nesses sítios. Por esse motivo a variação de ΔR com o tempo de funcionalização é menor para cargas positivas que para cargas negativas, pois mesmo não mais havendo moléculas de água adsorvidas na superfície, ainda podem haver sítios de SiOH que também serão os responsáveis pela dispersão lateral das cargas positivas.

Para entender melhor a dispersão das cargas positivas e negativas na amostra de SiO₂, o processo de descarga em uma amostra funcionalizada por 300 s em HMDS foi analisado por um maior período de tempo, tanto à umidade ambiente (50 % RH) como a 0 % RH. Cargas positivas e negativas foram injetadas no MD aplicando-se $V_i = 20$ e $V_i = -20$ V, respectivamente, por 30 s. Os resultados experimentais encontrados são apresentados na figura II-13. Os valores encontrados para as constantes de tempo se encontram na tabela II-3.

Existem dois regimes de descarga para as duas polaridades, como também observado para o PMMA. Sendo que o primeiro regime até ~10 min e o segundo de ~ 10 min a ~ 40 min, para ambas as polaridades.

A dissipação externa devido à presença de grupos de SiOH remanescentes (cargas positivas) ou por moléculas de água (cargas positivas e negativas) é dominante no primeiro

intervalo de tempo, pois é nesse intervalo em que há uma maior variação da constante de tempo quando se muda a umidade relativa do ar (tabela II-3).

A dissipação interna, além da difusão dos portadores de carga, devido ao pequeno espalhamento causado pelo seu próprio campo, pode ser devida à presença de cargas móveis, Q_m (seção II-3.2), no interior do óxido. Também pode ocorrer condução nos primeiros 40 nm do óxido, próximos à superfície, devido à possível presença de clusters de água que podem se formar nessa região [19]. Essa dissipação interna não será modificada com a funcionalização da superfície do óxido ou com a variação da umidade. Elas estão presentes no primeiro intervalo de tempo, mas são dominantes no segundo intervalo, pois as constantes de tempo desses intervalos variam muito pouco quando se varia a umidade relativa do ar (tabela II-3).

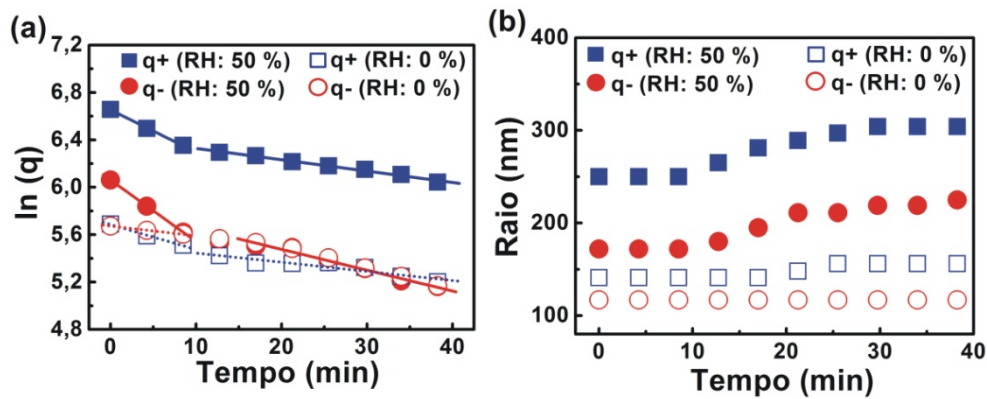


Figura II-13: Descarga em amostra de SiO₂ funcionalizadas por 5 min em HMDS de cargas positivas (20 V por 30 s, I-MCI) e negativas injetadas (-20 V por 30 s, I-MCI) e observadas a (a) 50 % e (b) 0 % de umidade relativa do ar; variação do raio da região carregada a (c) 50 % e (d) 0 % de umidade relativa do ar.

Tabela II-3: Constantes de tempo para o decaimento de cargas positivas e negativas a 50 % e 0 % RH sobre a superfície de SiO₂ funcionalizada com HMDS por 300 s.

RH	Carga Positiva		Carga Negativa	
	τ_1 (10 ³ s)	τ_2 (10 ³ s)	τ_1 (10 ³ s)	τ_2 (10 ³ s)
50 %	1,68 ± 0,05	6,3 ± 0,3	1,14 ± 0,01	3,4 ± 0,2
0 %	2,9 ± 0,1	7,7 ± 0,1	7,3 ± 0,2	3,4 ± 0,1

A 50 % RH, a descarga negativa é mais rápida que a descarga positiva durante todo o intervalo de tempo observado. Também há grande variação do raio da região carregada negativamente ao ar ambiente (fig. II-13(b)). Como a amostra foi imersa no HMDS por

apenas 300 s, provavelmente ainda existem grandes sítios de SiOH na superfície (fig. II-12). Isso pode ser confirmado quando se observa a descarga da região carregada negativamente a 0 % de umidade (fig. II-13, formas geométricas vazias). A 0 % RH não há variação do raio da região carregada (fig. II-13(b)), ou seja, não há dispersão lateral da carga e a primeira constante de descarga aumenta consideravelmente. Isso indica que o efeito da dispersão lateral é devido à presença de algumas moléculas de água ainda adsorvidas fisicamente nos grupos SiOH que permanecem na superfície após a funcionalização. Mas, quando a amostra é colocada a 0 % de umidade, o número de moléculas diminui consideravelmente.

A variação da umidade relativa do ar não exerce uma influência tão grande na dissipação de cargas positivas como a apresentada para as cargas negativas. Como proposto acima, os principais responsáveis pela descarga das regiões carregadas positivamente são os grupos SiOH ainda presentes na superfície do óxido após a funcionalização com HMDS. Esses grupos de silanol continuam na superfície, mesmo a 0 % de umidade relativa do ar. O resultado apresentado na figura II-13 sugere que, além do papel dos grupos SiOH na descarga, também há influência das moléculas de água que podem estar adsorvidas nesses grupos. A 0 % de umidade, essas moléculas não estão mais presentes na superfície, ou estão presentes em uma menor quantidade, por isso há um aumento nas constantes de tempo e uma diminuição da variação do raio da região carregada. Mas, como os sítios de SiOH ainda estão presentes na superfície do óxido a 0 % de umidade a variação da velocidade da descarga não é tão expressiva como a apresentada para cargas negativas.

II-6. Descarga Rápida

Uma possibilidade de descarga rápida é deixar a sonda aterrada em contato com a superfície carregada. Também se pode aplicar sobre a região carregada um pulso de tensão de sinal oposto ao da carga. Esse pulso deve ser rápido e com uma baixa tensão, pois se pode descarregar a região e carregá-la novamente com um sinal oposto. Observou-se que uma região previamente carregada com uma carga positiva, observada após 10 min, permanece com aproximadamente 35 % do seu sinal. Quando a sonda aterrada ficou em contato com a superfície por 90 s, após os 10 min o sinal que permaneceu na amostra foi de 19 % do sinal inicial. Quando a sonda ficou em contato com a região carregada aplicando uma tensão negativa por apenas um segundo, não permaneceu nenhum sinal de EFM. Mas, para tempos

de aplicação da tensão negativa superiores a 1 s começam novamente a aparecer variações na frequência de oscilação da sonda (fig. II-14). Essas variações são devido a cargas negativas que vão sendo injetadas na mesma região da amostra onde estava depositada previamente a carga positiva. O método mais efetivo é, portanto, aplicar rápidos pulsos com a sonda de AFM de tensões contrárias à da carga presente na amostra.

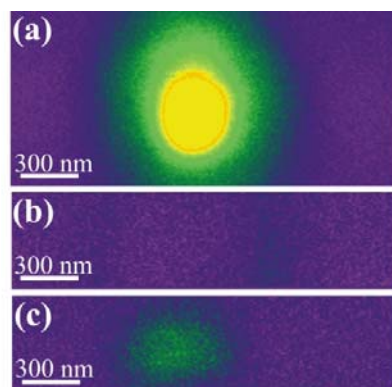


Figura II-14: Imagens de EFM (a) após a injeção de cargas positivas no filme de PMMA e após pulsos de -12 V por (b) 1 s e (c) 10 s sobre a região carregada; escala vertical: 10 Hz.

II-7. Artefatos

Algumas modificações são observadas nas imagens topográficas dos filmes dielétricos (fig. II-15(a)) quando certa quantidade de carga é injetada no filme pela sonda de AFM. Essas protuberâncias estão presentes sempre que uma grande diferença de potencial é aplicada entre a sonda e a amostra, e aparecem independentemente da polaridade da tensão aplicada. Elas também desaparecem rapidamente com o tempo, como pode ser observado na figura II-15(b).

Na figura II-15(a) também é possível observar o rápido desaparecimento dessas modificações comparando a primeira e a última protuberância. Em todas as regiões foram aplicadas a mesma diferença de potencial para a injeção de carga, mas observa-se que a primeira região onde a diferença de potencial foi aplicada tem uma menor modificação que a última, onde a diferença de potencial foi aplicada alguns segundos depois.

Recentemente, Lyuksyutov e colaboradores [22] reportaram uma litografia em polímeros utilizando o SPM que é baseada no aquecimento local de filmes poliméricos quando se aplica uma diferença de potencial entre a sonda de AFM e um substrato condutor. A diferença de potencial aplicada entre a sonda e o substrato produz um fluxo de corrente

através do filme polimérico o que provoca um aquecimento Joule local do polímero acima de sua temperatura de transição vítrea. A polarização e atração eletrostática do polímero derretido em direção a sonda em um forte campo elétrico não uniforme produzem estruturas em relevo semelhantes às encontradas neste trabalho. Contudo, essas estruturas são permanentes, desaparecendo somente quando o polímero é aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea, diferentemente do que foi encontrado neste trabalho, onde as estruturas formadas desaparecem em poucos minutos em temperatura ambiente.

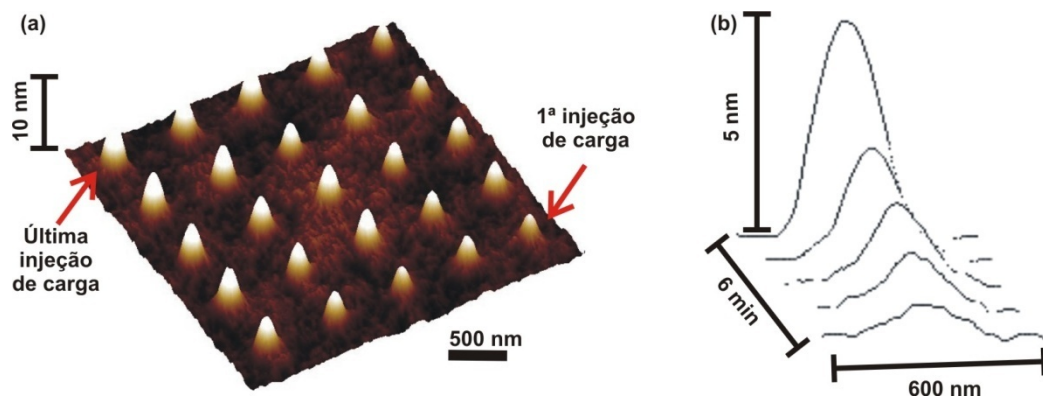


Figura II-15: (a) Imagem de AFM-Cl da superfície do filme de PMMA-MAA/Si, após a aplicação de uma diferença de potencial de 22 V em cada ponto da rede; (b) Variação do perfil de uma região sobre o filme de PMMA-MAA onde uma diferença de potencial foi aplicada previamente.

Acredita-se que as regiões mais altas na imagem de AFM não sejam modificações e sim artefatos causados por interações eletrostáticas entre a sonda de AFM e a região do polímero previamente carregada, o que já foi observado por Stern e colaboradores [2] utilizando AFM no Modo Contato. Ou seja, na realidade a rede de postes que é revelada na imagem da figura II-15(a) não está presente na superfície da amostra do polímero.

Quando nenhuma tensão é aplicada localmente sobre a superfície da amostra, ou seja, nenhuma carga é injetada na superfície, a amplitude de oscilação da sonda irá variar somente devido ao gradiente de força causado por interações de van der Waals. Contudo, com uma região carregada sobre a superfície, o gradiente de força irá aumentar quando a sonda passar sobre esta região devido a interações atrativas entre a superfície carregada e a carga induzida na sonda. O aumento do gradiente de força causará variação na amplitude de oscilação da sonda, provocando uma retração na amostra para manter a amplitude constante. Aparecerá, portanto, na imagem topográfica uma protuberância sobre a região carregada. Como a altura

dos picos diminui com o tempo, a carga provavelmente está se redistribuindo sobre a superfície e a força atrativa devido à carga presente na amostra irá diminuir rapidamente.

Tensões aplicadas no substrato durante a imagem de AFM (tensões de monitoração V_m) poderão modificar ou reverter este contraste o que foi observado por Stern e colaboradores [2] ao analisar imagens de AFM-C de superfícies localmente carregadas. No modo AFM-CI, que foi o utilizado neste trabalho, pode-se observar que diferentes tensões V_m aplicadas no substrato provocarão diferentes deslocamentos da frequência de ressonância da alavanca e conseqüentemente variações na amplitude de oscilação da sonda. Isso porque essas variações ocorrerão não somente devido ao gradiente de força provocado pelas interações de van der Waals, mas também devido às forças causadas pelos campos provocados por V_m e pela distribuição de carga na superfície. A figura II-16(a) mostra o perfil de uma imagem de AFM-CI de uma região carregada positivamente pela sonda de AFM. Nessa imagem nenhuma tensão V_m foi aplicada no substrato. Para regiões longe da região carregada, a variação da amplitude de oscilação da sonda é devida somente à força de van der Waals. Quando a sonda cruza a região carregada positivamente, uma carga negativa é induzida na sonda, o que provocará um aumento na força de atração entre a sonda e a amostra devido à atração eletrostática entre elas. Uma maior força provocará uma diminuição da amplitude de oscilação da sonda e o scanner irá se retrair para manter a amplitude constante. Isto resultará em um pico na imagem topográfica, como o mostrado na figura II-16(a). Quando uma tensão positiva é aplicada na amostra ($V_m = +10$ V) uma maior carga negativa será induzida na sonda e quando esta passar pela região previamente carregada, o sinal de atração será maior, provocando um maior artefato na imagem de AFM (fig. II-16(b)). Mas, aplicando uma tensão negativa ($V_m = -10$ V) na amostra a forma do perfil será alterada. Quando uma tensão V_m , suficientemente alta negativamente, é aplicada o contraste sobre a região carregada será completamente reverso. Neste caso, a carga induzida na sonda é positiva quando ela passa longe da região carregada. Quando a sonda passar pela região previamente carregada, sua interação com as cargas da superfície será repulsiva, reduzindo a interação atrativa entre a ponta e a amostra e provocando um aumento na amplitude de oscilação. O scanner irá se expandir para manter a amplitude constante produzindo uma cavidade na imagem topográfica (fig. II-16(c)).

Existe um valor mínimo de tensão, abaixo do qual nenhum artefato é observado nas imagens de AFM. Esse valor mínimo de tensão depende da espessura do filme, da sonda

utilizada e do sinal da carga injetada. Na figura II-17 foram aplicadas diferenças de potencial de 16, 18, 20 e 22 V, respectivamente. Observa-se que quanto maior a tensão aplicada, maiores são os artefatos observados na imagem de AFM. Vale ressaltar que com uma tensão menor que 16 V nenhuma artefato foi observado na imagem topográfica.

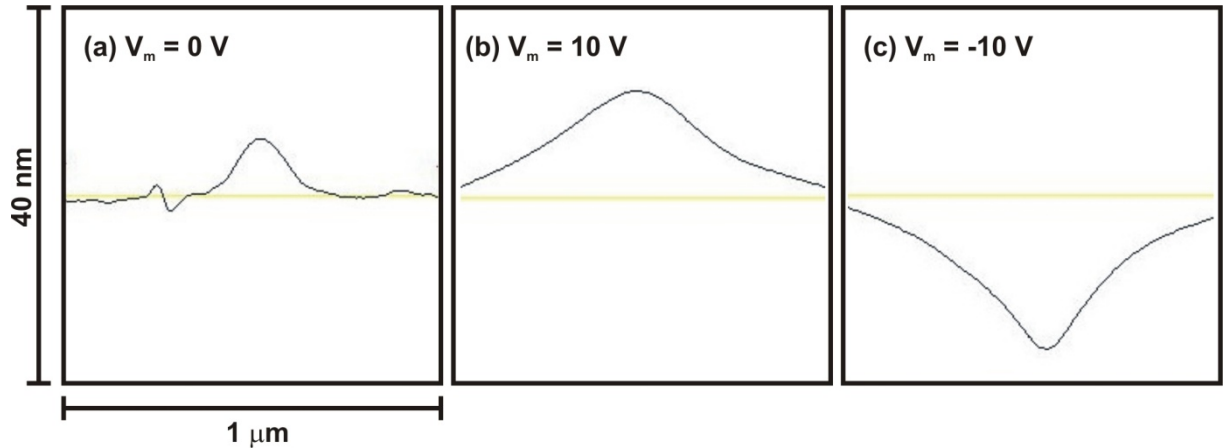


Figura II-16: Perfil de uma região carregada positivamente, com (a) $V_m = 0$ V; (b) $V_m = +10$ V; (c) $V_m = -10$ V.

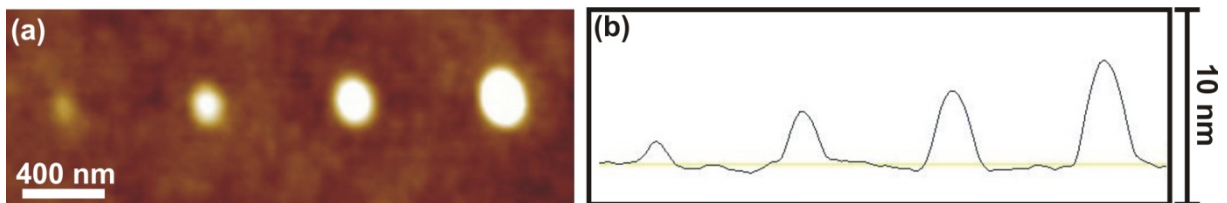


Figura II-17: (a) Imagem de AFM-CI da superfície da amostra de PMMA após a aplicação de diferenças de potencial de 16, 18, 20 e 22 V da esquerda para a direita, respectivamente; (b) perfil da imagem apresentada em (a).

II-8. Conclusões do Capítulo II

A possibilidade da utilização de técnicas de SPM para injetar cargas (via sonda de AFM) de diferentes polaridades em dielétricos e “visualizar” essas cargas (via EFM) na superfície da amostra foi descrita e discutida. Foram demonstradas, portanto, as possibilidades de “escrita” e “leitura” de padrões de carga em superfícies isolantes através de técnicas de SPM.

Dentro das possibilidades de escrita, observou-se que a injeção de carga pode ser feita tanto pelos modos Contato (MC) e Dinâmico (MD), apresentando vantagens e desvantagens cada um dos modos. A intensidade dos padrões de carga é proporcional à tensão de injeção, V_i , (MC e MD), ao módulo da força sonda-amostra (MC, utilizando sondas convencionais) e ao tempo de aplicação da tensão (MD).

As descargas dos padrões positivos e negativos, para ambos os materiais estudados (PMMA e SiO_2), são exponenciais apresentando dois períodos, com tempos distintos de descarga. Uma forma de aumentar o tempo de armazenamento de cargas (descarga mais lenta), para ambos os materiais, é manter as amostras em ambiente com baixa umidade relativa do ar. A diminuição da umidade relativa do ar faz com que a descarga dos padrões seja bem mais lenta. As cargas também ficam mais concentradas (para ambos os materiais) quando a injeção é realizada a $\text{RH} = 0\%$, favorecendo a escrita de menores padrões de carga.

O filme de SiO_2 é uma opção ruim para armazenar dados, como sugerem alguns trabalhos prévios [21,23,24], devido à sua forte condução lateral na superfície. Mas, como foi mostrado neste trabalho, essa situação pode ser revertida quando a superfície é funcionalizada com HMDS. Para a amostra de SiO_2 , portanto, o tempo de armazenamento dos dados também aumenta à medida que uma maior cobertura da superfície com o grupo trimetilsilil do HMDS é alcançada. Os padrões de carga também se tornam menores quando se aumenta a cobertura da superfície do SiO_2 com este grupo apolar.

Para o PMMA, à umidade ambiente, a eficiência do processo de injeção de carga é maior para cargas positivas, pois padrões menores e mais intensos são alcançados para essa polaridade quando uma diferença de potencial de mesmo módulo, mas, polaridade diferente é aplicada na superfície da amostra. Já para o SiO_2 a eficiência é maior para cargas negativas quando a amostra tem uma pequena cobertura com o grupo apolar (trimetilsilil) do HMDS. Mas, quando uma maior região da superfície do óxido é coberta pelo grupo apolar, essa eficiência se torna maior para cargas positivas. Esse resultado sugere que a eficiência pode estar diretamente relacionada ao caráter hidrofóbico/hidrofílico da superfície. Superfícies mais hidrofílicas armazenam com mais facilidade cargas negativas e superfícies hidrofóbicas armazenam melhor cargas positivas. Esse resultado também pode ser útil nos estudos relacionados à deposição controlada de nanomateriais (primeira linha de pesquisa apresentada na introdução). Dependendo do material que se deseja depositar, os padrões de carga devem

ser positivos ou negativos. É possível escolher o substrato que tenha a hidrofobicidade apropriada, tornando o processo de deposição mais eficiente.

A descarga de uma região pode ser acelerada de duas formas: deixando a sonda de AFM aterrada em contato com a região carregada ou aplicando pulsos com a sonda de tensões contrárias à da carga da amostra. O método mais efetivo é o segundo, sendo que os pulsos devem ser rápidos para que uma nova carga não seja depositada na região.

Apesar de sua longa história, a natureza das cargas (elétrons ou íons) geradas por eletrificação de contato sobre dielétricos ainda é motivo de vários estudos [25-33]. Alguns trabalhos consideram o mecanismo de injeção de elétrons nos materiais dielétricos [25-28], enquanto outros favorecem a transferência de íons [29-32]. Mais recentemente, Liu e Bard identificaram, através de experimentos eletroquímicos, que as cargas geradas por eletrificação de contato são elétrons e não íons [33]. Neste trabalho, a injeção de carga é menor a 0 % de umidade relativa do ar, indicando uma menor eficiência da injeção nessas condições. Se as cargas positivas e negativas fossem íons H^+ e OH^- , respectivamente, originados de moléculas de água da superfície, a eficiência na injeção de carga a 0 % RH poderia ser bem pequena (ou até mesmo nula). Contudo, a diferença entre a quantidade de carga injetada à umidade ambiente e à 0 % RH neste trabalho não é tão significativa, não sendo um resultado suficiente para se assegurar a natureza das cargas presente na superfície dos dielétricos após o processo de injeção.

Como proposto, uma rotina completa para a proposta de um dispositivo de dados foi apresentada, mostrando meios simples e efetivos para escrever (injetar carga por AFM), ler (através de imagens de EFM), armazenar (manipulando parâmetros como umidade relativa do ar e caráter hidrofóbico/hidrofílico da superfície) e apagar (aplicando pulsos de tensão contrária sobre a superfície carregada) a informação.

II-9. Referências do Capítulo II

- [1] H. Hieda, K. Tanaka, N. Gemma, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (2), 1996.
- [2] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2717, 1988.
- [3] C. Schonenberger, *Physical Review B* **45**, 3861, 1992.

- [4] N. Naujoks, A. Stemmer, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* **249**, 69, 2004.
- [5] L. Ressler, V. Le Nader, *Nanotechnology* **19**, 135301, 2008.
- [6] L. Seemann, A. Stemmer, N. Naujoks, *Nano Letters A-F*, 2007
- [7] P. Mesquida, E. M. Blanco, R. A. McKendry, *Langmuir* **22**, 9089, 2006.
- [8] P. Mesquida, *Charge Writing with an Atomic Force Microscope Tip and Electrostatic Attachment of Colloid Particles to the Charge Patterns* (Tese de Doutorado), Zurich, 2002.
- [9] E. T. Enikov, A. Palaria, *Nanotechnology* **15**, 1211, 2004.
- [10] Y. Sugawara, Y. Fukano, T. Uchihashi, T. Okusako, S. Morita, Y. Yamanishi, T. Oasa, T. Okada, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1627, 1994.
- [11] S. Morita, Y. Sugawara, *Thin Solid Films* **393**, 310, 2001.
- [12] C. Schönenberger, S. F. Alvarado, *Physical Review Letters*, **65**, 25, 1990.
- [13] T. Mélin, D. Deresmes, D. Stiévenard, *Applied Physics Letters* **81**, 5054, 2002.
- [14] S. Barbet, T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes, D. Stiévenard, *Physical Review B* **73**, 045318, 2006.
- [15] M. Zdrojek, T. Melin, C. Boyaval et al, *Applied Physics Letters* **86** (21) Art. N° 213114, 2005.
- [16] M. Zdrojek, T. Melin, H. Diesinger et al, *Journal of Applied Physics* 100 (11) N° 114326, 2006.
- [17] N. S. Tambe, B. Bhushan, *Ultramicroscopy* **105**, 238, 2005.
- [18] G. M. Sessler, *Electretos*, (Springer topics in applied physics Vol.33), Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [19] S. Wolf, *Silicon Processing for the VLSI Era*, Vol. 3 – The Submicron MOSFET, Lattice Press, USA, 1995.
- [20] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, H. Dai, *Nano Letters*, **3** (2) 2003.
- [21] W. Olthuis, P. Bergveld, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **27** (4), 1992.

- [22] – S. F. Lyuksyutov, P. B. Paramonov, S. Juhl, R. A. Vaia, *Applied Physics Letters*, **83** (21), 2003.
- [23]. J. A. Voorthuyzen, W. Olthuis, P. Bergveld, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **24**, 255, 1989.
- [24] R. F. Gouveia, C. A. R. Costa, F. Galembeck, *J. Phys. Chem.* **109**, 4631, 2005.
- [25] D. K. Davies, *Static Electrification*, Inst. Phys. Conf. Ser., Adlard & Son, Dorking, Vol. 4, p.29, 1967.
- [26] D. K. Davies, *Br. J. Appl. Phys* **2**, 1533, 1969.
- [27] C. B. Duke and T. J. Fabish, *J. Appl. Phys.* **49**, 315, 1978.
- [28] J. Lowell, A. C. Rose-Innes, *Adv. Phys.* **29**, 947, 1980.
- [29] W. R. Harper, *Static Electrification*, Inst. Phys. Conf. Ser., Adlard & Son, Dorking, Vol. 4, 1967.
- [30] A. F. Diaz, D. Fenzel-Alexander, *Langmuir* **9**, 1009, 1993.
- [31] A. F. Diaz, D. Fenzel-Alexander, D. Wollmann, J. A. Barker, *Langmuir* **8**, 2698, 1992.
- [32] L. S. McCarty, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2188, 2008.
- [33] C. Liu, A. J. Bard, *Nature Materials* **7**, 505, 2008.

Capítulo III

Quantificação da Carga Injetada

Neste capítulo serão apresentados alguns modelos teóricos na tentativa de quantificar a carga injetada em filmes dielétricos por técnicas de SPM.

III-1. Modelo I

A carga injetada no dielétrico é considerada como um pequeno disco de raio R com uma distribuição de carga σ homogênea. A sonda pode ser considerada como uma carga pontual, q_s , a uma distância Z do disco carregado. A força entre o disco e a sonda será dada por [1]:

$$F = \frac{q_s \sigma}{2\epsilon_0} \left(1 - \frac{z}{(R^2 + z^2)^{1/2}} \right) \quad (\text{III.1})$$

Como a variação da frequência de oscilação da sonda é proporcional à derivada da força (eq. I.1) tem-se que [2]:

$$\Delta\omega_0 = -\frac{\omega_r}{2k} F' = \frac{\omega_r q_s \sigma}{2k 2\epsilon_0} \frac{R^2}{(R^2 + z^2)^{3/2}} \quad (\text{III.2})$$

Sendo $\sigma = \frac{q}{\pi R^2}$, pode-se escrever:

$$\Delta\omega_0 = \frac{\omega_r q_s q}{2k 2\pi\epsilon_0} \frac{1}{(R^2 + z^2)^{3/2}} \quad (\text{III.3})$$

Na ausência de tensões aplicadas entre a sonda e o substrato, a carga na sonda será somente a carga induzida pelo disco carregado, a qual pode ser aproximada por $-q$. Substituindo q_s por $-q$ na equação:

$$\Delta\omega_0 = -\frac{\omega_r q^2}{2k 2\pi\epsilon_0} \frac{1}{(R^2 + z^2)^{3/2}} \quad (\text{III.4})$$

Partindo da equação III.4 pode ser encontrado o valor da quantidade de carga presente no dielétrico:

$$q = \left[\frac{-4\pi\epsilon_0 k}{\omega_r} (R^2 + z^2)^{3/2} \Delta\omega_0 \right]^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

Como todos os parâmetros na equação acima são conhecidos, pode-se estimar o valor da carga presente no dielétrico através dessa equação.

Como exemplo, pode-se estimar a quantidade de carga positiva injetada em uma amostra de PMMA de aproximadamente 230 nm de espessura, onde a variação da frequência de oscilação da sonda na região carregada é de $\Delta\omega_0 = 11,026$ Hz. O raio da região carregada é $R = 195$ nm. A sonda utilizada no experimento tem frequência de oscilação $\omega_r = 1,62 \times 10^5$ Hz e constante elástica $k = 14,7$ N/m. A distância sonda amostra durante a imagem de EFM foi mantida a uma distância média de $z = 50$ nm. Utilizando a equação III.5 e os dados experimentais citados acima, calcula-se a quantidade de carga presente na superfície do PMMA. O valor encontrado é $q = 3,01 \times 10^{-17}$ C, valor equivalente a aproximadamente 188 buracos.

Para calcular a densidade de carga na amostra, divide-se a quantidade de carga pela área da região carregada que é $1,20 \times 10^5$ nm². A densidade de carga presente na amostra é, portanto igual a $1,57 \times 10^{-3}$ buracos/nm².

Esse modelo aproxima a sonda por uma carga pontual, a uma distância z de um disco carregado. Essa é uma boa aproximação apenas quando a distância z é muito maior que o raio da sonda. Embora no presente trabalho essa distância z não seja consideravelmente maior que o raio da sonda, os valores da densidade de carga encontrados por esse modelo estão na mesma ordem de grandeza de densidades encontradas por outros trabalhos. J. E. Stern e colaboradores [3] encontraram uma densidade de carga no PMMA, injetada pela sonda de AFM, de $1,3 \times 10^{-3}$ EC/nm², onde EC é a carga elementar, podendo ser elétrons ou buracos. Para P. Mesquida [4] a densidade de carga injetada em outro material dielétrico, PTFE (*Polytetrafluoroethylene*), foi de $5,1 \times 10^{-3}$ EC/nm². O limite máximo de cargas que podem ser armazenadas em um dielétrico é dado por uma densidade de carga máxima acima da qual ocorre a quebra da rigidez dielétrica. Para alguns materiais eletretos, o valor dessa densidade de carga máxima é da ordem de $2,5 \times 10^{-2}$ EC/nm² [5], valor muito maior que o encontrado neste trabalho. Portanto, os valores encontrados estão razoavelmente dentro dos limites teóricos.

III-2. Modelo II

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre a sonda e a amostra durante a imagem de EFM, o termo da força devido à capacitância do sistema deve ser somado à equação III.1:

$$F = \frac{q_s \sigma}{2\epsilon_0} \left(1 - \frac{z}{(R^2 + z^2)^{1/2}} \right) - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V_m^2 \quad (\text{III.6})$$

Neste caso, a carga na sonda, q_s , será a soma da carga induzida pela sonda mais um termo devido à capacitância do sistema:

$$q_s = -q + CV_m \quad (\text{III.7})$$

Substituindo o valor de q_s e de σ na equação III.6 e derivando a força com relação a Z , tem-se que:

$$\Delta\omega_V = -\frac{\omega_r}{4\pi\epsilon_0 k} \frac{1}{(R^2 + z^2)^{3/2}} \left\{ q^2 + qV_m \left[\frac{1}{R^2} \frac{dC}{dz} (R^2 + z^2)^{3/2} \left(1 - \frac{z}{(R^2 + z^2)^{1/2}} \right) - C \right] \right\} + \frac{\omega_r}{2k} \frac{d^2C}{dz^2} V_m^2 \quad (\text{III.8})$$

Onde $\Delta\omega_V$ é a variação da frequência de oscilação da sonda quando uma tensão V_m é aplicada entre a sonda e o substrato durante a imagem de EFM. O termo contendo a derivada segunda da capacitância será responsável por um deslocamento vertical em toda a imagem de EFM, não modificando o valor absoluto da variação da frequência de oscilação da sonda na região carregada. Pode-se verificar na equação III.8 que este termo independe de q . Portanto, na região carregada, $\Delta\omega_V$, irá depender somente dos dois primeiros termos da equação III.8, onde q está presente:

$$\Delta\omega_V = -\frac{\omega_r}{4\pi\epsilon_0 k} \frac{1}{(R^2 + z^2)^{3/2}} (q^2 + AqV_m) \quad (\text{III.9})$$

em que a constante A é:

$$A = \frac{1}{R^2} \frac{dC}{dz} (R^2 + z^2)^{3/2} \left(1 - \frac{z}{(R^2 + z^2)^{1/2}} \right) - C \quad (\text{III.10})$$

Existe uma diferença de potencial V_m entre a sonda e amostra para a qual a derivada da força entre a região carregada e a sonda é nula. Quando a derivada da força for nula, o sinal de EFM também será nulo, pois $\Delta\omega$ é proporcional a dF/dz (eq. I.1). De acordo com a equação III.9, o valor de $\Delta\omega$ será nulo quando o termo $q = 0$, ou seja, quando não houver nenhuma carga injetada na amostra, ou quando o termo entre parênteses na equação III.9 for nulo, ou seja:

$$q^2 + AqV_m = 0 \Rightarrow q = -AV_m \quad (\text{III.11})$$

Portanto, de acordo com a equação acima, existe um valor de V_m , o qual aplicado entre a sonda e a amostra durante a imagem de EFM, anula o sinal produzido pela carga presente na amostra. Esse valor de V_m pode ser encontrado experimentalmente, para cada quantidade de carga injetada. Utilizando então a equação III.11, o valor da carga presente na amostra pode ser estimado.

A constante A depende de fatores experimentais, tais como o raio da região carregada, R , a distância sonda-amostra, z , e da capacitância do sistema, C . Portanto, para estimar a quantidade de carga através da equação III.11 é necessário modelar primeiramente a capacitância do sistema. Abaixo serão apresentados dois modelos possíveis para a capacitância do sistema em questão.

III-2.1. Capacitor: Placas Paralelas

O sistema sonda-filme-substrato pode ser tratado como um capacitor de placas paralelas. As duas placas do capacitor são a sonda e o substrato de Si, separados por uma distância $d = z + t$, onde z é a lacuna de ar entre a sonda e superfície da amostra e t é a espessura do filme dielétrico. A sonda é considerada como um disco circular de raio r . Os dielétricos presentes entre as placas são o ar e o filme de PMMA ou SiO₂. Considerando o sistema como um capacitor preenchido por dois meios dielétricos diferentes (ar e filme dielétrico), a capacitância total do sistema e sua derivada serão:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \pi r^2}{z + t/\varepsilon} \quad ; \quad \frac{dC}{dz} = -\frac{\varepsilon_0 \pi r^2}{\left(z + t/\varepsilon\right)^2} \quad (\text{III.12})$$

em que ε é a constante dielétrica do filme polimérico ou do SiO₂.

Calculando o valor da capacitância e da sua derivada através das equações III.12, pode-se encontrar o valor da constante A dada pela equação III-10 e então substituir o seu valor em III.11 para encontrar o valor da carga total presente na amostra.

Serão utilizados aqui os mesmos dados do exemplo dado para o cálculo da carga com o Modelo I. Considerando $r = 50$ nm; $z = 50$ nm, $t = 230$ nm e $\varepsilon = 3$, o valor da capacitância e sua derivada serão: $C = 5,49 \times 10^{-19}$ C/V e $dC/dz = -4,33 \times 10^{-12}$ C/Vm.

Com os valores dados calcula-se A e posteriormente substitui o seu valor na equação III.11. Tem-se então que:

$$q = 1,25 \times 10^{-18} V_m \quad (\text{III.13})$$

Para essa determinada quantidade de carga o valor de V_m que anula o sinal de EFM é 1,4 V. Então, tem-se que a quantidade de carga total na amostra é $q = 1,75 \times 10^{-18}$ C, o que daria aproximadamente 11 buracos e uma densidade de carga de $0,09 \times 10^{-3}$ buracos/nm².

O valor encontrado para a densidade de carga nesse Modelo II, utilizando a aproximação do sistema como um capacitor de placas paralelas é bem menor que o valor encontrado para a densidade de cargas no Modelo I ($1,57 \times 10^{-3}$ buracos/nm²). Embora a aproximação do sistema por um capacitor de placas paralelas já tenha sido usada na literatura [6], ela só será uma boa aproximação quando o diâmetro da sonda for bem maior que distância entre as duas placas do capacitor, d , o que não é o caso do presente trabalho, onde a distância d é muito maior que o diâmetro da sonda utilizada no experimento.

III-2.2. Capacitor: Plano-Esfera

Outra aproximação é considerar o sistema sonda-filme-substrato como um capacitor formado por um plano (substrato) e uma esfera (sonda). Neste caso, a capacitância e sua derivada serão, respectivamente:

$$C = 2\pi\epsilon_0 r \left(\frac{z}{2z+r} + \frac{t}{\epsilon(2t+r)} \right)^{-1} ; \frac{dC}{dz} = -2\pi\epsilon_0 r^2 \left(z + \frac{t(2z+r)}{\epsilon(2t+r)} \right)^{-2} \quad (\text{III.14})$$

Para os mesmos dados do experimento dado acima, tem-se que $C = 5,751 \times 10^{-18} \text{ C/V}$ e $dC/dz = -2,642 \times 10^{-11} \text{ C/V}$. O valor da carga total na amostra será dado por:

$$q = 1,00 \times 10^{-17} V_m \quad (\text{III.15})$$

Como $V_m = 1,4 \text{ V}$, o valor da carga será $q = 1,40 \times 10^{-17} \text{ C}$, valor equivalente a 87 buracos e a uma densidade de carga de $0,73 \times 10^{-3} \text{ buracos/nm}^2$.

A aproximação por um capacitor plano-esfera está mais próxima da realidade do sistema sonda-filme-substrato que a aproximação do capacitor de placas paralelas. Além disso, o valor encontrado para a densidade de carga se aproxima mais do valor encontrado no Modelo I ($1,57 \times 10^{-3} \text{ buracos/nm}^2$) e dos valores encontrados na literatura [3,4].

III-3. Conclusões do Capítulo III

Modelos alternativos para o cálculo da quantidade de carga injetada nos filmes dielétricos através da sonda de AFM foram apresentados. A metodologia utilizada no Modelo II é um método alternativo e inédito, que pode ser utilizado em muitos casos. Mas, neste trabalho, todos os valores encontrados para as quantidades de carga apresentados no capítulo II foram calculados pelo Modelo I. Isso porque, como foram calculadas as variações da quantidade de carga com o tempo, seria necessário, através do Modelo II, encontrar o valor da tensão que anula o sinal de EFM, para a imagem obtida em cada minuto. Já no Modelo I, o cálculo é feito diretamente da imagem de EFM obtida.

No Modelo II, a aproximação mais realista para a capacitância do sistema é a de um capacitor plano-esfera. O valor encontrado para a densidade de carga através dessa aproximação é mais próximo do valor encontrado através do Modelo I que a densidade de carga calculada no Modelo II pela aproximação do capacitor por placas paralelas.

III-4. Referências do Capítulo III

- [1] I. Sokolov, D. S. Smith, G. S. Henderson, Y. A. Gorby, F. G. Ferris, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 341, 2001.
- [2] D. A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [3] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2717, 1988.
- [4] P. Mesquida, *Charge Writing with an Atomic Force Microscope Tip and Electrostatic Attachment of Colloid Particles to the Charge Patterns* (Tese de Doutorado), Zurich, 2002.
- [5] G. M. Sessler, *Electretos*, (Springer topics in applied physics Vol.33), Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [6] C. Staii, A. T. Johnson Jr., *Nano Letters*, **4** (5), 2004.

Capítulo IV

Mantendo o Sinal de EFM

Neste capítulo serão demonstrados os melhores setups experimentais para se realizar as medidas de Microscopia de Força Elétrica para a detecção de sinais das cargas presentes no dielétrico. Observa-se que, com determinadas tensões aplicadas na sonda ou no substrato durante a imagem de EFM, o sinal das cargas pode ser detectado por um maior período de tempo. Modelos teóricos serão utilizados para fundamentar as idéias apresentadas.

IV-1. Introdução

Dentro do objetivo proposto no capítulo II de se apresentar uma rotina completa para a construção de dispositivos de memória, a técnica de EFM [1,2] foi peça fundamental para detectar (“ler”) os padrões de carga injetada por AFM na superfície dos filmes dielétricos. Devido à importância dessa técnica no trabalho utilizado, todas as suas possibilidades foram exploradas com o objetivo de melhor utilizá-la para a detecção das cargas. A idéia inicial foi tentar modificar o tempo de armazenamento dos padrões de carga aplicando diferentes tensões (V_{EFM}) no substrato durante a imagem de EFM. Quando tensões V_{EFM} aplicadas no substrato fossem de polaridade oposta à da carga injetada previamente na superfície a atração entre essas cargas faria com que as cargas da superfície penetrassem um pouco mais para o interior do dielétrico, diminuindo a descarga externa e aumentando, portanto, o tempo de armazenamento dos padrões (fig. IV-1(b)). Seguindo esse raciocínio, quando a polaridade da tensão V_{EFM} fosse invertida, ou seja, uma tensão de mesmo sinal fosse aplicada no substrato, a carga local do dielétrico seria repelida ainda mais para a superfície e a descarga externa seria acelerada, apagando mais rapidamente os padrões (fig. IV-1(c)). Dessa forma, novas formas de aumentar o tempo de armazenamento das cargas e/ou acelerar seus processos de dissipação seriam propostas.

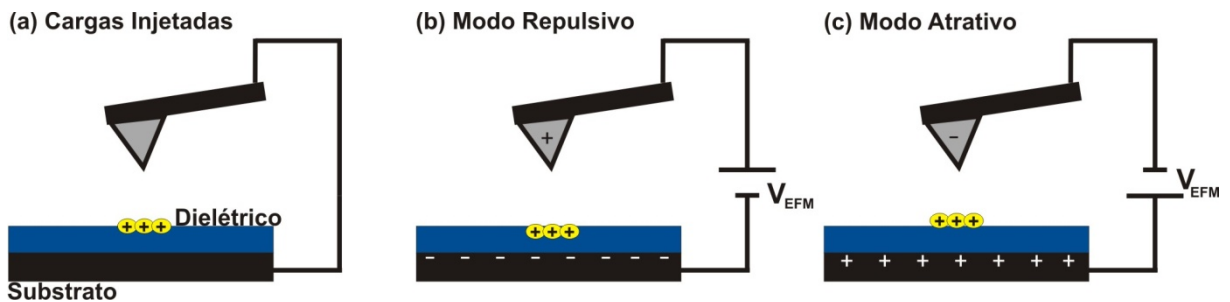


Figura IV-1: Desenho esquemático do processo proposto de monitoramento das cargas por EFM: (a) cargas inicialmente injetadas pela sonda de AFM; (b) tensão aplicada no substrato durante a imagem de EFM oposta à das cargas da superfície (Modo Repulsivo), aumentando o tempo de armazenamento das cargas; (c) tensão aplicada no substrato de mesmo sinal das cargas da superfície (Modo Atrativo), diminuindo o tempo de armazenamento das cargas.

S. Morita e Y. Sugawara [3] já haviam observado diferenças nas descargas quando tensões de diferentes polaridades eram aplicadas na sonda. Eles sugeriram que quando a imagem de EFM de uma região carregada fosse realizada no modo de força atrativa (a sonda está carregada com uma tensão de polaridade inversa à da carga presente no dielétrico), determinado estágio do processo de difusão das cargas na superfície seria acelerado. Por outro lado, quando a imagem de EFM fosse realizada no modo de força repulsiva (a sonda está carregada com uma tensão de mesma polaridade à da carga presente no dielétrico), haveria um distúrbio no processo de difusão das cargas, tornando-o mais lento.

Para uma melhor apresentação dos resultados, será utilizada a mesma definição de modos de EFM de força atrativa e repulsiva utilizada por S. Morita e Y. Sugawara [3]. Se cargas positivas estão presentes na amostra, o regime será repulsivo se for aplicada uma tensão negativa no substrato. A tensão negativa aplicada no substrato induzirá uma carga positiva na sonda e quando esta passar sobre a região carregada positivamente da amostra, a força eletrostática entre elas será de repulsão (fig. IV-1(b)). Da mesma forma, o regime atrativo ocorrerá para cargas positivas aplicadas no substrato (fig. IV-1(c)). De uma forma geral, pode-se dizer que o efeito de uma tensão aplicada no substrato é aproximadamente o mesmo efeito se uma tensão de sinal oposto for aplicada na sonda.

IV-2. Materiais e Métodos Experimentais

Os experimentos foram realizados em um equipamento de SPM da Veeco (*Instruments Nanoscope IV MultiMode*).

As amostras utilizadas foram de PMMA-MAA (*poly(methyl methacrylate-co-metacrylic acid)*)/Al/Si. O filme de PMMA-MAA foi depositado por *spin coating*. O solvente utilizado foi o clorofórmio e a espessura do filme foi de aproximadamente 53 nm. A espessura do filme de Alumínio foi de 300 nm. O substrato foi de Si dopado.

Os experimentos foram realizados em temperatura e umidade ambiente (~50% de umidade relativa do ar).

As cargas foram inicialmente injetadas por uma sonda metálica de AFM na superfície do filme polimérico (como descrito no capítulo II) e sua descarga foi monitorada por EFM.

Em seguida, uma mesma quantidade de carga foi novamente injetada sobre a mesma amostra e uma determinada tensão constante (V_{EFM}) foi aplicada no substrato durante o tempo em que a descarga foi monitorada por EFM. O mesmo experimento foi repetido várias vezes com diferentes tensões aplicadas no substrato durante o monitoramento da descarga.

Um programa em linguagem FORTRAN [4] foi escrito com o objetivo de estimar qual seria a descarga para diferentes tensões de monitoração V_{EFM} aplicadas na sonda (para mais detalhes ver anexo I).

IV-3. Resultados Experimentais

Uma determinada quantidade de carga positiva ($V = 22 \text{ V}$) foi injetada na superfície do filme de PMMA-MAA e observou-se a sua descarga. Em seguida, aproximadamente a mesma quantidade de carga positiva foi injetada em duas regiões diferentes ($V = 22 \text{ V}$) e observou-se a descarga com tensões positivas ($V_{EFM} = 5 \text{ V}$, modo atrativo) e negativas ($V_{EFM} = -5 \text{ V}$, modo repulsivo) aplicadas no substrato. Os resultados encontrados estão na figura IV-2. No eixo das ordenadas têm-se a razão entre o sinal de EFM medido no tempo t , I_s , e o sinal de EFM em $t = 0$, I_0 , ou seja, a porcentagem do sinal de EFM após um determinado tempo t .

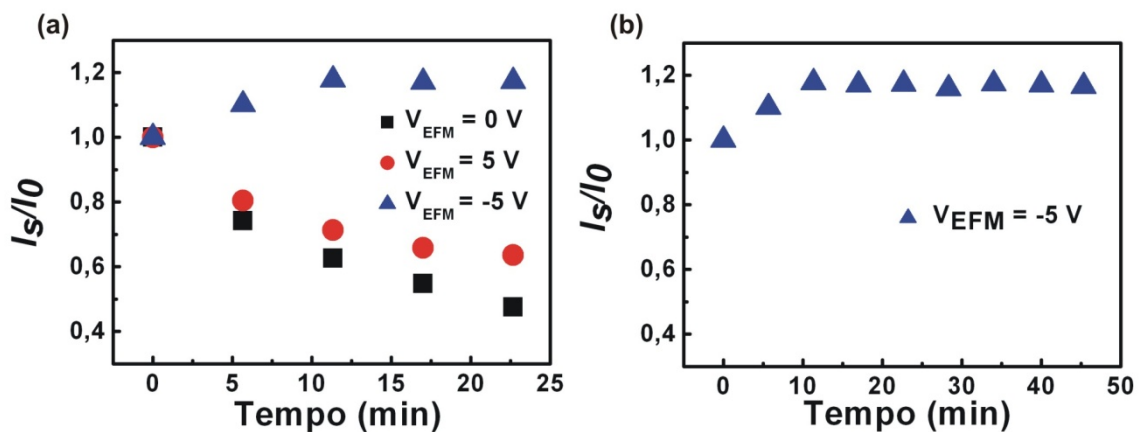


Figura IV-2: Descarga de regiões da amostra de PMMA-MAA onde cargas positivas foram injetadas ($V_i = 22 \text{ V}$) e a descargas foram monitoradas por EFM com diferentes tensões aplicadas na amostra: (a) $V_{EFM} = 0 \text{ V}$ (quadrados pretos), $V_{EFM} = 5 \text{ V}$ (círculos vermelhos), $V_{EFM} = -5 \text{ V}$ (triângulos azuis) e (b) $V_{EFM} = -5 \text{ V}$.

Observa-se que após aproximadamente 23 min, sem nenhuma tensão V_{EFM} aplicada no substrato (fig. VI-2(a), quadrados), apenas aproximadamente 48% da carga injetada permanece na superfície do polímero. Quando uma tensão positiva $V_{\text{EFM}} = 5 \text{ V}$ (fig. IV-2(a), círculos) é aplicada no substrato, permanecem 65% da carga e para $V_{\text{EFM}} = -5 \text{ V}$ (fig. IV-2(a) b, triângulos) toda a carga permanece na superfície até aproximadamente 50 min (fig. IV-2(b)). Como esperado, quando foi aplicada uma tensão de sinal oposto ao da carga presente no polímero (modo repulsivo), praticamente toda a carga permaneceu na superfície (fig. IV-2(b)). Mas, não houve um aumento na velocidade da descarga quando uma tensão de mesmo sinal da carga (modo atrativo) foi aplicada no substrato. Ao contrário do esperado, a descarga foi mais lenta que quando nenhuma tensão estava aplicada no substrato. Esse tipo de comportamento também ocorreu para outras amostras como PMMA e SiO_2 e quando as tensões eram aplicadas na sonda, ou seja, aplicar -5 V no substrato provocavam o mesmo efeito de retardo da descarga que quando 5 V eram aplicados na sonda durante a imagem de EFM. Para os experimentos que serão descritos abaixo a tensão passou a ser aplicada na sonda.

Para entender o que realmente estava acontecendo com as cargas no polímero quando tensões V_{EFM} eram aplicadas durante a descarga, aproximadamente a mesma quantidade de carga foi injetada em três regiões do mesmo filme. Observou-se o sinal de EFM no momento da injeção de carga e após 20 min, sem tensões aplicadas na sonda e com tensões de ambas as polaridades (fig. IV-3). Logo após o término das imagens com tensões aplicadas na sonda durante 20 min, as fontes de tensões foram desligadas e observou-se o sinal da carga que permanecia na amostra. Esse sinal é o que está presente nos gráficos das figuras IV-3(a) e (b) no tempo de aproximadamente 21 min.

Na figura IV-3(a), uma carga positiva foi inicialmente injetada no filme polimérico. Observa-se que com $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$ (quadrados), após 20 min, aproximadamente 37 % da carga ainda estavam presentes na amostra. Quando as imagens foram observadas no modo atrativo ($V_{\text{EFM}} = -5 \text{ V}$, triângulos verdes), 67 % do sinal ainda estava presente na imagem de EFM após os 20 min e quando o modo repulsivo foi utilizado ($V_{\text{EFM}} = +5 \text{ V}$, círculos), 85 % do sinal apareceram na imagem de EFM. Mas, quando as fontes de tensões foram desligadas, o sinal de ambos os modos, atrativo e repulsivo, passaram a ser de 34 e 37 %, respectivamente.

Resultado semelhante foi encontrado quando cargas negativas foram injetadas no filme (fig. IV-3(b)). A porcentagem do sinal após 20 min que era de 44 % com $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$, passa a ser de 73 % no regime atrativo (nesse caso, $V_{\text{EFM}} = +5 \text{ V}$, círculos) e 83 % no regime repulsivo ($V_{\text{EFM}} = -5 \text{ V}$, triângulos). Mas, quando as fontes de tensão são desligadas, tanto a região observada no regime repulsivo quanto no regime atrativo, passam a ter somente 47 % da quantidade de carga inicial.

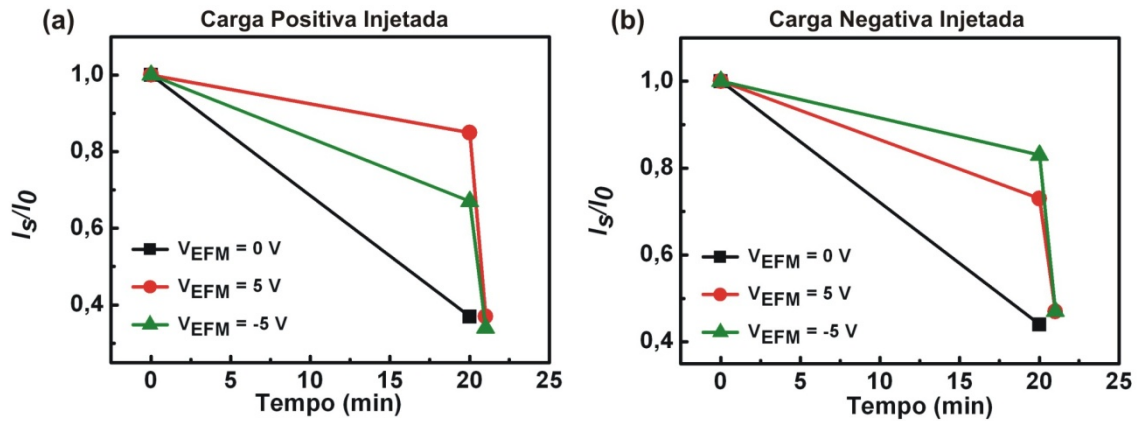


Figura IV-3: Descarga de regiões da amostra de PMMA-MAA onde (a) cargas positivas e (b) cargas negativas foram injetadas ($V_i = 22 \text{ V}$ e -22 V , respectivamente); as descargas foram monitoradas por EFM com diferentes tensões aplicadas na sonda: $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$ (quadrados pretos), $V_{\text{EFM}} = 5 \text{ V}$ (círculos vermelhos), $V_{\text{EFM}} = -5 \text{ V}$ (triângulos azuis); nos triângulos e círculos mostrados nos gráficos a aproximadamente 21 min não havia nenhuma tensão aplicada na sonda.

Os resultados mostrados na figura IV-3 indicam que a tensão de monitoração aplicada na sonda ou no substrato não influencia na descarga. O que acontece é que a variação do sinal de EFM é diferente quando medido com ou sem tensões aplicadas. Ou seja, a sensibilidade da técnica de EFM é maior quando imagens são realizadas com tensões aplicadas V_{EFM} na sonda ou no substrato. A variação do sinal de EFM também depende da polaridade da carga presente na amostra. Em geral, pode-se dizer que qualquer tensão aplicada na sonda ou no substrato durante a imagem de EFM, faz com que o processo de descarga pareça ser mais lento, mas, quando o regime é repulsivo a variação do sinal de EFM é ainda menor que quando o regime é atrativo.

Variando-se a tensão de monitoração aplicada no modo repulsivo, observou-se que para cada quantidade de carga injetada existe uma tensão V_{EFM} ideal para manter o sinal de EFM por um maior período de tempo. Acima dessa tensão ideal, a variação do sinal se torna maior,

como pode ser visto na figura IV-4(a). Uma mesma quantidade de carga positiva foi injetada em diferentes pontos de uma mesma amostra de PMMA-MAA. Diferentes tensões positivas foram aplicadas na sonda e observou-se o sinal de EFM após 10 min. Sem nenhuma tensão aplicada na sonda durante a varredura, a porcentagem do sinal de EFM após 10 min foi de aproximadamente 42 % (fig. IV-4(a)). Quando uma tensão de 2 V foi aplicada na sonda, praticamente todo o sinal permaneceu após os 10 min. Mas, quando a tensão de monitoração foi maior que 2 V, a porcentagem do sinal diminuiu chegando até 64 % quando uma tensão $V_{\text{EFM}} = 10$ V foi aplicada na sonda (fig. IV-4(a)).

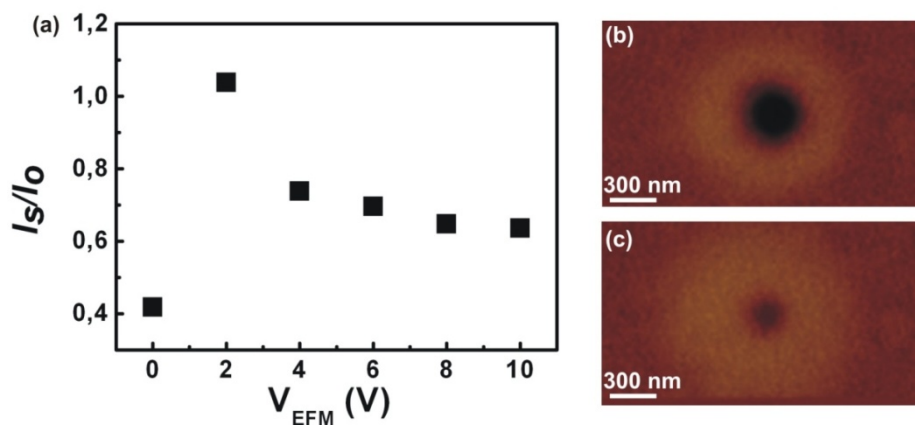


Figura IV-4: (a) Comportamento da descarga com a variação de V_{EFM} no regime repulsivo; cargas positivas foram injetadas inicialmente na amostra de PMMA-MAA e monitoradas durante 10 min com diferentes tensões V_{EFM} aplicadas na sonda; (b) e (c) imagens de EFM de uma mesma região carregada positivamente (após a injeção de carga (b) e a 10 min da injeção (c)), com uma pequena tensão aplicada ($V_{\text{EFM}} = 1$ V), evidenciando a mudança do regime atrativo para o repulsivo durante os primeiros dez minutos de descarga (escala vertical 10 Hz).

Quando pequenas tensões de monitoração são aplicadas (tensões menores que a tensão V_{EFM} ideal) fica difícil medir a variação do sinal de EFM. Isso acontece porque quando se tem grande quantidade de carga na superfície e uma pequena tensão aplicada na sonda durante a varredura há uma variação entre os regimes repulsivos e atrativos entre a sonda e a amostra. Por exemplo, a imagem de EFM da figura IV-4(b) foi realizada com uma tensão $V_{\text{EFM}} = 1$ V aplicada na sonda, sobre uma região onde foi previamente injetada uma carga positiva. A carga presente na sonda não é suficiente para reproduzir um regime repulsivo quando ela passa pelo centro da região carregada, onde há uma maior densidade de carga. Nessa região, a carga presente na amostra polariza a sonda com uma tensão contrária tornando a interação

sonda-amostra atrativa. O regime só é repulsivo quando a sonda passa pelas bordas da região carregada onde a densidade de carga positiva é menor. Mas, à medida que a quantidade de carga vai diminuindo, o regime vai se tornando repulsivo em toda a região carregada (fig. IV-4(c)). Por essa razão, fica difícil prever a variação do sinal de EFM para tensões menores que a tensão ideal de monitoração.

IV-4. Simulação Teórica a partir dos Resultados Experimentais

Para entender as diferentes variações temporais dos sinais de EFM repulsivo e atrativo de uma região carregada, um estudo das equações que descrevem a interação entre a sonda e as cargas presentes na amostra durante uma imagem de EFM deve ser realizado.

A variação da frequência de oscilação da sonda quando passa por uma região carregada da amostra é dada pela equação III.6 (capítulo III), sem seu último termo que é independente da carga q :

$$\Delta\omega_v = -\frac{\omega_r}{4\pi\epsilon_0 k} \frac{1}{(R^2 + Z^2)^{3/2}} \left\{ q^2 + qV_m \left[\frac{C'}{R^2} (R^2 + Z^2)^{3/2} \left(1 - \frac{Z}{(R^2 + Z^2)^{1/2}} \right) - C \right] \right\} \quad (\text{IV.1})$$

na qual o valor de q , de acordo com o Modelo I demonstrado no capítulo III, é dado pela equação III.5:

$$q = \left[\frac{-4\pi\epsilon_0 k}{\omega_r} (R^2 + Z^2)^{3/2} \Delta\omega_0 \right]^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

A variação da frequência de oscilação da sonda, $\Delta\omega_0$, com o tempo é medida experimentalmente ($\Delta\omega_0$ é medido para $V_{\text{EFM}} = 0$ V). Com os valores de $\Delta\omega_0$ substituídos na equação IV.2 encontram-se a quantidade de carga presente na superfície da amostra e sua variação com o tempo. Como foi observado na figura IV-3, a descarga é independente da aplicação de uma tensão de monitoração durante a imagem de EFM. Ou seja, durante um tempo Δt , a variação da carga na superfície será a mesma independente se está sendo aplicada ou não uma tensão V_{EFM} . Então, pode-se substituir o valor encontrado para a carga na equação IV.1 e encontrar o valor esperado para a variação da frequência de oscilação, $\Delta\omega_v$, da sonda

quando tensões V_{EFM} são aplicadas. Como temos a variação de q com o tempo e todos os outros parâmetros da equação IV.1 são conhecidos, pode-se então prever a variação temporal de $\Delta\omega_v$.

Na equação IV.1, o valor da capacitância do sistema foi calculado considerando o sistema como um capacitor plano-esfera, modelo apresentado na seção III-2.2.

Um programa em linguagem FORTRAN (anexo 1) foi escrito para calcular a quantidade de carga na superfície e o sinal de EFM em função do tempo, quando tensões são aplicadas na sonda durante a imagem. O arquivo de entrada possui os valores de $\Delta\omega_0$ e sua variação temporal. Com os valores de $\Delta\omega_0$ calcula-se os valores de q através da equação IV.2. Os valores de q calculados são substituídos na equação IV-1 para o cálculo de $\Delta\omega_v$. Também é necessário entrar com os valores das constantes presentes nas equações IV.1 e IV.2 e com os valores da tensão de monitoração, V_{EFM} .

O programa gera dois arquivos de saída. Um arquivo com a variação de q com o tempo e outro com a variação de $\Delta\omega_v$ (para diferentes tensões V_{EFM} aplicadas na sonda) com o tempo. Alguns resultados dos cálculos se encontram na figura IV-5.

Na figura IV-5 tem-se o valor experimental (quadrados pretos) da variação do sinal de EFM quando nenhuma tensão V_{EFM} foi aplicada. A partir desses valores experimentais, as variações dos sinais de EFM com tensões V_{EFM} aplicadas foram calculadas pela equação IV.1 (formas geométricas coloridas). As figuras IV-5(a) e (b) são referentes a uma carga positiva (aproximadamente 151 buracos) injetada na superfície do polímero. Este valor foi calculado através da imagem de EFM feita logo após a injeção de carga, ou seja, é a quantidade de carga no tempo $t = 0$ min (calculada pela equação IV.2). Na figura IV-5(a) são analisados os comportamentos dos sinais de EFM quando tensões positivas são aplicadas na sonda (regime repulsivo) e na figura IV-5(b) são aplicadas tensões negativas na sonda (regime atrativo). Observa-se que, quando tensões de monitoração são aplicadas na sonda durante a imagem, independente da sua polaridade, a variação do sinal de EFM é menor. Mas, o sinal obtido no regime repulsivo permanece por mais tempo que o sinal obtido no regime atrativo como observado experimentalmente nas figuras IV-2 e 3. Quando a imagem é realizada no modo repulsivo existe uma tensão ideal com a qual o sinal de EFM fica mais evidente por um maior período de tempo. Para essa quantidade de carga injetada, a tensão ideal é 3 V, como pode ser visto na figura IV-5(a). Após aproximadamente 37 min o sinal de EFM seria 84 % do valor

inicial, sendo que sem nenhuma tensão aplicada durante a imagem permanecem apenas 37 % do sinal inicial. À medida que o valor de V_{EFM} aumenta a variação do sinal se torna maior, ou seja, o sinal de EFM desaparece mais rapidamente, mas em uma menor razão que quando $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$, o que concorda com o resultado experimental encontrado na figura IV-4(a). À medida que V_{EFM} aumenta, a variação do sinal de EFM tende para um mesmo comportamento, onde se tem 65 % do sinal inicial após 40 min.

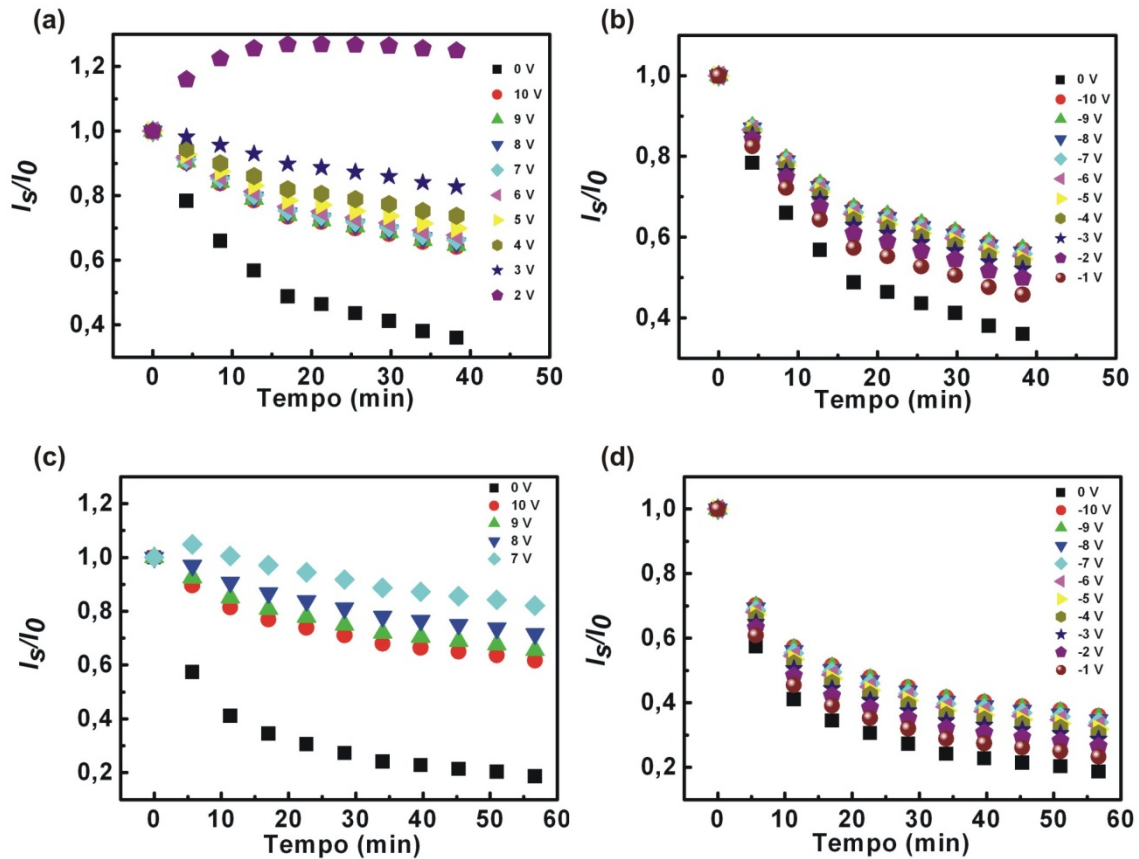


Figura IV-5: Descarga, com diferentes tensões V_{EFM} aplicadas na sonda, de regiões carregadas positivamente com (a) e (b) 151 buracos (regimes repulsivo e atrativo, respectivamente), e com (c) e (d) 482 buracos (regimes repulsivo e atrativo, respectivamente). Quadrados pretos se referem a valores experimentais ($V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$) e as formas geométricas coloridas se referem às descargas com $V_{\text{EFM}} \neq 0 \text{ V}$ calculadas pela equação IV.1 a partir dos valores experimentais.

Observa-se ainda na figura IV-5(a) que quando a tensão é muito pequena ($V_{\text{EFM}} = 2 \text{ V}$) há variações entre o regime atrativo e repulsivo como discutido no início dessa seção e mostrado nas figuras IV-4(b) e (c). Por essa razão aparece um aumento na porcentagem do

sinal de EFM nos primeiros 12 minutos de descarga. Esse mesmo comportamento foi encontrado experimentalmente como mostrado na figura IV-2.

No regime atrativo, quando maior a tensão de monitoração aplicada, por mais tempo permanece o sinal de EFM (fig. IV-5(b)). Quando se aumenta a tensão no regime atrativo, a variação do sinal de EFM tende a ter um mesmo comportamento. Observa-se que para $V_{EFM} = -10$ V aproximadamente 58 % do sinal da carga ainda são visualizados após os 37 min, enquanto para $V_{EFM} = 0$ V apenas permanecem 37 %, como já foi dito anteriormente.

Nas figuras IV-5(c) e (d) encontram-se novamente o comportamento da variação do sinal de EFM com o tempo para diversas tensões de monitoração, mas para uma região onde existe uma maior quantidade de carga injetada (482 buracos - carga calculada pela equação IV.2). Os mesmos comportamentos citados acima para uma menor quantidade de carga presente na amostra são observados. Mas, a tensão ideal para visualizar a carga por um maior tempo é maior, sendo $V_{EFM} = 7$ V. Para valores menores que 7 V há variações entre o regime atrativo e repulsivo. Quanto maior a quantidade de carga injetada no dielétrico, maior é o valor da tensão ideal de monitoração.

Como foi dito anteriormente no capítulo II, para se ter um dispositivo de memória é necessário escrever os padrões, lê-los, mantê-los e apagá-los quando necessário. Aplicando uma tensão de monitoração V_{EFM} durante a imagem de EFM não é possível segurar a carga na superfície por mais tempo, mas é possível ver um sinal de EFM mais forte por uma maior quantidade de tempo. Ou seja, a sensibilidade da técnica de EFM pode ser melhorada para uma visualização das cargas da superfície em dielétricos por um maior período de tempo. Esse aumento da sensibilidade consiste na escolha de tensões de monitoração durante a imagem de EFM. Existe um valor ideal de V_{EFM} para cada quantidade de carga injetada na amostra que é possível ver o sinal em quase sua totalidade, quando resta apenas uma pequena porcentagem de carga na amostra.

IV-5. Conclusões do Capítulo IV

Aplicando tensões de monitoração, V_{EFM} , durante as imagens de EFM, é possível diminuir a variação do sinal da carga presente na superfície do dielétrico. Essas tensões V_{EFM} ,

independente da polaridade, não retardam a descarga, mas, fazem com que o sinal de EFM permaneça por um maior período de tempo. Ou seja, elas aumentam a sensibilidade da técnica de EFM.

A variação do sinal de EFM é menor no regime repulsivo que no regime atrativo. Para cada quantidade de carga presente no dielétrico existe uma tensão ideal no regime repulsivo que mantém o sinal de EFM por um maior período de tempo.

É possível prever através da equação IV.1 qual é a tensão ideal para cada quantidade de carga injetada no dielétrico. Essa tensão varia com a quantidade de carga presente na amostra. Quanto maior é a quantidade de carga, maior é o valor da tensão de monitoração ideal.

Valores de V_{EFM} maiores que o da tensão ideal provocam uma maior variação do sinal de EFM. Os sinais de EFM de uma região carregada, quando valores de V_{EFM} menores que o da tensão ideal são aplicados, variam entre o regime atrativo e repulsivo.

O objetivo inicial de apresentar idéias para manter os padrões de carga foi alcançado. Embora não tenha sido possível segurar a carga por mais tempo na amostra, o método apresentado de aplicar tensões de monitoração faz com que os sinais de EFM permaneçam por um maior período de tempo. Só é necessário conhecer inicialmente o valor da tensão de monitoração ideal, o que é possível através da equação IV.1.

IV-6. Referências do Capítulo IV

- [1] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2717, 1988.
- [2] D. A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [3] S. Morita, Y. Sugawara, *Thin Solid Films* 393, 310-318, 2001.
- [4] D. S. Dias, A. J. P. Lucena, F. L. F. Lima, *Programação FORTRAN: para estudantes de ciências e engenharia*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1973.

Capítulo V

Produção de Nanopartículas Metálicas por SPM

Neste capítulo será reportada a possibilidade de posicionamento e crescimento controlado de nanopartículas metálicas através de técnicas de SPM.

V-1. Introdução

Nanopartículas (NPs) metálicas são essenciais em vários processos que ocorrem na escala nanométrica: desde catálises inorgânicas até ao desenvolvimento de bio-sensores [1-7]. Mas, para que esses processos se tornem uma realidade tecnológica, vários desafios ainda devem ser superados [1-4]. Um desses maiores desafios é ter o controle do crescimento e do posicionamento das NPs. As rotinas químicas e eletro-químicas convencionais de crescimento produzem grandes quantidades de material. Em alguns casos, a grande quantidade produzida por esses processos dificulta, por si mesmo, o desenvolvimento de um simples e mais preciso método de posicionamento [1,2,4]. Por essa razão, colocar as NPs em posições de interesse tem sido um desafio e algumas metodologias para alcançar essa meta são descritas na literatura [5-7]. Como um exemplo, Chu e colaboradores empregam Nanolitografia tipo Caneta Tinteiro (DPN) [8,9] para depositar precursores metálicos em sua posição desejada e então reduzi-los para criar NPs metálicas [7].

Quando se fala em manipulação e modificação controladas em nanoescala, as técnicas de SPM são ferramentas poderosas [7-21]. Uma técnica de modificação por SPM muito estudada na literatura é a Nanolitografia por Oxidação Anódica (AON) [11-14]. A AON tem sido empregada para modificar metais e semicondutores, produzindo vários nano-dispositivos, desde transistores de elétron único a sensores de gás [17,18]. Neste método, enquanto uma sonda apropriada de SPM, com uma tensão aplicada, varre a superfície da amostra, a camada de contaminação (mais comumente a água) cria um meio eletroquímico que permite o processo de oxidação local [11-15,17,18]. Embora a oxidação de materiais baseadas em tais técnicas de SPM tenha sido largamente explorada, existem poucos trabalhos baseados em redução de materiais por SPM [7, 19-21].

Este trabalho propõe um novo processo de redução induzida por técnicas de SPM, no qual o tamanho, a quantidade e a localização de NPs metálicas podem ser facilmente controlados. As NPs são reduzidas por uma sonda de SPM a partir de íons metálicos imersos em uma matriz polimérica. NPs de Ag, Au, Ni e Rh foram crescidas com sucesso utilizando os seus respectivos sais/haletos (HAuCl_4 , AgNO_3 , NiCl_2 e $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em um filme polimérico fino (PVP e PVA). O processo de redução por SPM, bem como a caracterização por Raios-X e por Espectroscopia Ótica das NPs crescidas será descrito a

seguir. A aplicação das NPs para amplificação do sinal Raman (medidas SERS) e a utilização do processo de redução por SPM para decoração de nanotubos de carbono de parede única (SWNT – *single wall carbon nanotubes*) também serão demonstrados.

V-2. Materiais e Métodos Experimentais

Os experimentos foram realizados em um equipamento de SPM da Veeco (*Instruments Nanoscope IV MultiMode*). Em geral, as sondas de AFM utilizadas para a redução dos íons metálicos foram sondas de Si dopado convencionais de AFM-CI.

V-2.1. Preparação das Soluções

Solução de AgNO₃:

- 0,4 g de AgNO₃ foram dissolvidos em 2 mL de H₂O deionizada para a produção de uma solução concentrada e 20 mL de H₂O deionizada para a produção de uma solução diluída;
- Ambas as soluções foram agitadas por 15 min à temperatura ambiente.

Solução de HAuCl₄:

- 0,2 g de HAuCl₄ foram dissolvidos em 2 mL de H₂O deionizada;
- A solução foi agitada por 15 min à temperatura ambiente.

Solução de NiCl₂:

- 0,4 g de NiCl₂ foram dissolvidos em 2 mL de H₂O deionizada;
- A solução foi agitada por 15 min à temperatura ambiente.

Solução de RhCl₃.3H₂O:

- 0,1 g de RhCl₃.3H₂O foram dissolvidos em 5 mL de H₂O deionizada;
- A solução foi agitada por 15 min à temperatura ambiente.

Solução de PVP:

- 0,25 g de PVP foram dissolvidos em 20 mL de etanol;

- A solução foi agitada por 15 min à temperatura ambiente.

Solução de PVP + Precursores:

- 2 mL da solução dos precursores foram misturados a 20 mL da solução de PVP; com a mistura das soluções de PVP e AgNO₃ formaram-se soluções com diferentes razões PVP/AgNO₃ (6:1 e 0,6:1, onde se aumentou a concentração em massa de AgNO₃ com relação ao PVP, respectivamente).

- A mistura foi agitada por 25 min à temperatura ambiente.

Solução de PVA:

- 0,4 g de PVA foram dissolvidos em 40 mL de H₂O deionizada;

- A solução foi agitada por 1 h a 70 °C.

Solução de PVA + Precursores:

- 2 mL da solução dos precursores foram misturados a 20 mL da solução de PVA;

- A mistura foi agitada por 25 min à temperatura ambiente.

V-2.2. Deposição dos Filmes

As soluções contendo os polímeros mais os precursores dos metais foram depositadas por *spin coating*, onde a velocidade de rotação do *spinner* foi controlada para obter a espessura desejada dos filmes. A temperatura de cura utilizada foi 70 °C (placa quente) por 25 min. Em geral, o substrato utilizado para a deposição de todos os filmes foi de Si dopado. Os substratos foram colados com tinta prata a chapas metálicas (utilizadas como suporte para amostras no AFM) para garantir o contato elétrico.

As espessuras dos filmes foram medidas por AFM. Para os filmes de PVP mais precursores a espessura foi aproximadamente 60 nm e para os filmes de PVA mais precursores a espessura foi em torno de 20 nm.

V-2.3. Redução dos Precursores

Uma sonda condutora de AFM varre inicialmente a superfície do filme formado pelo polímero mais o precursor metálico pelo modo Contato Intermitente, para verificar que se trata de uma região homogênea e para comprovar que nenhuma modificação estava presente na superfície do filme antes do processo de redução (fig. V-1(a)). Em seguida, a sonda varre uma área bem pequena (1 nm^2), com uma amplitude de oscilação bem menor que a usualmente utilizada em uma varredura (aproximadamente 10% do valor para a amplitude de oscilação livre da sonda) (fig. V-1(b)). Dessa forma, a sonda oscila bem próxima à superfície, tocando-a periodicamente. Nesse momento, uma diferença de potencial é aplicada, por um determinado tempo, entre a sonda e o substrato condutor. Depois da aplicação da tensão, a sonda varre uma área maior com a amplitude de oscilação normal, abrangendo a região modificada (fig. V-1(c)). A imagem de AFM mostrada na figura V-1(c) é referente a uma região do filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) após a aplicação de -12 V por 1 s na sonda de AFM.

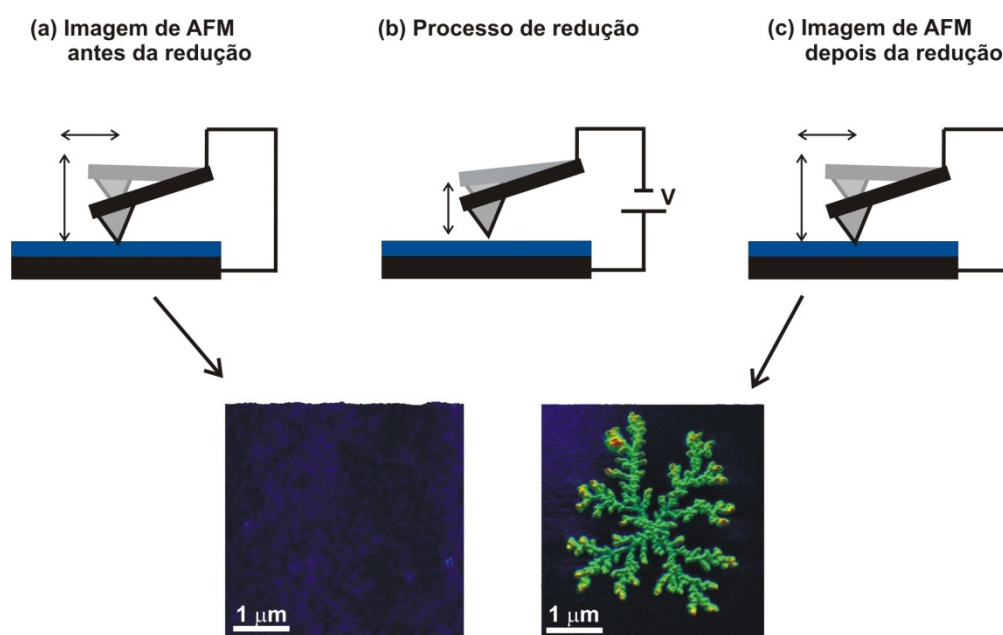
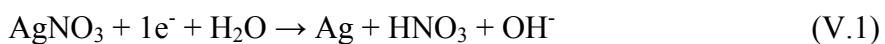


Figura V-1: Desenho esquemático do processo de redução de íons metálicos imersos em matriz polimérica; (a) Imagem de AFM evidenciando a superfície do filme PVP+AgNO₃ (0,6:1) antes da redução; (b) Processo de redução dos íons metálicos: a sonda oscila em uma amplitude bem menor que a usada para fazer a imagem de AFM; uma diferença de potencial é aplicada entre a sonda e a amostra; (c) Imagem de AFM evidenciando as dendritas de prata formada sobre a superfície do filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) após a aplicação de -12V por 1 s na sonda de AFM.

Foram feitos testes variando o módulo e a polaridade da tensão aplicada na sonda de AFM, o tempo de aplicação da tensão e a umidade relativa do ar. Todo o processo de redução foi otimizado e caracterizado para a amostra de PVP+AgNO₃. Em seguida, alguns testes foram realizados em amostras contendo outros precursores metálicos (HAuCl₄, NiCl₂ e RhCl₃.3H₂O) e o outro polímero (PVA). O objetivo foi demonstrar que o processo otimizado para o filme de PVP+AgNO₃ poderia também ser aplicado a outros materiais.

V-3. Resultados e Discussões

O processo de redução de Ag foi alcançado quando tensões negativas foram aplicadas na sonda. Quando tensões positivas foram aplicadas nenhuma modificação química foi observada na superfície do filme de PVP+AgNO₃. Em trabalhos prévios sobre a redução de materiais induzidas por técnicas de SPM [7,20,21] uma tensão positiva é aplicada na sonda durante o processo de redução. Contudo, em alguns casos onde uma tensão positiva é reportada, a redução ocorre na sonda [21], o que se torna, então, análogo ao presente processo onde uma tensão negativa é aplicada na sonda, mas a redução ocorre na superfície da amostra. Como serão mostrados ao longo do texto, vários parâmetros influenciam no processo de redução: módulo da tensão, tempo de aplicação da tensão, umidade relativa do ar e a natureza do filme polimérico. A dependência com a umidade relativa do ar indica que a camada de contaminação de água no meio entre a sonda e a amostra não serve somente como um meio eletroquímico, mas pode participar efetivamente da reação, permitindo a redução dos íons metálicos. Uma sugestão do processo de redução seria:



Testes de redução de íons metálicos em outras matrizes poliméricas, tal como PMMA, também foram realizados, mas sem sucesso. Acredita-se, portanto, que é necessário que o polímero seja solúvel em água e que ele possa participar ativamente do processo de redução. Na reação química V.1 sugerida para o processo de redução dos íons metálicos, o papel do polímero poderia ser na formação de outro produto, em vez de HNO₃, e/ou o destino do íon hidroxila.

Na figura V-2 observa-se dendritas de prata sobre a superfície do filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) após o processo de redução via sonda de AFM. Para a produção das dendritas mostradas na figura V-2(a) foi aplicada uma tensão de -8 V por 10 s em um único ponto, por onde as dendritas parecem se originar. Para a produção do fio de prata mostrado na figura V-2(b) uma tensão de -12 V foi aplicada na sonda enquanto ela se movimentava por 10 s com uma velocidade de 0,2 μm/s por uma única linha de varredura.

Trabalhos prévios da literatura indicam o crescimento dendrítico da prata após o processo de redução de seus íons por meio químico [22,23], o que corrobora com a hipótese inicial de que as dendritas formadas pelo processo de redução por AFM apresentado neste trabalho são de prata metálica.

As dendritas só aparecem quando o sal está presente no filme polimérico, ou seja, aplicando tensões sobre um filme de PVP sem a presença de AgNO₃, nenhuma modificação ocorre na superfície. Esse fato garante que a presença do AgNO₃ no filme de PVP é responsável pelas modificações que aparecem na superfície após a aplicação da diferença de potencial (mais uma evidência de que pode estar ocorrendo redução do íon de prata). Mas, para garantir a natureza das estruturas formadas, as dendritas foram caracterizadas por Raios-X e Espectroscopia Ótica, o que será descrito detalhadamente mais adiante no texto.

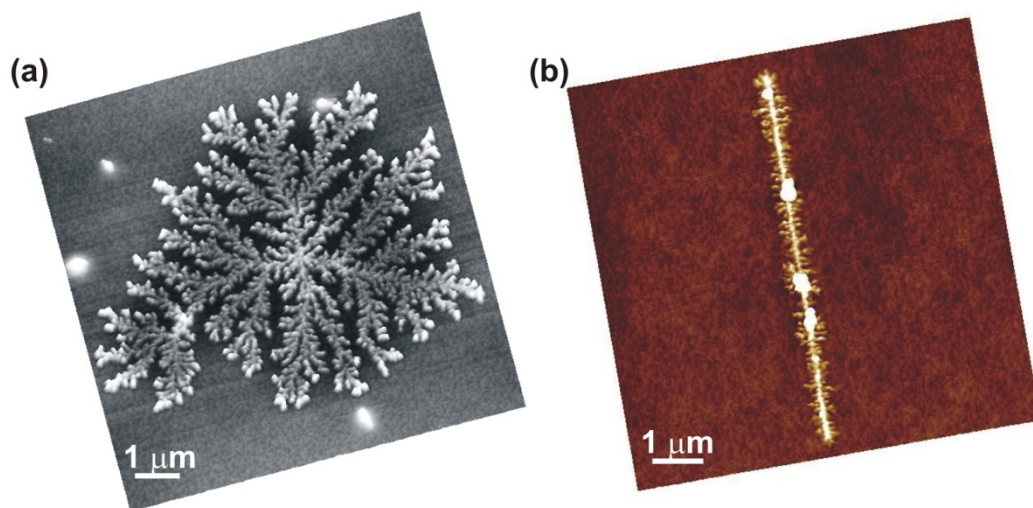


Figura V-2: Imagens de AFM da superfície do filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) após a aplicação de uma tensão de (a) -8 V por 10 s na sonda de AFM; (b) -12 V por 10 s na sonda de AFM enquanto ela varria uma única linha com uma velocidade de 0,2 μm/s.

Depois do processo de crescimento das estruturas de prata, a matriz polimérica com os íons metálicos não reagidos, pode ser removida simplesmente pela imersão da amostra em água pura. O filme polimérico é bem fino (~ 60 nm), permitindo que as estruturas originais das dendritas se conservem após a remoção do filme. Portanto, acredita-se que a redução não ocorra somente na superfície do polímero, mas também através dele, formando uma cadeia de NPs adjacentes e alcançando o substrato. Na figura V-3(a) encontram-se dendritas de prata crescidas em um filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) quando uma tensão de -12 V foi aplicada por 10 s em cada região. Após a remoção do filme, a região onde se encontravam as dendritas fica repleta de NPs (fig. V-3(b)). Acredita-se, portanto, que as dendritas não são uma única estrutura metálica contínua, mas aglomerados de NPs sustentados pelo filme polimérico.

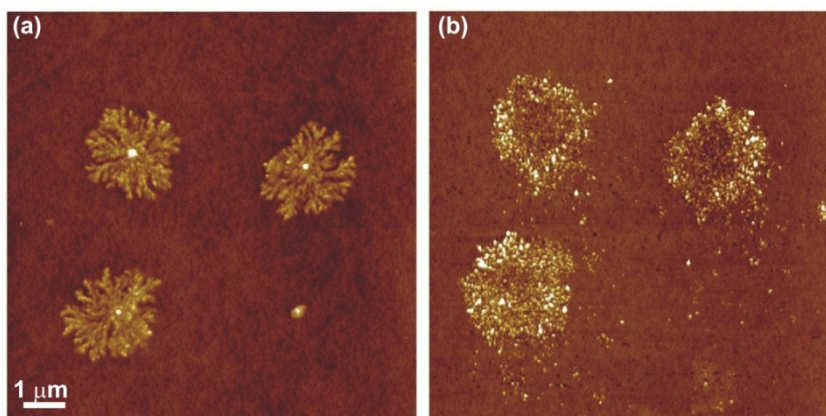


Figura V-3: Imagens de AFM (a) da superfície do filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) evidenciando dendritas crescidas quando tensões de -12 V foram aplicadas por 10 s na sonda de AFM e (b) após a remoção do filme com água.

Para otimizar o processo de redução, vários testes foram realizados variando-se a concentração da solução de AgNO₃, o módulo da tensão aplicada na sonda, o tempo de aplicação da tensão e a umidade relativa do ar. A influência de cada um desses parâmetros será mostrada separadamente nas seções abaixo.

V-3.1. Concentração da Solução de AgNO₃

As figuras V-4(a) e (b) mostram imagens de AFM de regiões modificadas dos filmes de PVP+AgNO₃ com diferentes razões em massa de PVP/AgNO₃ (0,6:1, 6:1, respectivamente). Observa-se que dependo da quantidade de AgNO₃ no filme polimérico pode-se obter

dendritas de Ag (fig. V-4(a)) ou apenas um nanofio formado por NPs de Ag de poucos nanômetros (fig. V-4(b)).

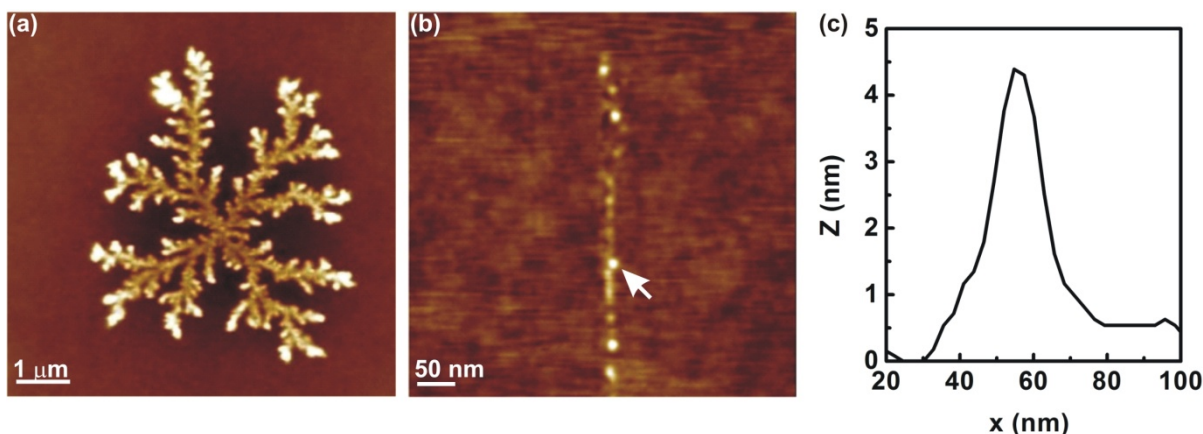


Figura V-4: Imagens de AFM da superfície do filme de PVP+AgNO₃ com soluções de concentração em massa (a) 0,6:1 e (b) 6:1. Em (a) foi aplicada uma tensão de -12 V por 1 s na sonda de AFM para a formação das dendritas; em (b) para a formação do nanofio foi aplicada uma tensão de -4 V com a sonda varrendo a região vertical por 10 s a uma velocidade de 0,2 μm/s. (c) Perfil da NP de prata indicada pela seta em (b).

Na figura V-4(c) encontra-se o perfil da NP de Ag indicada pela seta na imagem de AFM da figura V-4(b). O diâmetro observado da NP é de 16 nm (*fwhm*) com uma altura de ~5 nm, que é típica para uma grande quantidade de NPs. Considerando que o diâmetro da NP é alargado pela convolução sonda-amostra, um diâmetro mais realístico para a NP sugerido a partir da imagem de AFM seria na faixa de 5-10 nm.

Portanto, variando a concentração do sal de prata no filme polimérico pode-se obter desde nanopartículas de até 5 nm de diâmetro a dendritas micrométricas de prata.

V-3.2. Diferença de Potencial

As figuras V-5(a) e (b) apresentam, respectivamente, imagens de AFM e Fase (PCM) de uma mesma região de um filme de PVP+AgNO₃ (6:1), onde se variou o módulo da tensão aplicada na sonda durante o processo de redução. Foram aplicadas tensões de -1 a -10 V por 1 s. Observa-se que existe uma tensão mínima, V_m , a partir da qual as modificações começam a aparecer (tipicamente $-3 \text{ V} < V_m < -5 \text{ V}$, dependendo do precursor metálico, da umidade relativa do ar e da concentração da solução). Neste caso, a tensão mínima foi de -4 V. Quando se aumenta o módulo da tensão aplicada, aumenta-se também o número de partículas

reduzidas. Na imagem de PCM observa-se mais facilmente o aglomerado de NPs que se forma à medida que o módulo da tensão aplicada na sonda aumenta.

O processo de redução, portanto, é totalmente dependente da tensão aplicada na sonda de maneira similar ao processo de AON [11-18]. Mas, aumentando-se o módulo da tensão, aumenta-se o número de NPs produzidas e não o tamanho das NPs.

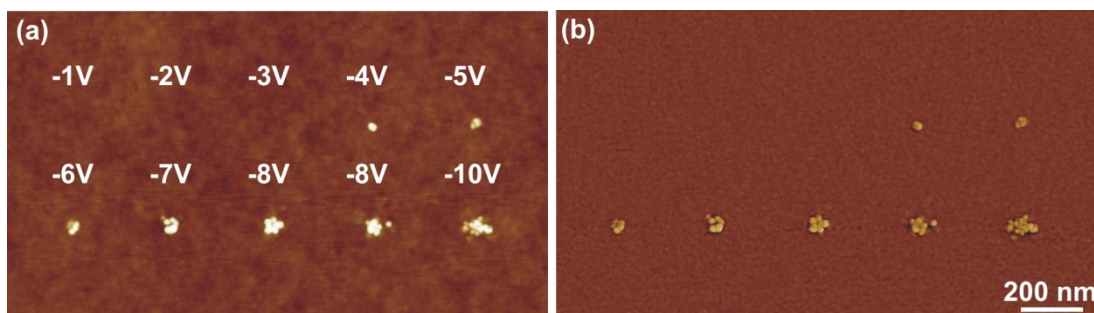


Figura V-5: Imagens de (a) AFM e (b) PCM de uma mesma região do filme de PVP+AgNO₃ (6:1), após a aplicação de diferentes tensões (-1 a -10 V) por 1 s em cada ponto da amostra.

V-3.3. Tempo de Aplicação da Tensão

As figuras V-6(a) e (b) mostram imagens de AFM e PCM, respectivamente, de uma mesma região da amostra de PVP+AgNO₃ (6:1) onde em cada ponto manteve-se a tensão constante (-4 V) e variou-se o tempo de aplicação da tensão (1, 5, 10, 20 e 30 s, da esquerda para a direita, respectivamente). Observa-se que quanto maior o tempo de aplicação da tensão, maior o número de NPs de prata formadas.

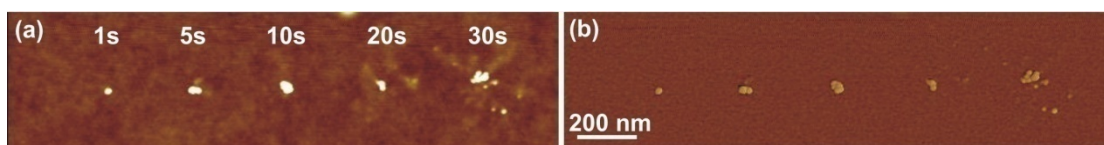


Figura V-6: Imagens de (a) AFM e (b) PCM de uma mesma região do filme de PVP+AgNO₃ (6:1), após a aplicação de -4 V por 1, 5, 10, 20 e 30 s em cada ponto da amostra.

V-3.4. Umidade Relativa do Ar

A umidade é outro parâmetro muito importante para a redução dos íons de prata. Quanto maior a umidade relativa do ar, maior a quantidade NPs reduzidas (fig. V-7). Nas figuras V-7(a), (c) e (e) encontram-se imagens topográficas de regiões de um mesmo filme de

PVP+AgNO₃ (6:1) onde foram aplicadas tensões de -4, -5, -6, -7 e -8 V (da esquerda para a direita, respectivamente) a 0%, 35% e 60% RH, respectivamente. As imagens mostradas nas figuras V-7(b), (d) e (f) são as respectivas imagens de PCM.

Observa-se que quanto maior a umidade relativa do ar, maior a quantidade de NPs reduzidas. A 0% RH nenhuma redução é alcançada (figs. V-7(a) e (b)). Observa-se também, nas figuras V-7(e) e (f), que mesmo nos filmes onde a solução de AgNO₃ está diluída, começam a se formar dendritas quando a redução é realizada a uma alta umidade. Essas dendritas são formadas por aglomerados de NPs, como pode ser mais facilmente observado nas imagens de AFM e PCM (figs. V-7(e) e (f)).

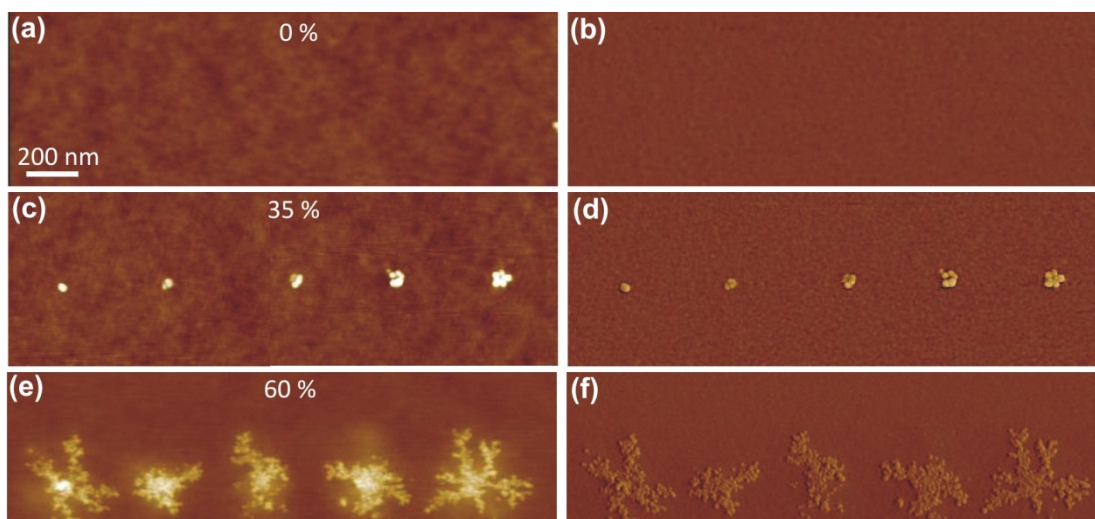


Figura V-7: Imagens de AFM ((a), (c) e (e)) e PCM ((b), (d) e (f)) de regiões do filme de PVP+AgNO₃ (6:1), após a aplicação de diferentes tensões (-4, -5, -6, -7 e -8 V, da esquerda para a direita, respectivamente) por 1s a (a) e (b) 0%, (c) e (d) 35% e (e) e (f) 60 % RH.

Com base nesses resultados, confirma-se que as dendritas maiores mostradas nas figuras V-2, V-3 e V-4(a) também são aglomerados formados por centenas ou milhares de NPs adjacentes e não por uma única estrutura metálica contínua.

V-3.5. Outros Materiais

O processo de redução da Ag metálica pela técnica de AFM a partir de seu precursor iônico (AgNO_3) também pode ser observado para outros metais. Neste trabalho a produção de NPs de Au, Ni e Rh pode ser observada (figs. V-8(a), (b) e (c), respectivamente).

Na figura V-8(a) encontra-se uma imagem de AFM de uma região da superfície de um filme de PVP+ HAuCl_4 onde foi aplicada uma tensão de -22 V na sonda por 30 s. Para a produção da NP de Ni mostrada na figura V-8(b) uma tensão de -12 V foi aplicada na sonda de AFM por 30 s sobre um filme de PVP+ NiCl_2 . Quando uma tensão de -12 V foi aplicada por 30 s sobre o filme de PVP+ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ um aglomerado de NPs de ródio foi reduzido como pode ser observado na imagem de AFM presente na figura V-8(c).

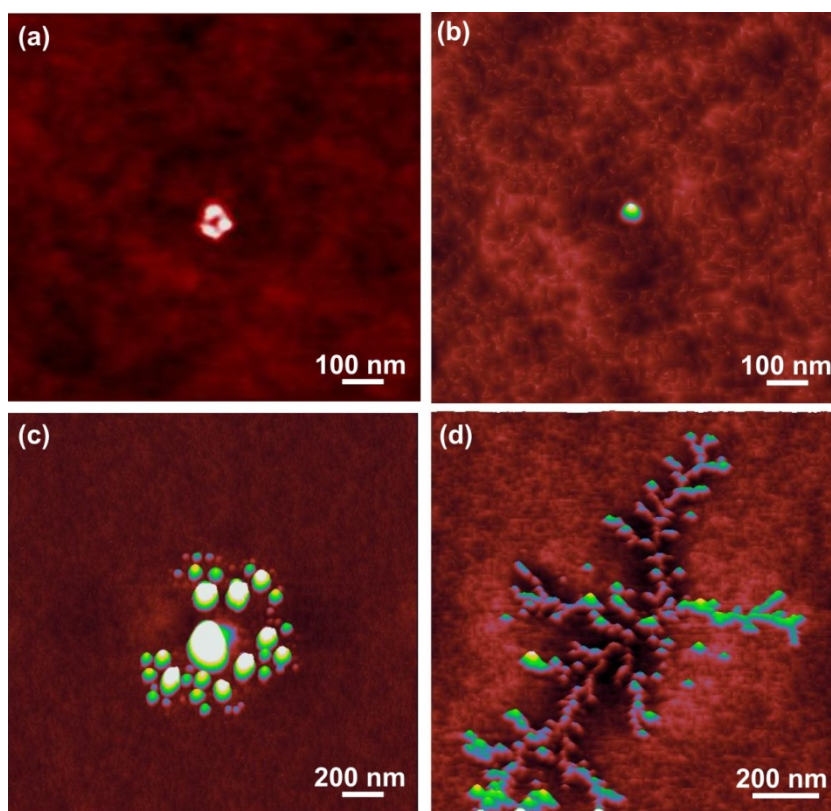


Figura V-8: (a) Imagem de AFM de um filme de PVP+ HAuCl_4 com NPs de Au reduzidas com -22 V aplicados na sonda de AFM por 30 s; (b) imagem de AFM de um filme de PVP+ NiCl_2 com uma NP de Ni reduzida com -12 V aplicados na sonda de AFM por 30 s; (c) imagem de AFM de um filme de PVP+ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com um aglomerado de NPs de Rh reduzidos com -12 V aplicados na sonda de AFM por 30 s; (d) imagem de AFM de um filme de PVA+ AgNO_3 com dendritas de Ag reduzidas com -12 V aplicados na sonda de AFM por 30 s.

No filme de PVA+AgNO₃, com a solução de AgNO₃ diluída (6:1), também houve modificações quando uma tensão negativa foi aplicada na sonda, como pode ser observado na figura V-8(d). Observa-se a formação dendrítica, mesmo para uma solução menos concentrada de AgNO₃. Foram aplicados -12 V durante 30 s na região onde houve a redução.

V-3.6. Medidas de Raios-X

Um filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) foi depositado sobre um substrato de Si e uma região de aproximadamente 1 mm² foi reduzida pela sonda de SPM, produzindo inúmeras dendritas como as mostradas nas figuras V-2, V-3 e V-4. O filme foi removido por água, restando sobre o substrato somente a região previamente modificada, repleta de NPs, como evidenciado na figura V-3(b).

Para facilitar a localização da região modificada, uma marca macroscópica foi feita sobre o substrato. Utilizou-se também um pequeno pedaço de papel cintilador para focalizar corretamente o feixe de Raios-X sobre a região onde havia NPs.

Os espectros de Raios-X foram obtidos com um equipamento XPERT-PRO (PaNalytical) com uma radiação filtrada Cu K α (1.5419 Å). Um feixe colimado de Raios-X com 50 mA e 35 kV permitiu a aquisição dos espectros das NPs (fig. V-9). Os três picos observados são associados com os planos (111), (200) e (220) da prata metálica, confirmando a natureza metálica das NPs. Considerando a largura dos picos de difração mostrados na figura V-9 e usando a equação de Scherrer (equação I.14, do capítulo I), uma aproximação para o diâmetro das NPs seria de 20 ± 3 nm, com boa concordância com os resultados obtidos pelas análises de AFM. É interessante observar na figura V-9 que o pico (200) é mais intenso que o pico (111) (usualmente reportado como o mais intenso [24]). Isto pode indicar um crescimento preferencial de NPs de prata nessa orientação durante o processo de redução induzida por SPM.

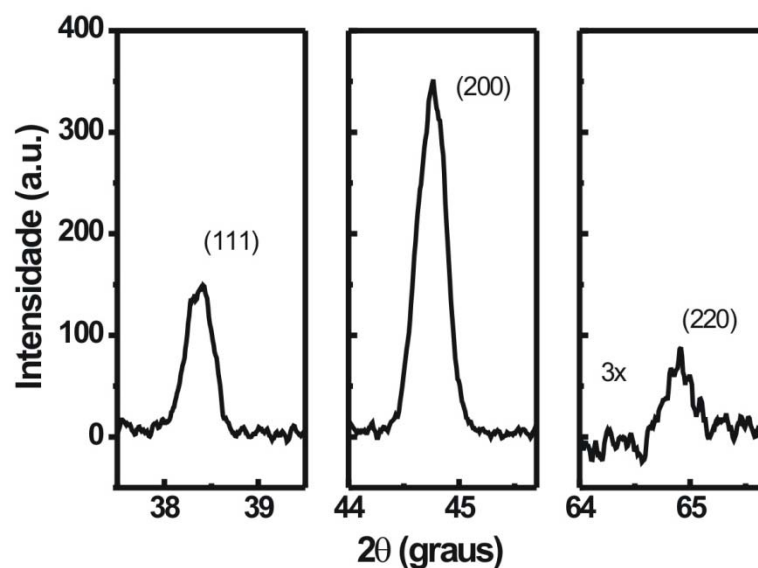


Figura V-9: Espectros de Raios-X obtidos usando uma linha Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$) de um aglomerado de NPs de prata reduzidas por técnicas de SPM. A intensidade do último espectro está multiplicada por 3.

V-3.7. Espectroscopia UV-VIS

As NPs produzidas via sonda de SPM também foram caracterizadas por espectroscopia UV-VIS, confirmando mais uma vez, serem Ag metálica (fig. V-10).

Um filme de ouro de aproximadamente 10 nm de espessura foi depositado por evaporação sobre um substrato de vidro. Em seguida, depositou-se um filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) sobre o filme de ouro. Dessa forma, tanto a transparência necessária para as medidas de transmissão quanto o contato elétrico exigido para a redução das NPs por SPM estavam garantidos. Uma grande área ($\sim 1 \text{ mm}^2$) foi reduzida pela sonda de AFM. Posteriormente, o filme de PVP mais o AgNO₃ não reduzido foi lavado, restando somente as NPs sobre o filme de Au. Espectros de transmissão foram obtidos inicialmente do substrato (vidro) e subtraídos dos espectros do filme de Au em uma região sem as NPs (fig. V-10 – linha vermelha) e em uma região onde as NPs estavam presentes (fig. V-10 – linha preta). O espectro de transmissão do Au foi subtraído do espectro contendo as NPs, resultando, então, no sinal proveniente somente das NPs (fig. V-10 – linha azul). O pico encontrado por volta de 500 nm para o filme de Au/substrato (linha vermelha) é a frequência de plasma do ouro e esta medida mostra que o filme se comporta como "bulk". A presença das NPs introduz uma linha de absorção bem marcada a 460 nm (linha azul). A frequência de plasma de superfície de um

filme contínuo de Ag (~10 nm de espessura) é de aproximadamente 300 nm. Mas, para NPs a frequência de ressonância de plasma pode variar significativamente dependendo do seu tamanho, forma e composição [25]. As NPs podem ser, portanto, formadas por Ag metálica.

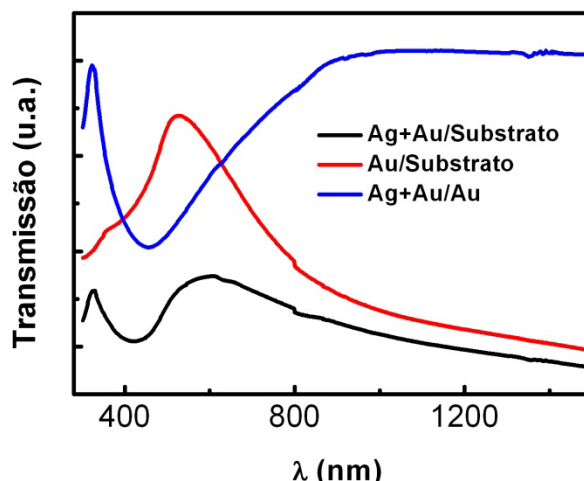


Figura V-10: Espectros de Transmissão de Au/substrato (linha vermelha), Ag+Au/Substrato (linha preta) e Ag+Au/Au (linha azul). É linha azul é resultado da subtração da linha preta pela vermelha.

V-3.8. Efeito SERS em PVP

A utilidade das NPs metálicas de prata também foi investigada por meio de experimentos SERS. Inicialmente, espectros Raman foram adquiridos para um filme puro de PVP depositado sobre o substrato de Si. As linhas pretas nas figuras V-11(a) e (b), representam espectros típicos [26]. Alguns modos vibracionais do PVP são observados a 615, 660, 820, 2925 e 2975 cm^{-1} [26]. Um pico grande devido ao modo vibracional do substrato de Si também pode ser observado na figura V-11(a).

Em outro substrato de Si foi depositado um filme de PVP+AgNO₃ (0,6:1) e algumas regiões do filme foram reduzidas pela sonda de SPM. Após a redução, o filme foi retirado (imerso em água) restando sobre o substrato somente as NPs de Ag reduzidas previamente. Um novo filme de PVP puro foi depositado sobre esse substrato, criando uma amostra idêntica a primeira, mas com regiões específicas contendo NPs de prata sob o filme. Novos espectros Raman foram obtidos sobre as regiões onde se encontravam as NPs de prata. Tal processo de remoção do filme de PVP+AgNO₃ (e não uma obtenção direta de um espectro

Raman) foi necessário devido à possibilidade de foto-redução desse filme [27-29], o que poderia produzir resultados enganosos. As linhas verdes das figuras V-11(a) e (b) mostram espectros representativos de uma região de puro PVP sobre NPs de Ag. A amplificação substancial da intensidade dos espectros Raman para os picos 660 e 2925 cm^{-1} é óbvia nos espectros verdes. Esses picos podem ser associados com deformações no anel N-C=O e estiramento simétrico de CH_2 no anel do PVP [26]. Tal amplificação é uma assinatura clara do efeito SERS causado pelas NPs de Ag. Portanto, além de demonstrar a utilidade das NPs, este resultado afirma a natureza metálica das mesmas crescidas pelo processo de redução controlada por SPM.

Os espectros Raman mostrados na figura V-11 foram obtidos com uma linha do laser $\lambda = 514,5 \text{ nm}$. A amplificação do sinal Raman do PVP também foi verificada com uma linha $\lambda = 488 \text{ nm}$, mas neste caso, a amplificação do sinal não foi tão intensa quanto para a linha $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

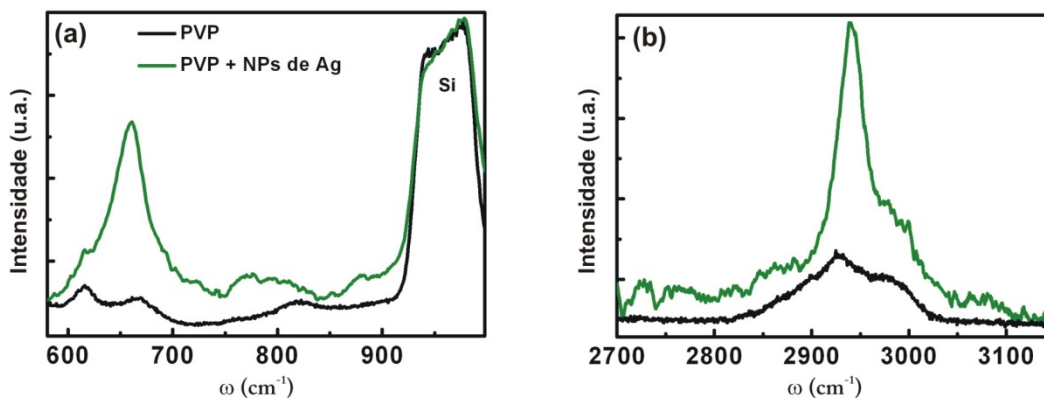


Figura V-11: (a) e (b) Espectros Raman de PVP (linhas pretas) e PVP sobre NPs de prata (linhas verdes). Linha do laser: $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

V-3.9. Decoração de Nanotubos de Carbono

Uma grande quantidade de aplicações tem sido propostas para NPs metálicas e uma delas é a decoração de nanotubos de carbono, que pode ser promissora para produzir melhores sensores, catalisadores e dispositivos eletrônicos [1-7]. Para demonstrar a aplicabilidade do processo de produção controlada de NPs via SPM, SWNTs foram decorados com NPs

metálicas, como mostrado na figura V-12. O mesmo SWNT aparece nas figuras V-12(a) e (b), antes e depois do processo de decoração, respectivamente.

Inicialmente, SWNTs foram depositados sobre um substrato de SiO₂. Imagens de AFM foram realizadas sobre a superfície da amostra para localizar alguns nanotubos (fig. V-12(a)). Em seguida, um filme de PVP+AgNO₃ (6:1) foi depositado sobre a amostra. Para o crescimento das NPs é necessário localizar os SWNT sob o filme de PVP+AgNO₃. Como toda a amostra está coberta com o filme polimérico de algumas dezenas de nanômetros de espessura (~ 60 nm), não é possível localizar nenhum SWNT com uma simples imagem topográfica de AFM. Mesmo quando a varredura é feita sobre a mesma região da amostra onde estão os SWNTs vistos na imagem da figura V-12(a), eles são completamente mascarados pelo filme polimérico (fig. V-12(c)). Portanto, a localização dos SWNTs é acompanhada por imagens de microscopia de força elétrica (EFM), pois SWNTs aparecem como regiões escuras em imagens de EFM, como mostrado na figura V-12(d) [30]. Depois da localização dos SWNTs pela imagem de EFM, um ponto sobre a superfície do nanotubo é escolhido para aplicar a tensão com a sonda de SPM e reduzir uma NP. No ponto indicado pela seta nas imagens das figuras V-12(b), (c) e (d) foi aplicada uma tensão de -5 V, por 10 s a 50 % RH. Em seguida, o filme foi removido por imersão em água e uma nova imagem de AFM foi realizada sobre a mesma região, evidenciando o SWNT decorado com NPs de Ag.

É interessante ressaltar que além da NP de prata crescida sobre a exata localização onde a tensão foi aplicada, outras NPs também decoram o SWNT. Esta decoração múltipla pode ser causada por dois fatores: (1) o processo de redução envolve transferência de carga para a amostra (incluindo o SWNT sob o filme) e (2) qualquer carga injetada sobre o SWNT é uniformemente distribuída ao longo de seu comprimento [30]. Portanto, o SWNT carregado uniformemente nucleia as NPs crescidas ao longo de seu comprimento, resultando em um nanotubo multidecorado. Todos esses experimentos foram realizados em ambiente com luz do dia, com algumas precauções para evitar exposição em excesso. Contudo, alguma fotoredução pode ocorrer [27-29], explicando a presença de algumas estruturas (provavelmente de Ag NPs) em lugares aleatórios sobre a superfície do substrato (fig. V-12(b)).

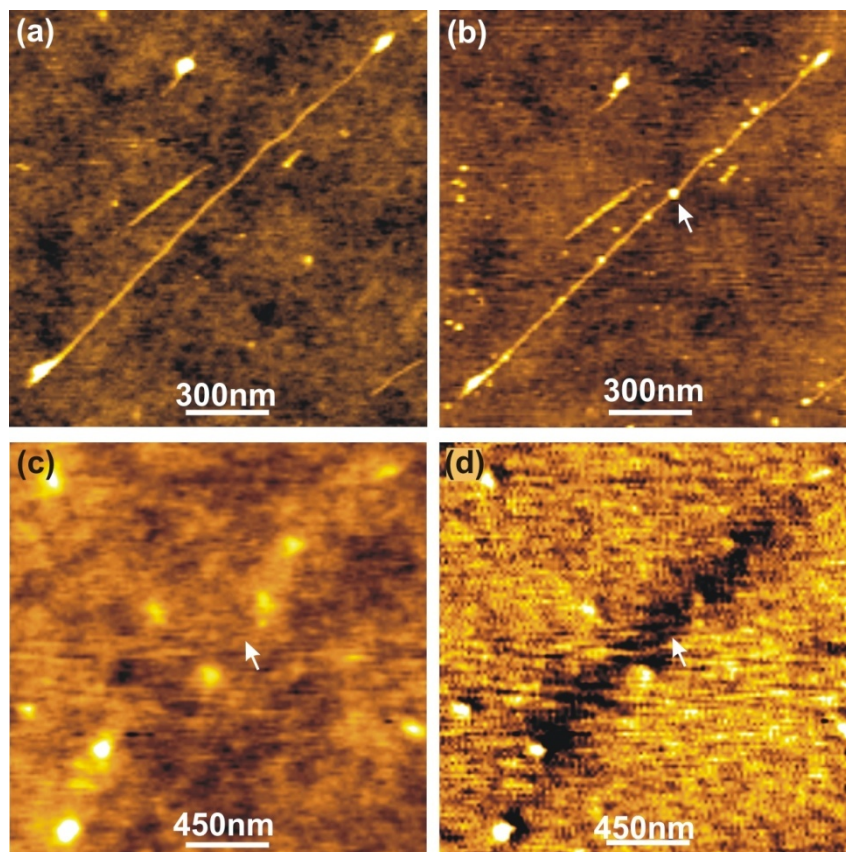


Figura V-12: (a) Imagem de AFM de SWNT sobre o substrato de SiO_2 ; (b) imagem de AFM da mesma região após o processo de decoração do nanotubo central com NPs de prata; (c) e (d) imagens de AFM e EFM, respectivamente, da mesma região mostrada em (a) depois de a amostra ter sido coberta com um filme de $\text{PVA}+\text{AgNO}_3$, mas antes de qualquer processo de redução. As setas em (b)-(d) mostram a posição da sonda de AFM durante a aplicação da tensão.

V-4. Conclusões do Capítulo V

Neste capítulo foi relatado um processo controlado para o crescimento direto de NPs através de técnicas de SPM. O controle de parâmetros relevantes, tais como concentração do precursor metálico, módulo da tensão aplicada, tempo de aplicação da tensão e umidade relativa do ar, proporciona precisão no crescimento e posicionamento das NPs. É possível crescer desde uma única NP de menos de 10 nm de diâmetro até dendritas formadas por milhares de NPs.

As NPs foram caracterizadas por Raios-X e Espectroscopia Óptica, confirmando sua natureza, que é Ag metálica.

Algumas aplicações do processo de crescimento controlado de NPs por sonda de SPM foram demonstradas através do efeito SERS em PVP e da decoração de SWNTs.

Todo o processo de redução de NPs foi otimizado e caracterizado para o sistema PVP+AgNO₃, mas demonstrou-se a possibilidade de crescimento de outras NPs, tais como Au, Ni e Rh. Acredita-se que este processo de redução controlada possa ser aplicado também a outros materiais, dependendo da necessidade de alguma aplicação específica.

V-5. Referências do Capítulo V

- [1] F. J. Owens, C. P. Jr. Poole, *The Physics and Chemistry of Nanosolids*, Wiley-Interscience, Roboken: USA, 2008.
- [2] J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.* **7**, 607, 1995.
- [3] Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Science* **298**, 2176, 2002.
- [4] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annual Review of Materials Science* **30**, 545, 2000.
- [5] T. Kraus, L. Malaquin, H. Schmid, W. Riess, N. D. Spencer, H. Wolf, *Nature Nanotech.* **2**, 570, 2007.
- [6] W. Cheng, N. Park, M. T. Walter, M. R. Hartman, D. Luo, *Nature Nanotech.* doi:10.1038/nnano.2008.279, 2008.
- [7] H. Chu, Z. Jin, Y. Zhang, W. Zhou, L. Ding, Y. J. Li, *Phys. Chem. C* **12**, 13437, 2008.
- [8] R. D. Piner, J. Zhu, P. Xu, C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661, 1999.
- [9] S. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Science*, **286**, 523, 1999.
- [10] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **262**, 218, 1993.
- [11] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001, 1990.
- [12] H. C. Day, D. R. Alleea, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2691, 1993.

- [13] E. Silva-Pinto, *Nanolitografia por Microscopia de Varredura por Sonda* (Dissertação de Mestrado), UFMG, 2005.
- [14] E. Silva-Pinto, A. P. M. Barboza, B. R. A. Neves, *Microsc. Microanal* **11**, 26, 2005.
- [15] R. Maoz, S. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **11**, 55, 1999.
- [16] E. Silva-Pinto, B. R. A. Neves, *Nanotechnology* **16**, 2923, 2005.
- [17] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian, J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 34, 1996.
- [18] B. S. Archanjo, G. V. Silveira, A.-M. B. Goncalves, D. C. B. Alves, A. S. Ferlauto, R. G. Lacerda, B. R. A. Neves, *Langmuir* **25**, 602, 2009.
- [19] W. T. Müller, D. L. Klein, T. Lee, J. Clarke, P. L. McEuen, P. G. Schultz, *Science* **268**, 272, 1995.
- [20] R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Savig, *Adv. Mater.* **12**, 424, 2000.
- [21] Y. Li, B. W. Maynor, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2105, 2001.
- [22] Q. Zhou, S. Wang, N. Jia, L. Liu, J. Yang, Z. Jiang, *Materials Letters* **60**, 3789, 2006.
- [23] W. Song, Y. Cheng, H. Jia, W. Xu, B. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science* **298**, 765, 2006.
- [24] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2**, 165, 2002.
- [25] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. V. Duyne, *Nature Materials* **7**, 442, 2008.
- [26] Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **110**, 23052, 2006.
- [27] A. Auerbach, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 9, 1984.
- [28] T. Baldacchini, A. C. Pons, J. Pons, C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, Y. Sun, M. J. Naughton, *Optical Society of America* **12**, 1275, 2005.
- [29] F. Stelacci, C. A. Bauer, T. Meyer-Friedrichsen, W. Wenseleers, V. Alain, S. M. Kuebler, S. J. K. Pond, Y. Zhang, S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **14**, 194, 2002.

[30] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256804, 2008.

Conclusões Finais

As técnicas de SPM, em especial a Microscopia de Força Atômica e Microscopia de Força Elétrica se mostraram ferramentas importantes para a escrita de padrões com cargas e para a modificação de materiais em nanoescala, como inicialmente proposto neste trabalho.

As possibilidades de injetar e quantificar cargas sobre superfícies isolantes por técnicas de SPM para investigar alguns aspectos típicos de dispositivos de armazenamento de dados foi largamente demonstrada. Através de análises cuidadosas dos processos de carga e descarga sobre amostras de PMMA e SiO₂, uma completa rotina para dispositivos de memória foi proposta, mostrando meios simples e efetivos para “escrever”, “ler”, “armazenar” e “apagar” informações. O controle do tamanho dos padrões de carga, a dispersão lateral e o tempo de armazenamento foram alcançados através da manipulação de parâmetros tais como umidade relativa do ar e caráter hidrofóbico/hidrofílico da superfície.

Alguns modelos teóricos foram apresentados para quantificar a carga na superfície dos dielétricos. Dentre eles, um novo modelo foi apresentado (Modelo II, capítulo III), onde os valores encontrados para a quantidade de carga concordam com os valores calculados a partir de modelos teóricos já existentes na literatura.

O esclarecimento da diferença na variação do sinal de EFM quando as imagens são realizadas com diferentes tensões aplicadas, mostrada experimentalmente e através de simulações teóricas no capítulo IV, é de grande importância para a análise da descarga de superfícies. Sem esse esclarecimento, pode-se concluir erroneamente que o processo de descarga se torna mais lento quando tensões são aplicadas na sonda ou no substrato durante a imagem de EFM. Através de modelos teóricos apresentados é possível prever qual é a melhor tensão de monitoração que aplicada na sonda ou no substrato durante a imagem de EFM mantém o sinal de EFM da região carregada por um maior período de tempo.

Um processo controlado para crescimento de NPs metálicas por técnicas de SPM também foi demonstrado. Pela primeira vez, a possibilidade de redução de materiais com precisão e reprodutibilidade induzida por SPM é demonstrada em analogia ao processo de oxidação induzido por SPM (AON), largamente estudado na literatura. O controle de parâmetros relevantes, tais como concentração do precursor metálico, tensão aplicada na sonda de SPM, tempo de aplicação da tensão e umidade relativa do ar, possibilita a precisão no crescimento e posicionamento das NPs. Algumas aplicações dessas NPs foram brevemente demonstradas e discutidas através de medidas SERS e decoração de SWNTs. Certamente, várias outras aplicações do processo de redução induzida e do controlado crescimento e posicionamento de NPs podem surgir através do presente trabalho.

Apêndice A

Programa em Linguagem FORTRAN

efm

! Descrição do programa: Cálculo da quantidade de carga e previsão das medidas de EFM

! quando tensões são aplicadas no lift
! Modelo: Interações entre um disco carregado e uma carga pontual

! Autores: Elisângela Silva Pinto 23/08/2007
! Diego Lourençoni Ferreira

! Variáveis e constantes utilizadas no programa:

! q = quantidade de carga presente no dielétrico (C)
! eps_0 = permissividade no vácuo ((C**2)/(Nm**2))
! eps = constante dieletrica do filme
! omega_R = frequência de ressonância da sonda (Hz)
! R = raio do disco carregado (região carregada na amostra) (m)
! Z = distância sonda-amostra (lift) (m)
! V = diferença de pontencial entre a sonda e a amostra (tensão aplicada no lift) (V)
! C = capacitância do sistema (C/V)
! DC = derivada da capacitância com relação a Z (C/Vm)
! t = tempo (min)
! r_sonda = raio da sonda (m)
! q_e = quantidade de carga elementar
! e = carga elementar (C)
! d = espessura do filme
! sigma = densidade de carga (eletrons ou buracos /m**2)
! delta_omega_0 = variação da frequência de oscilação da sonda para V = 0 (Hz)
! delta_omega_v = variação da frequência de oscilação da sonda para V diferente de 0 (Hz)

! program efm

! Declaração de variáveis:

! real pi, eps_0, eps, k, omega_R, C, DC, Z, V, A, B, r_sonda, d
! dimension t(300), delta_omega_0(300), q(300), delta_omega_v(300),
! &q_e(300), sigma(300), R(300)
! parameter(NMAX=10.0E0)

! Arquivo de entrada:

! open(5, file='descargasi onegati vo. dat', status='unknown')

! Arquivos de saída:

! open(6, file='descargasi onegati vo_omega_v. out', status='unknown')
! open(7, file='descargasi onegati vo_q. out', status='unknown')

! Parâmetros e constantes numéricas:

! pi=3.141592654E0
! eps_0=8.854187817E-12
! eps=3.9E0
! d=1.0E-7
! k=67.25E0
! omega_R=2.9867E5
! Z=5.0E-8
! r_sonda=3.0E-8
! e=1.602E-19

! Capacitância do sistema:

! C=(2.0E0*pi*eps_0*r_sonda)/((Z/(2.0E0*Z+r_sonda))+

```

                                efm
      &(d/(2.0E0*eps*d+eps*r_sonda)))
!
! Derivada da capacidade:
!
      DC=(-2.0E0*pi*eps_0*r_sonda**2.0E0)/
      &(Z+(d*(2.0E0*Z+r_sonda)/(2.0E0*eps*d+eps*r_sonda)))**2.0E0
!
      do I=1,0E0,NMAX
read(5,*) t(I), del ta_omega_0(I), R(I)
      end do
!
      do 527 V=-10.0E0,10.0E0,1.0E0
!
      do 427 I=1.0E0,NMAX
!
! Quantidade de carga:
!
      q(I)=sqrt((((-4.0E0*pi*eps_0*k)/(omega_R)))*)
      &((R(I)**2.0E0+Z**2.0E0)**1.5E0)*del ta_omega_0(I)
      q_e(I)=q(I)/e
      si gma(I)=q_e(I)/(pi*R(I)**2.0E0)
!
! Variação da frequência de oscilação da sonda:
!
      A=(-omega_R/((4.0E0*pi*eps_0*k)*(Z**3.0E0)))
      B=-C+((DC*Z)/(2.0E0))
      del ta_omega_v(I)=A*(q(I)**2.0E0+q(I)*V*B)
!
      write(6,*) V, t(I), del ta_omega_v(I)
427      continue
      write(6,*) " "
527      continue
!
      do I=1.0E0,NMAX
write(7,*) t(I), del ta_omega_0(I), q(I), q_e(I), si gma(I)
      end do
!
      close(5)
      close(6)
      close(7)
      stop
      end

```

Apêndice B

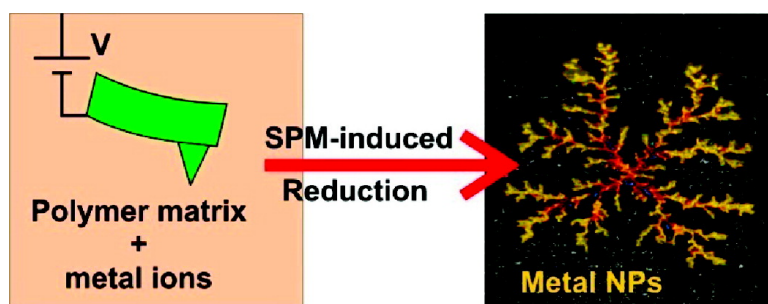
Publicações diretamente relacionadas à Tese

Controlled Growth and Positioning of Metal Nanoparticles via Scanning Probe Microscopy

Elisangela Silva-Pinto, Ana P. Gomes, Carlos B. Pinheiro, Luiz O. Ladeira, Marcos A. Pimenta, and Bernardo R. A. Neves

Langmuir, 2009, 25 (6), 3356-3358 • DOI: 10.1021/la900045f • Publication Date (Web): 12 February 2009

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on May 7, 2009



More About This Article

Additional resources and features associated with this article are available within the HTML version:

- Supporting Information
- Access to high resolution figures
- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article

[View the Full Text HTML](#)

Controlled Growth and Positioning of Metal Nanoparticles via Scanning Probe Microscopy

Elisangela Silva-Pinto, Ana P. Gomes, Carlos B. Pinheiro, Luiz O. Ladeira, Marcos A. Pimenta, and Bernardo R. A. Neves*

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Ave. Antonio Carlos, 6627 Belo Horizonte, MG, Brazil

Received January 6, 2009. Revised Manuscript Received February 3, 2009

A process enabling both the controlled growth and positioning of metal nanoparticles (NPs) is reported. Using scanning probe microscopy (SPM) techniques, metal NPs are directly grown in the region of interest via the reduction of metallic ions in a polymer matrix induced by a properly biased SPM tip. The metallic nature of these NPs is established via X-ray diffraction and surface-enhanced Raman spectroscopy experiments. Some initial applications of this process, such as the decoration of carbon nanotubes with metal NPs, are also briefly demonstrated and discussed.

Metal nanoparticles (NPs) are an essential constituent of many processes that take place on the nanoscale: from inorganic catalysis to biosensor development.^{1–7} For some of these proposed processes to become a reality (i.e., a technological application), a few barriers must be overcome.^{1–4} Commonly, a missing feature is the ability to control both the growth and positioning of the metal NPs. Even though conventional chemical and electrochemical growth routes yield enormous amounts of NPs, placing these particles in their position of interest has been revealed to be a good challenge, and some approaches to achieve this goal have been reported.^{5–7} In some cases, the large number of NPs produced via these processes hinders the development of a simpler and more precise positioning method.^{1,2,4} In this direction, some approaches point toward the direct growth of metal NPs in their position of interest. As an example, Chu and co-workers employ electrochemical dip-pen nanolithography to deposit metallic NPs in specific regions of the sample.⁷

When it comes to controlled matter manipulation (and modification) on the nanoscale, several scanning probe microscopy (SPM) techniques have been proven to be valuable tools.^{7–17} In particular, SPM-based local anodic oxidation^{9,10} has been employed to modify metals and semiconductors, producing

several nanodevices from single-electron transistors to gas sensors.^{13,14} In this method, while a properly biased SPM tip scans the sample surface, the contamination layer (mostly water) creates an electrochemical medium that enables the local oxidation process.^{9–11,13,14} Even though such SPM-based electrical modification of materials has been widely explored (see refs 7–14 and references therein), there are only a few reports of the SPM-induced reduction of materials.^{7,15–17}

Bringing the above paragraphs together, this letter reports on a process of SPM-induced (and controlled) reduction of metal ions to metal nanoparticles on a polymer matrix. Gold, silver, nickel, and rhodium NPs have been successfully grown with the developed process using their respective salts/halides (HAuCl₄, AgNO₃, NiCl₂, and RhCl₃·3H₂O) dissolved to a thin-film polymer matrix. (Poly(vinyl pyrrolidone), PVP, and poly(vinyl alcohol), PVA, were both successfully employed throughout this work.¹⁸) The electrochemical reduction reaction is controlled by the applied bias between the SPM tip and sample in a manner similar to SPM-induced local oxidation.^{9–14} Previous studies on SPM-induced reduction^{7,16,17} employ a positive tip bias during the reduction process, whereas in the present work negative tip biases were used.¹⁸ However, in some cases where a positive tip bias is reported, the reduction occurs at the tip,¹⁷ which is then completely analogous to the application of a negative tip bias and the reduction taking place at the sample surface, as in the present case. Nevertheless, the need for a water-soluble (polar) polymer matrix (PVP or PVA) indicates that the polymer also participates in the reaction.^{1,2,4,18,19} Finally, even the water contamination layer on both the tip and sample surface not only may serve as an electrochemical medium but also may participate in the reaction, enabling metal ion reduction.¹⁸

Therefore, in controlling the SPM tip positioning, metal NPs are directly created in the desired location. The number of grown NPs is controlled by both the concentration of metal precursors within the polymeric matrix and the tip–sample biasing.¹⁸ Also, as in the anodic oxidation case, the ambient humidity also affects the efficiency of the reduction process: the higher the humidity, the more efficient the reduction.^{9,10,13,14,18} After NP growth, the remaining polymeric matrix (with nonreacted metal ions) can be removed simply by immersion in pure water. Because of its

* Corresponding author. E-mail: bernardo@fisica.ufmg.br.

(1) Owens, F. J.; Poole, C. P., Jr. *The Physics and Chemistry of Nanosolids*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2008.
 (2) Fendler, J. H.; Meldrum, F. C. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 607.
 (3) Sun, Y. G.; Xia, Y. N. *Science* **2002**, *298*, 2176.
 (4) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
 (5) Kraus, T.; Malaquin, L.; Schmid, H.; Riess, W.; Spencer, N. D.; Wolf, H. *Nat. Nanotech.* **2007**, *2*, 570.
 (6) Cheng, W.; Park, N.; Walter, M. T.; Hartman, M. R.; Luo, D. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 682.
 (7) Chu, H.; Jin, Z.; Zhang, Y.; Zhou, W.; Ding, L.; Li, Y. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *12*, 13437.
 (8) Crommie, M. F.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M. *Science* **1993**, *262*, 218.
 (9) Dagata, J. A.; Schneir, J.; Harary, H. H.; Evans, C. J.; Postek, M. T.; Bennett, J. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 2001.
 (10) Day, H. C.; Allelea, D. R. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2691.
 (11) Maoz, R.; Cohen, S.; Sagiv, J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 55.
 (12) Silva-Pinto, E.; Neves, B. R. A. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2923.
 (13) Matsumoto, K.; Ishii, M.; Segawa, K.; Oka, Y.; Vartanian, B. J.; Harris, J. S. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 34.
 (14) Archanjo, B. S.; Silveira, G. V.; Goncalves, A.-M. B.; Alves, D. C. B.; Ferlauto, A. S.; Lacerda, R. G.; Neves, B. R. A. *Langmuir* **2009**, *25*, 602.
 (15) Müller, W. T.; Klein, D. L.; Lee, T.; Clarke, J.; McEuen, P. L.; Schultz, P. G. *Science* **1995**, *268*, 272.
 (16) Maoz, R.; Frydman, E.; Cohen, S. R.; Sagiv, J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 424.
 (17) Li, Y.; Maynor, B. W.; Liu, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2105.

(18) See Supporting Information.

(19) Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165.

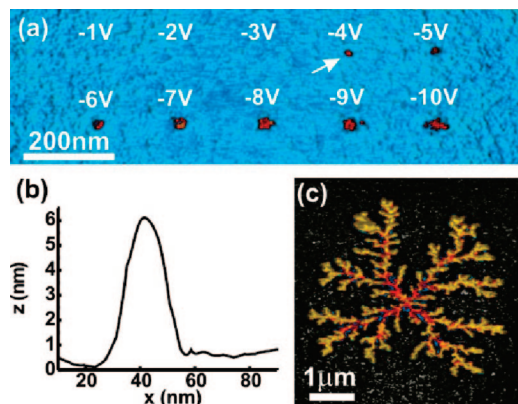


Figure 1. (Color online) (a) AFM image of a PVP/AgNO₃ (6:1) matrix (in blue), where Ag NPs (in red) were grown on specific regions by the application of tip bias pulses ($t = 1$ s) with different values (as indicated). (b) AFM line profile of the Ag NP indicated by an arrow in part a. (c) AFM image of a large Ag NP dendrite (red-yellow) grown in a high-concentration (0.6:1) PVP/AgNO₃ matrix (in black).

small thickness (~ 50 nm), this film-removal process has very little, if any, influence on the NP position. It is probable that the reduction does not occur only on the film surface, but also across it, forming a string of adjacent NPs.¹⁸ So when the film is removed, NPs in contact with the substrate remain at the surface.

Figure 1 illustrates some growth investigations of Ag NPs. The atomic force microscopy (AFM) image in Figure 1a shows the polymeric matrix (PVP + AgNO₃, 6:1 mass concentration; ambient humidity, 30%) in blue shades, where some individual and small groups of Ag nanoparticles were grown, as shown in red. This image summarizes the effect of tip-sample bias on NP growth: there is a threshold voltage V_t below which no reduction occurs (typically -3 V $< V_t < -5$ V, depending on the metal precursor, humidity, and concentration). Above V_t , the number of produced NPs increases with bias, indicating similar behavior to the SPM-induced local oxidation.^{10,14} Figure 1b shows an AFM profile of the Ag NP indicated by an arrow in Figure 1a. The observed NP diameter (at fwhm) is 16 nm with a height of ~ 6 nm, which is typical for the vast majority of NPs. (A careful inspection of Figure 1a reveals that larger agglomerates are indeed formed by similarly sized NPs.¹⁸) Considering that the measured NP diameter is broadened by tip-sample convolution, a “real” NP diameter in the 5–10 nm range can be inferred from AFM imaging. By increasing the metal salt concentration significantly in the polymer matrix, a large number of NPs can be grown, as illustrated in Figure 1c, where an AFM image shows a large dendrite formed by Ag NPs (PVP/AgNO₃ concentration = 0.6:1; bias = -12 V; pulse duration = 1 s; ambient humidity = 34%). It is important to note that such dendrites are agglomerates formed by hundreds or thousands of adjacent NPs and not by a single continuous metal structure.¹⁸ All data and discussions presented in Figure 1 for Ag NPs on the PVP matrix are applicable to other metal NPs investigated in this work (Au, Ni, and Rh) and to the PVA matrix, with slight variations on specific values of bias thresholds and NP concentration.¹⁸

Even though metal (Ag, Au, Ni, and Rh) ion reduction on a polar polymer matrix (PVP and PVA) is a known process where the polymer actively participates in the electrochemical oxidation–reduction reaction,^{1,2,4,18,19} further characterization is needed to prove the metallic nature and usefulness of the nanoparticles shown in Figure 1. Therefore, samples with large metal dendrites (Figure 1c) were prepared, and collimated beam X-ray diffraction experiments were carried out.¹⁸ Figure 2a shows a diffractogram of a Ag NP agglomerate (performed with filtered

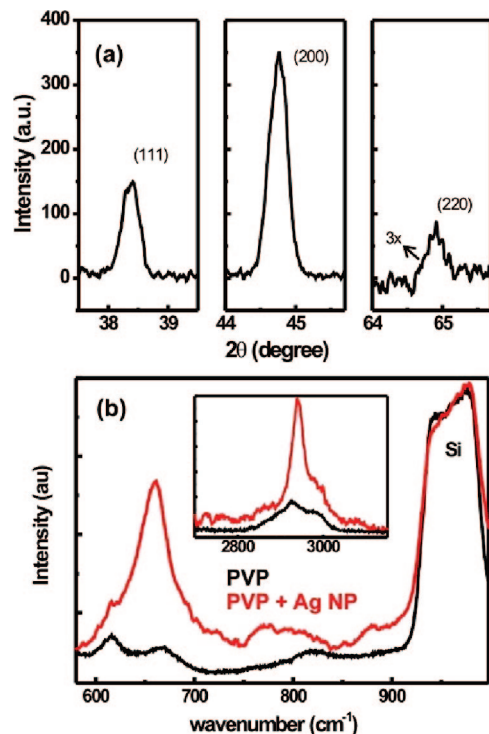


Figure 2. (Color online) (a) X-ray diffractogram of an agglomerate of silver nanoparticles using Cu K α line $\lambda = 1.5419$ Å. The intensity in the last plot is multiplied by 3. (b) Raman spectra of PVP (black lines) and PVP with Ag NPs (red lines).

Cu K α radiation). The three observed peaks are associated with the (111), (200), and (220) planes of metallic Ag, confirming the metallic nature of NPs. Considering the width of the diffraction peaks in Figure 2a and using Scherrer’s equation,¹ an approximate NP diameter of 20 ± 3 nm is obtained, in fair agreement with the AFM analysis. Also interesting in Figure 2a is that the most prominent peak is the (200) one, rather than the (111) peak, as usually reported in the literature.¹⁹ This may indicate a preferential growth of Ag NPs in this orientation during the SPM-induced reduction process. Although X-ray diffractograms were acquired for Ag NPs only, the similarity of the oxidation–reduction process for all metal ions in the polymeric matrix suggests that all other NPs (Au, Ni, and Rh) should also be of a metallic nature.

The usefulness of these metallic NPs was also investigated through surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) experiments, as shown in Figure 2b. Initially, Raman spectra were acquired for pure PVP thin films spin coated onto Si substrates, and the black line in Figure 2b represents a typical spectrum. Some characteristic vibrational modes of PVP are observed at 615, 660, 820, 2925, and 2975 cm^{-1} .²⁰ A large peak due to a vibrational mode of the Si substrate is also observed and labeled in Figure 2b. This film was rinsed, and in a second step, Ag NPs were grown on specific sites of a new PVP + AgNO₃ film. After reduction, the remaining film of this sample was rinsed away, leaving only Ag NPs on the sample surface. A pure PVP thin film was then spin coated again, creating an identical sample to the first one but with Ag NPs at specific sites, where additional Raman spectra were acquired. Such a process of removing the PVP + AgNO₃ film (and not directly acquiring the Raman spectra) is necessary because of the photoreduction process that takes place in this system,^{21–23} which could produce misleading results.

(20) Borodko, Y.; Habas, S. E.; Koebel, M.; Yang, P.; Frei, H.; Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23052.

(21) Auerbach, A. *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *45*, 939.

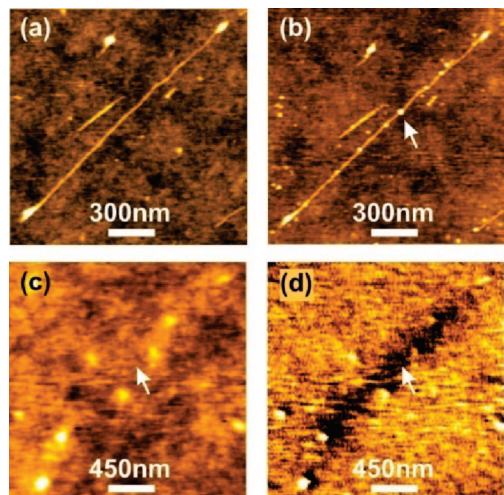


Figure 3. (Color online) (a) AFM image of single-walled carbon nanotubes on the SiO_x substrate. (b) AFM image of the same region after the central nanotube has been decorated with Ag NPs. (c, d) AFM and EFM images, respectively, of the same region in image a after the sample has been covered with a PVP + AgNO_3 thin film but before any NP-induced growth. The arrows in b–d indicate the position of the AFM tip during bias application.

The red lines in Figure 2b show a representative spectrum of a region of the pure PVP film on top of the Ag NPs. The substantial enhancement of the Raman scattering intensity for the peaks at 660 and 2925 cm^{-1} is obvious in the red spectra; these peaks are associated with $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ring deformation and the symmetric stretch of CH_2 in the PVP ring.²⁰ Such an enhancement is a clear signature of the SERS effect on PVP caused by the Ag NPs. Moreover, besides demonstrating the usefulness of these NPs, this result asserts the metallic nature of NPs grown via the SPM-controlled reduction process.

Myriad applications have been proposed for metal NPs, and a promising one is the decoration of carbon nanotubes with NPs, yielding better sensors, catalysts, and electronic devices.^{1–7} Therefore, to demonstrate the applicability of the current process further, single-wall carbon nanotubes (SWNTs) were decorated with metal NPs, as shown in Figure 3. Initially, in Figure 3a, a micrometer-sized SWNT atop the SiO_x substrate is portrayed in the diagonal of the AFM image. Figure 3b shows the final result, with several Ag NPs decorating the SWNT. The process of SWNT decoration is different from simple NP growth: because the sample (including SWNTs) is covered with a polymeric film a few tens of nanometers thick, it is not possible to locate any SWNT via

simple AFM topography. Even when imaging on exactly the same region of the chosen SWNT, as shown in Figure 3c, it is completely masked by the polymer film. Therefore, the localization of SWNTs is accomplished via electrostatic force microscopy (EFM) imaging because SWNTs appear as dark regions in the light background representing the polymeric matrix, as shown in the EFM image in Figure 3d.²⁴ Hence, after the EFM-enabled location of the desired SWNT, a spot is chosen for the SPM bias application (NP growth), which is indicated by the arrows in Figure 3b–d. A bias pulse ($V = -5\text{ V}$, $t = 10\text{ s}$, ambient humidity 50%) was applied on such spot, and in sequence, the polymer film was rinsed away and the AFM image in Figure 3b was acquired. It is interesting that besides the Ag NP on the exact location of the bias pulse application (arrow in Figure 3b) other NPs also decorate the SWNT. This multiple decoration may be accounted for by two facts: (1) the reduction process via bias application involves charge transfer to the sample (including the buried SWNT) and (2) any charge injected onto a SWNT is uniformly distributed along its length.²⁴ Therefore, the uniformly charged nanotube nucleates NP growth all along, resulting in a multidecorated SWNT. All of these experiments were carried out in ambient daylight, with some cautions to avoid excessive exposure. Therefore, photoreduction^{21–23} is expected to occur to some extent, explaining the appearance of additional particles (probably Ag NPs) at random places on the substrate in Figure 3b.

In conclusion, in this letter we report a controlled process for the direct growth of metal nanoparticles via SPM techniques. The control of relevant parameters (precursor concentration, bias voltage, pulse duration, and humidity) enables the accurate growth and positioning of a single NP or the growth of large dendrites formed by thousands of NPs. Some applications of these NPs in SERS and SWNT decoration are briefly shown and discussed. We hope that many other applications of both the SPM-induced reduction process and the controlled growth and positioning of NPs may be derived from the present work.

Acknowledgment. We are grateful to Laboratório de Raios-X do CPMTCC-IGC for the acquisition of X-ray diffractograms and to Dr. Adelina P. Santos, CDTN-CNEN, for the SWNT samples. Financial support from Fapemig, CNPq, Instituto de Nanotecnologia/MCT, and Rede Nacional de Pesquisas em Nanotubos de Carbono is also acknowledged.

Supporting Information Available: Experimental details on sample preparation and characterization, including AFM images of Au, Ni, and Rh NPs. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

LA900045F

(22) Baldacchini, T.; Pons, A. C.; Pons, J.; LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Sun, Y.; Naughton, M. J. *Opt. Soc. Am.* **2005**, *12*, 1275.

(23) Stelacci, F.; Bauer, C. A.; Meyer-Friedrichsen, T.; Wenseleers, W.; Alain, V.; Kuebler, S. M.; Pond, S. J. K.; Zhang, Y.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 194.

(24) Barboza, A. P. M.; Gomes, A. P.; Archanjo, B. S.; Araujo, P. T.; Jorio, A.; Ferlauto, A. S.; Mazzoni, M. S. C.; Chacham, H.; Neves, B. R. A. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 256804.

Charge Injection on Insulators via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices

E Silva-Pinto and B R A Neves*

Laboratorio de Nanoscopia, Departamento de Física, UFMG, Avenida Antonio Carlos,
6627, Belo Horizonte, 31270-901, Brazil

* E-mail: bernardo@fisica.ufmg.br

Abstract. The idea of contact electrification aiming the development of nano-scale data storage devices has been explored through a careful investigation of charge injection on insulating films (SiO₂ and PMMA) via scanning probe microscopy techniques. A complete route for data storage, showing simple and effective ways to write (inject the charge with an atomic force microscopy (AFM) tip), to read (detect the charge with electric force microscopy), to store (keep sample charge by changing ambient and surface conditions) and to erase the information (make the discharge process faster) is proposed and discussed. A detailed study of the influence of several parameters like AFM mode, bias voltage, relative humidity and surface hydrophobicity is also presented to optimize both charge injection and discharge processes. Results show that monitoring parameters such as ambient relative humidity and surface hydrophobic/hydrophilic character enable the control of pattern size, lateral dispersion, and storage time. The charge polarity is also dependent on the surface hydrophobicity and either positive or negative charges can become more appropriate for storage depending on the surface hydrophobic/hydrophilic character.

1. Introduction

Charge distributions on insulators are of great interest, both scientifically and technologically, in areas such as tribocharging, piezo- and pyroelectric polymers, electrets, and electrophotography¹. The seminal work of Stern and co-workers, proposing Electric Force Microscopy (EFM), showed that it is possible to inject and quantify charges on insulators at a sub-micrometer scale almost two decades ago¹. Since then, several sub-sequent works tried to explore this idea of contact electrification on a variety of materials²⁻¹¹. Some works have investigated the potential of charge writing for directed nano-assemblies of biomolecules and nanomaterials on solid substrates²⁻⁵. Others have examined the idea of contact electrification and its measurement to develop data storage devices⁶⁻¹¹. This paper reports on a study of charge injection on dielectric films (poly-methyl methacrylate – PMMA and silicon dioxide – SiO₂). The charge injection on these dielectrics has been intensely studied^{2,3,5-8}. The present work, in addition to a careful review about the process of charge injection, investigates and presents a complete route for nano-scale memory devices.

Electric charges are injected by contact electrification when a biased Atomic Force Microscopy (AFM) tip is brought into contact with the sample and it is monitored by EFM¹, also used to characterize both charging and discharging process. The control of both storage time and erasing still is a significant challenge. In other words, it is easy to inject charge (write different patterns on the surface) and to visualize it (read it). However, keeping such pattern for long times (storage time) and controlling the discharge of this surface region (erase) is trickier. Several experimental parameters are investigated in order to optimize the charge injection: bias voltage, ambient conditions and surface properties. Concomitantly, different ways to inject the charge, by contact or dynamic modes are also discussed. It is shown that is possible to manipulate both storage time and charge pattern size (“bit size”) through the control of the ambient

relative humidity (RH) and surface hydrophobicity (SH). Some simple methods to increase the discharge process are also presented, resulting, altogether, in a potential route for data storage. In other words, this work delivers simple and effective ways to write (inject the charge with an AFM tip), to read (detect the charge with EFM), to store (keep the charge on the sample changing ambient and surface conditions) and to erase the information (make the discharging process faster).

Moreover, a careful study regarding the influence of surface hydrophobicity (through functionalization) on SiO₂ charging reveals a two-fold possibility when choosing the best charge polarity to be injected: negative charges are advantageous for hydrophobic surfaces, while positive charges are more appropriate for hydrophilic surfaces, respectively. This result should be helpful in material nano-assembly studies where such materials might need positive or negative patterns for deposition: it is possible to tune the substrate surface to the appropriated hydrophobicity, enabling a more efficient material transfer and assembly.

2. Experimental Section

2.1. Samples

The silicon dioxide (SiO₂) film is 100 nm thick, thermally grown on n-Si substrate (resistivity: 0.020 Ω.m). In some cases, its surface is functionalized with hexamethyldisilazane (HMDS) by immersion for different periods (sample A – 60 s in HMDS; sample B – 600 s; sample C – 1200 s; and sample D – 300 s) followed by annealing at 120 °C for 1 h.

As a representative polymer film, poly(methyl methacrylate) (PMMA, (C₅O₂H₈)_n) 950 K on anisole is used. The substrate is n-Si (resistivity de 0.020 Ω.m) and the film is deposited by spin coating. Controlling the rotation speed of the spinner enables the

control of PMMA film thickness and, for most samples, a 230 nm-thick film is employed.

2.2. Experimental procedure

All experiments were carried out on a Veeco Instruments Nanoscope IV MultiMode microscope, where the ambient relative humidity is controlled by a homemade environmental chamber. Two types of conducting AFM probes were employed: a conventional type, made out of highly doped Si, and metallic type, where a thin metal film (Au) covers the entire conventional probe. Figure 1 illustrates both the charging and monitoring processes: the charge is injected by contact electrification when the biased AFM tip is put in contact with the sample surface (contact mode – CM, figure 1(a)) or when the biased tip oscillates with small amplitudes, periodically touching the surface (dynamic mode – DM, figure 1(b)). After charge injection, an EFM image is acquired over the surface region where the charge was previously injected (figure 1c). Figure 2 shows typical AFM (figure 2(a)) and EFM (figure 2(b)) images of a PMMA film after injection of a square pattern of dots in Contact Mode. The topographical image in figure 2(a) shows no apparent modification of the PMMA film after charge injection, whereas the electrical image (figure 2(b)) clearly identifies the charged regions. In the EFM images, charged regions are identified through a negative frequency shift $\Delta\omega$, which can be used to estimate the areal density σ of injected charges^{12,13} (see Appendix). Figure 2 illustrates, thus, both “write” and “read” processes of a hypothetical data storage device¹⁻¹¹.

3. Results and Discussions

3.1. Charge Injection: Contact and Dynamic Modes

As expected from a contact electrification process, the injected charge on the insulator surface always has the same polarity of the applied bias on the AFM tip. Thus, injecting positive or negative charges on the dielectric surface is possible simply by applying positive or negative bias on the tip, respectively. In the contact mode (CM) (figure 1(a)), a conductive AFM tip is brought into contact with the sample for a short period (typically ~ 0.1 s) and a bias V is applied between them. Charge injection experiments were carried out for both conventional and metallic AFM probes and some results are shown in figure 3(a). Initially, for both probe types, the injection bias is kept fixed and the tip-sample force varies. While for metallic probes, there is no force influence on the amount of injected charge (data not shown), for conventional probes, there is a significant dependence of the injected charge amount with the applied force, as shown in the left plot of figure 3(a): as tip-sample force increases (from tens up to hundreds of nN), the amount of injected charge also increases. This effect is probably related to the presence of a thin silicon oxide insulating layer on the tip of a conventional probe, which hinders charge transport from tip to sample. As force increases, cracks in this oxide layer may appear, facilitating charge transport. Such result indicates, thus, that large tip-sample forces (\sim hundreds of nN) should be applied to increase charge injection efficiency when using conventional (non-covered) probes. Additionally, the right plot in figure 3(a) also shows the influence of the applied bias on the injected charge amount. Keeping all other parameters fixed, three different biases were applied (a: -10V; b: -15V; and c: -20V) between tip and sample. It is clear in this plot that the larger the bias, the greater the amount of injected charges. Considering the tip-sample-substrate set as a capacitor, where the conductive plates are the tip and the n-Si substrate and the dielectric is PMMA or SiO₂ film, the injected charge should be proportional to voltage applied between the plates, as observed^{1-3,7-11}.

In figure 3(b), the feasibility of charge injection on insulating surfaces by dynamic mode (DM) is also verified. In this mode, during injection, the oscillation amplitude is reduced to 10% of the cantilever free oscillation amplitude and both bias V and bias time t are controlled. Figure 3(b) indicates that the amount of injected charges is proportional to both bias and injection time, as expected. It is interesting to note that the same conventional-type tip was used to inject charges by CM (figure 3(a) - right) and by DM. The results shown on these plots indicate that the contact mode is more effective for charge injection than the dynamic mode (for $V = -20V$, an injection period of 0.5s in CM injects more charge than a period of 60s in DM). Such observation is related to the fact that, in CM, a constant electrical contact (rather than intermittent, as in DM) facilitates charge injection. Nevertheless, it should be remembered that the CM could damage the insulator surface (for compliant samples) and/or the tip (for hard samples). In such a case, DM injection could, eventually, prove to be a better option.

In both writing processes (Contact Mode and Dynamic Mode), a biased tip is placed in physical contact with the dielectric film and different processes may occur, producing charge accumulation at the surface. Some evidences obtained from the results suggest the specific process of elementary charge injection, but it does not hinder the possibility of a process combination (e.g.; ion and elementary charge injection), producing the specific charge at the surface.

The first experimental evidence that the charge measured at the surface after charge writing is not simply a polarization in the dielectric film comes from the observation of the polarity of such charge, which is the same of the tip during the injection process. For example, if the tip has a negative charge when it is in contact with the film, a negative charge is observed in the surface of the film by EFM technique. If

such a process should cause a simple polarization on the film, then an opposite “charge” would be observed.

After the process of charge writing, the surface was scanned by AFM, EFM and in some cases by PCM (Phase Contrast Microscopy), where the AFM and PCM techniques did not evidence any modification on the film surface. In some cases, where a high charge density was present at the surface, some topographic features were observed in the AFM images, but such features are artifacts produced by the injected charges. These artifacts disappear quickly (in a couple of minutes), when the charge is still present at the surface, but with a smaller density. Thus, there is no evidence that any chemical modification should be occurring on the surface.

Two processes could explain the charge accumulation on the surface: The first one is that electrons can migrate from the tip to insulator film or from the film to tip depending of the polarity of the bias applied on the tip. The second one is that ions OH^- and H^+ , originated from water molecules present between tip and film surface, accumulate at film and tip surface. For example, if a negative bias is applied on the tip during the charge writing, ions H^+ and OH^- would migrate to tip and dielectric surface, respectively, producing an accumulation of negative charges at the surface. Despite its long history, the nature of charges (electrons or ions) generated by contact electrification on dielectrics still is the motivation of several studies¹⁴⁻²². Some works consider the mechanism of electron injection into dielectric materials¹⁴⁻¹⁷, while others favor ion transfer¹⁸⁻²¹. More recently, Liu and Bard identified, via electrochemical experiments, electrons rather than ions as the charges generated by contact electrification²², which is in agreement with the experimental observation of the present study.

3.2. SiO_2

Just after growth, the SiO_2 surface is initially composed by hydrophobic siloxane groups (Si-O-Si). However, after long exposure to ambient conditions, the chemisorption of water molecules occurs on this surface and it becomes covered with hydrophilic silanol groups (Si-OH)²³⁻²⁵. These silanol groups may attract and bind water by physisorption (through hydrogen bonds) producing a water layer at the film surface²³⁻²⁵. The physisorption process is strongly dependent on the ambient relative humidity (RH), while the chemisorption is not. Therefore, when the sample is placed under dry air conditions (RH = 0 %), the water layer thickness might decrease, but silanol groups remain on the surface. They can be removed only by annealing, which dehydrate the surface and transform silanols back into siloxanes²⁴. Nevertheless, when the sample is exposed back to ambient air, these surface siloxanes react with the water and gradually revert to hydrophilic Si-OH again²⁴. Since the hydrophobic character of the SiO_2 surface varies upon exposure to ambient conditions, its bare surface might not be the best option for the development of any data storage device. Therefore, a more stable process to render the SiO_x surface permanently hydrophobic should be employed; and hence, this work uses functionalization with hexamethyldisilazane (HMDS), where polar silanol groups are substituted by non-polar trimethyl silyl groups following the reaction^{23, 26}:



Such HMDS functionalization reduces the number of silanol groups at the SiO_2 surface, but the coverage with trimethyl silyl groups is not complete and is proportional to the immersion time in HMDS²³. Therefore, some samples with different HMDS coverage were prepared by immersion for distinct periods in HMDS and their charging behavior was also compared to bare silica samples. When charge is injected at an aged and bare silicon dioxide surface (before previous treatment with HMDS) at ambient conditions

(RH: 50 %), it is virtually impossible to visualize any charge at the surface via EFM imaging. Probably, the charge has a fast lateral dispersion at the surface because of the water layer adsorbed at the silanol groups²⁷. When charge is injected under dry air conditions (RH: 0 %), a somewhat weak EFM signal (from negative charges only) is present, as shown in figure 4(a). Even then, the charges dissipate in a few tens of seconds. It is also interesting to note in figure 4(a) that no EFM signal is observed from regions where positive charges were injected.

On the other hand, after functionalization with HMDS (for 300 s – sample D), figure 4(b) shows that charges with both polarities (positive and negative) can be readily injected. Moreover, the charge amount is larger (when compared to bare SiO₂), more spatially localized (smaller “bit size”) and lasts for much longer times even at ambient conditions (RH: 50%). These EFM images (Fig. 4) were acquired without any bias applied on the tip. Thus, when the tip scans the charged surface, a polarization is induced on the tip producing an attractive EFM signal, regardless the charge polarity on the surface¹³. Some previous works suggested that SiO₂ would be a poor option for data storage due to its large lateral surface conduction; however, the results in figure 4 show that this situation can be reversed through a proper functionalization of the silica surface^{23, 26, 27}.

A careful inspection of figure 4 also suggests that the dispersion of positive and negative charges on the sample surface might be different (the discharge of positive charges is faster than negative charges). Therefore, with the intent of studying the storage capacity for both polarities on functionalized silicon dioxide films, samples with different HMDS coverage were prepared and investigated (samples A, B and C, described on experimental section). Figure 5 shows profiles of EFM images from regions where negative (left) and positive (right) charges were injected on sample A

(green line), B (red line) and C (blue line). It is clear in figure 5 that as HMDS surface coverage increases, the EFM signal (injected charge amount) also increases for both polarities (though this effect is more pronounced for positive charges). It is also evident in figure 5 that charge dispersion on the sample surface decreases as HMDS coverage increases, i.e., the EFM image (charge) profile becomes narrower. Such charge localization effect would certainly be useful in achieving smaller charge patterns (smaller “bit size” or larger “bit density”) and can be explained as follows: as HMDS coverage increases, the quantity of water sites adsorbed on silanol groups and on the modified surface decreases and, thus, the charge lateral diffusion becomes slower^{23, 24, 26}.

Another very interesting result portrayed in figure 5 is the possibility of controlling the polarity of the charge which is more efficiently injected on the silica surface. For sample A, with small HMDS coverage, the EFM signal (charge) is larger for negative charges than for positive charges ($|V| = 20$ V for both cases). However, when HMDS coverage increases (samples B and C), the signal from positive charges grows faster and, eventually, becomes larger than the signal from negative charges ($|V| = 20$ V for all cases). This result shows that, by a proper control of the surface functionalization (hydrophobicity), it is possible to choose which charge polarity is easier (more efficient) to store.

In order to gain further insights of both charging and discharging processes, the initial time evolution of EFM signals shown in figure 5 was monitored for 10 min. The percentage of charge that remained on the surface after 10 min and the radius variation during this time are shown on table 1. Again, as HMDS coverage increases, the amount of remaining charges increases and their surface dispersion decreases. It is worth noting that, for sample C, no further surface charge dispersion is observed for negative charges

and almost no charge decay is observed for positive charges. There are several possible charge decay mechanisms, which are usually classified into two groups: external or internal decay²⁸. The external decay occurs either by the presence of remaining silanol groups or by adsorbed water molecules on these groups. The modified surface with the non-polar trimethyl silyl groups also retain some water molecules, since any hydrophobic surface adsorb water from the air²¹. Although the water on these surfaces is probably localized on islands and does not form a continuous film, its presence, hence, affects surface conductivity²¹.

These decay mechanisms can be handled with appropriate surface functionalization and ambient humidity control. The internal decay is normally associated to charge carriers drift and diffusion into the insulator bulk region caused either by field-enhanced scattering and/or the presence of mobile charges in this bulk region²⁸. Water clusters can also be present, buried in some oxides down to 40 nm from the surface, enhancing electrical conduction in some cases²⁹. Therefore, the internal decay should not be affected by a change in the environmental conditions. Hence, returning to the data in table 1, the following results can be discussed: (i) for all samples, the negative charge decay is very small. Around 93% of the initial charge is kept on the SiO₂ surface independent on the sample coverage with HMDS. However, the radius variation is dependent on surface coverage: while for sample A (with the smallest coverage), the radius variation is 78 nm; for sample C (with the largest coverage) the radius remains constant. Following the discussion on the paragraph above, these results indicate that an external decay mechanism should be the main responsible for discharge of negative charges. Probably, the inherent water layer on the SiO₂ is the responsible for discharge. As the sample surface is functionalized with HMDS, such conductive layer fades away accordingly. Nevertheless, water molecules

can still be adsorbed in both silanol groups, which remain from an incomplete HMDS coverage, and trimethyl silyl groups (the amount of adsorbed water in hydrophilic regions is larger and more significant than in hydrophobic ones). Therefore, for low HMDS coverage (sample A), such water “pools” in silanol groups may be responsible for the lateral diffusion of negative charges, resulting in a significant radius variation. On the other hand, as coverage increases (samples B and C), this lateral diffusion decreases due to a decreased number of water molecules on the surface^{23, 26}. (ii) For positive charges, both charge quantity and radius variation depend on HMDS coverage. Like the mechanism for negative charges, the water layer and silanol groups should be responsible for the decay and diffusion of positive charges, which, again, are a direct function of HMDS surface coverage.

The time evolution of the discharge process for both positive and negative charges was further investigated for longer periods and also different ambient conditions; and the results are summarized in figure 6. An intermediary coverage sample was employed (sample D – see the Experimental section) and, in figure 6, full (open) symbols indicate 50% of RH (0% of RH) and blue (red) colors indicate positive (negative) charges, respectively. Figure 6(a) shows a plot of $\ln(q)$ versus time, where q is the elementary charge amount. Assuming an exponential discharge process, with a characteristic time constant τ and an initial elemental charge q_0 , ($q(t) = q_0 e^{-t/\tau}$) then $\ln(q(t))$ should be linear with time ($\ln(q(t)) = \ln(q_0) - \frac{t}{\tau}$). Using this simple model, figure 6(a) shows that the discharge process for both polarities can be described by two exponential decays with different time constants, τ_1 (up to ~ 10 min) e τ_2 (above ~ 10 min). Table 2 shows the numerical values of both τ_1 and τ_2 for all cases, where τ_2 is normally larger than τ_1 . The occurrence of two different time constants (related to two distinct discharge

processes) could be associated to the existence of mobile charge carriers at the surface (mostly water molecules), which are predominantly subjected to an external charge decay process; and bulk charge carriers, which are predominantly subjected to an internal decay mechanism. Naturally, both time constants τ_1 and τ_2 may not represent a single mechanism (internal or external) but, rather, they might be a combination of them.

Table 2 also shows that the discharge process for negative charges is always faster than for positive charges at 50% RH. However, the first time constant, τ_1 , for this polarity increases significantly at 0% RH. This last observation suggests that an external decay mechanism occurs only on the first characteristic discharge time τ_1 . In other words, the presence of water molecules on the sample surface has a stronger influence on the first characteristic time τ_1 , indicating a prevalence of this external mechanism during the initial decay τ_1 . On the other hand, an internal decay mechanism, which may also occur during all discharge process, is more effective during the second characteristic discharge time τ_2 .

The lateral charge dispersion (visualized by the radius variation of the injected charge) is shown in figure 6(b) for both positive and negative polarities and two distinct relative humidities. Both positive and negative charges present a smaller dispersion (radius variation) at 0% RH, confirming once again the influence of surface water at SiO_2 on the lateral charge dispersion. Actually, figure 6(b) indicates that there is virtually no lateral dispersion for negative charges at 0% RH. Under higher humidity conditions (50% RH), charge dispersion is more pronounced, especially for positive charges. These results can also be related to an external decay mechanism, where both water layer and silanol groups at the surface rule the lateral dispersion and discharging mechanisms. The fact that the lateral dispersion and discharge of positive charges are

highly dependent on the water and silanol content of the surface may explain the results of figure 4(a), where no EFM signal is observed for positive charges injected on bare silica. Even at 0% RH, the lateral dispersion/discharge processes might be very fast at the silanol-reach SiO₂ surface.

3.3. PMMA

After the SiO₂ study, a completely analogous investigation was carried for PMMA thin film samples. Differently from SiO₂, the PMMA surface is hydrophobic³⁰ and, therefore, no surface treatment is necessary before charge injection. Figure 7 shows the time evolution of both the discharging process (figure 7(a)) and radius variation (figure 7(b)) for both polarities (positive – blue; negative – red) and ambient conditions (full symbols – 60% RH; open symbols – 0% RH). As shown in figure 7(a), the charge injection efficiency is larger for positive than negative charges. At the same time, no spatial dispersion of either negative or positive charges is observed at any ambient condition, as shown in figure 7(b). Normally, the charge penetration into the bulk of an insulator is dependent on charge polarity, charge density and other characteristics of the insulator surface, such as the density of charge traps²⁸. Therefore, the results in figure 7 indicate that positive charges might penetrate deeper into the bulk of PMMA, resulting in a smaller surface area while providing a stronger EFM signal²⁸.

Figure 7(a) and table 3 also show that the charge decay, for both polarities, can be described by two exponential decays as in the SiO₂ case, which, again are strongly dependent on the ambient relative humidity (the drier the ambient, the longer the injected charge lasts, especially for negative charges). Opposite to SiO₂ behavior, though, no lateral dispersion occurs either for positive or negative charges. As shown in figure 7(b), the radius of charged regions remains constant either at 60 % or 0 % RH.

Such observation is probably associated to the nature of the PMMA surface: being hydrophobic, its surface might not have a thick conductive water film at its surface like SiO₂, precluding, thus, the charge lateral dispersion.

At 0% RH, the amount of injected charge is smaller than when the charge is injected at ambient humidity for both studied materials. This result could suggest a migration of ions to film. However, a previous work, which suggested ion transport during the contact electrification, proposed that little or no contact electrification would occur in the absence of moisture²¹. However, in the present case, a measurable amount of charges still is injected at 0% RH. Whitesides proposed that there is a segregation of hydroxide ions at the interface between a surface of some polymeric films like PMMA and a thin layer of adsorbed water²¹. The presence of these hydroxide ions could favor the accumulation of negative charges at polymer surface. Thus, a larger amount of negative charges, than positive charges, could be stored at PMMA surface. However, the present work shows an opposite result: injecting positive charges is more effective than injecting negative charges on PMMA surface.

Therefore, the results suggest that the charge writing process involves contact electrification between a biased metallic tip and a dielectric film where the mainly mechanism that produces charge accumulation at the surface is the migration of elementary charge from the tip to film or vice versa.

3.4. Data Storage

From a data storage perspective, the write and read processes were discussed in the paragraphs above, investigating mechanisms related to charge manipulation (injection, decay and etc...). As shown in figures 2 and 4, different patterns can be achieved via a relative movement of the tip during the charge injection process. Smaller

and long-lasting patterns can be accomplished through the control (manipulation) of the hydrophobic/hydrophilic character of the insulator surface and the relative ambient humidity. Nevertheless, from this data storage perspective, an important property is missing, which is the “erase” feature of a hypothetical device. Therefore, some mechanisms of fast discharging (erasure) are also proposed and discussed. The most intuitive, and simple, method for discharging would be analogous to the injection mechanism, but with a grounded tip. Indeed, such process successfully and selectively discharges a given sample region (data not shown). However, it is very time consuming: even though the charging process takes only fractions of a second (in Contact Mode), the discharging of the same region through a grounded tip takes tens of seconds, making it unviable for any eventual real application. As a consequence, an alternative method for fast and selective discharging was investigated (which can be applied to both Contact and Dynamic modes): the application of a pulse of opposite bias on the sample surface with the AFM tip. After several tests, it was found that the best “erasing” results are obtained via the application of a fast and small bias pulse of opposite polarity. A large bias pulse leads not only to discharge, but also, in some cases, to a sub-sequent charging with the current tip polarity. Likewise, the use of a small discharging bias, but for longer discharging periods, also eventually results in charge reversal, as shown in figure 8. Figure 8(a) shows an EFM image from a PMMA surface when a positive charge was injected by AFM tip using the Dynamic mode. Applying a fast and opposite bias pulse ($V = -12V$ and $t = 1s - DM$) results in an effective “erasure” of the previously recorded information, as shown in the EFM image of figure 8(b). However, when the same bias pulse is applied on the surface for a longer period ($t = 30s - DM$), a measurable signal is observed in the EFM image again, as shown in figure 8(c), which

indicates the effective injection of opposite (negative) charges during this “erasure” process.

4. Conclusions

In conclusion, this paper explores the possibility of injecting and quantifying charges on insulator surfaces by SPM techniques to investigate some typical features of a data storage device (“write”, “read” and “erase”). Through a thorough analysis of both charging and discharging processes on SiO₂ and PMMA samples, a complete route for data storage is envisaged, showing simple and effective ways to write, to read, to store and to erase the information. The control of pattern size, lateral dispersion and storage time can be achieved through the manipulation of parameters such as ambient relative humidity and surface hydrophobic/hydrophilic character.

Appendix

Charge Quantification

The surface charge density on the insulator surface associated with the frequency variation on EFM image can be estimated by approximating the charged region by a homogeneous distribution of charge in a small flat disk of radius R. An induced charge that develops on the conductive AFM tip can be set as point charge. Then, the electrical force gradient acting between the charged disc and the point charge on the EFM tip can be given by¹²:

$$F' = -\frac{q_s \sigma}{2\epsilon_0} \frac{R^2}{(R^2 + Z^2)^{3/2}} \quad (2)$$

where q_s is the induced charge on the tip, σ is the surface charge density on the disk, ϵ_0 is the air dielectric permittivity and z is the tip-sample distance during EFM imaging.

The induced charge on the tip can be approximated by the total charge on the disk ($q_s = -q$) and $q = \pi\sigma R^2$.

The force gradient can be associated with the frequency variation of the cantilever during the EFM image by¹³:

$$F' = -\frac{2k}{\omega_0} \Delta\omega \quad (3)$$

where k is the cantilever spring constant, ω_0 is the resonant frequency of the cantilever, and $\Delta\omega$ is the frequency variation measured by EFM image. Then, the total charge on the surface can be associated with the frequency variation of the cantilever by:

$$q = \left[\frac{-4\pi\epsilon_0 k}{\omega_0} (R^2 + Z^2)^{3/2} \Delta\omega \right]^{1/2} \quad (4)$$

As an example, the charge injected on the PMMA film is estimated using equation (4), yielding a charge of 1.57 EC/nm^2 , when a tip with $k = 14.7 \text{ N/m}$ and $\omega_0 = 1.62 \times 10^5 \text{ Hz}$ was used (EC = elementary charges). This specific EFM image was acquired with a distance tip-sample of 50 nm (Z).

Acknowledgments

Financial support from Fapemig, Capes, CNPq and Instituto de Nanotecnologia/MCT are acknowledged. ESP is thankful to CNPq for her scholarship.

References

1. J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin and D. Rugar, Appl. Phys. Lett. 53, 2717 (1988)
2. N. Naujoks and A. Stemmer, Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects 249, 69 (2004)

3. L. Rossier and V. Le Nader, *Nanotechnology* 19, 135301 (2008)
4. P. Mesquida, H. F. Knapp and A. Stemmer, *Surf. Interface Anal.* 33, 159 (2002)
5. E. T. Enikov and A. Palaria, *Nanotechnology* 15, 1211 (2004)
6. C. Schonenberger, *Physical Review B* 45, 3861 (1992)
7. Y. Sugawara, Y. Fukano, T. Uchihashi, T. Okusako, S. Morita, Y. Yamanishi, T. Oasa and T. Okada, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12, 1627 (1994)
8. S. Morita and Y. Sugawara, *Thin Solid Films* 393, 310 (2001)
9. T. Mélin, D. Deresmes and D. Stiévenard, *Applied Physics Letters* 81, 5054 (2002)
10. S. Barbet, T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes and D. Stiévenard, *Physical Review B* 73, 045318 (2006)
11. H. Hieda, K. Tanaka and N. Gemma, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 1234 (1996)
12. I. Sokolov, D. S. Smith, G. S. Henderson, Y. A. Gorby and F. G. Ferris, *Environ. Sci. Technol.* 35, 341 (2001)
13. D. A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Wiley-VCH, New York (2001)
14. D. K. Davies, *Static Electrification*, Inst. Phys. Conf. Ser., Adlard & Son, Dorking (1967), Vol. 4, p.29.
15. D. K. Davies, *Br. J. Appl. Phys* 2, 1533 (1969)
16. C. B. Duke and T. J. Fabish, *J. Appl. Phys.* 49, 315 (1978)
17. J. Lowell and A. C. Rose-Innes, *Adv. Phys.* 29, 947 (1980)
18. W. R. Harper, *Static Electrification*, Inst. Phys. Conf. Ser., Adlard & Son, Dorking (1967) Vol. 4.
19. A. F. Diaz and D. Fenzel-Alexander, *Langmuir* 9, 1009 (1993)
20. A. F. Diaz, D. Fenzel-Alexander, D. Wollmann and J. A. Barker, *Langmuir* 8, 2698 (1992)

21. L. S. McCarty and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 2188 (2008)
22. C. Liu and A. J. Bard, *Nature Materials* 7, 505 (2008)
23. W. Olthuis and P. Bergveld, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 27, 4 (1992)
24. W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li and H. Dai, *Nano Letters* 3, 2 (2003)
25. L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 173, 1 (2000)
26. J. A. Voorthuyzen, W. Olthuis and P. Bergveld, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 24, 255 (1989)
27. R. F. Gouveia, C. A. R. Costa and F. Galembeck, *J. Phys. Chem.* 109, 4631 (2005)
28. G. M. Sessler, *Electrets*, Springer Verlag, Berlin (1980)
29. S. Wolf, *Silicon Processing for the VLSI Era*, Lattice Press, USA (1995), Vol. 3.
30. N. S. Tambe and B. Bhushan, *Ultramicroscopy* 105, 238 (2005)

E. Silva-Pinto, Charge Injection on Insulator via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices, Figure 1.

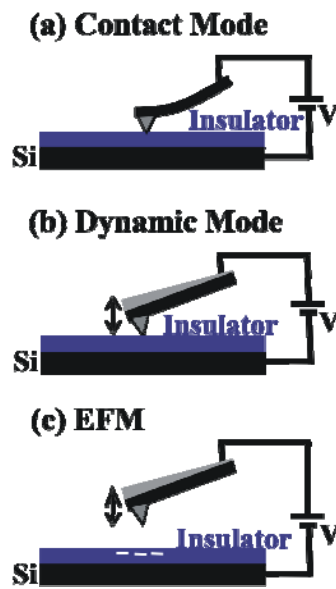


Figure 1. (Color online) Schematic drawing of (a) charge injection by Contact Mode (CM) and (b) Dynamic Mode (DM), and (c) EFM image.

E. Silva-Pinto, Charge Injection on Insulator via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices, Figure 2.

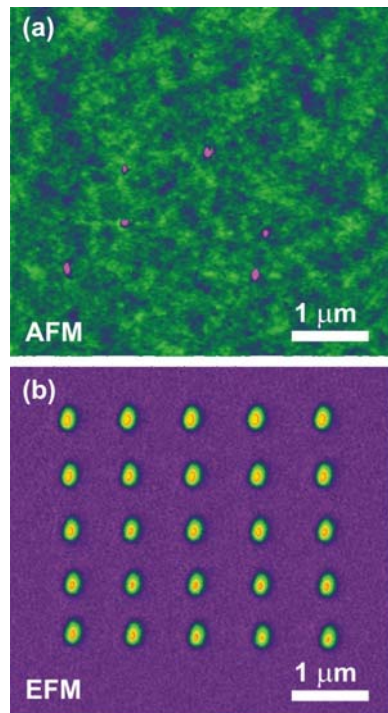


Figure 2. (Color online) AFM (a) and EFM (b) images of the same region of a PMMA film after charge injection in a square pattern using the Contact Mode and a bias $V = 12$ V.

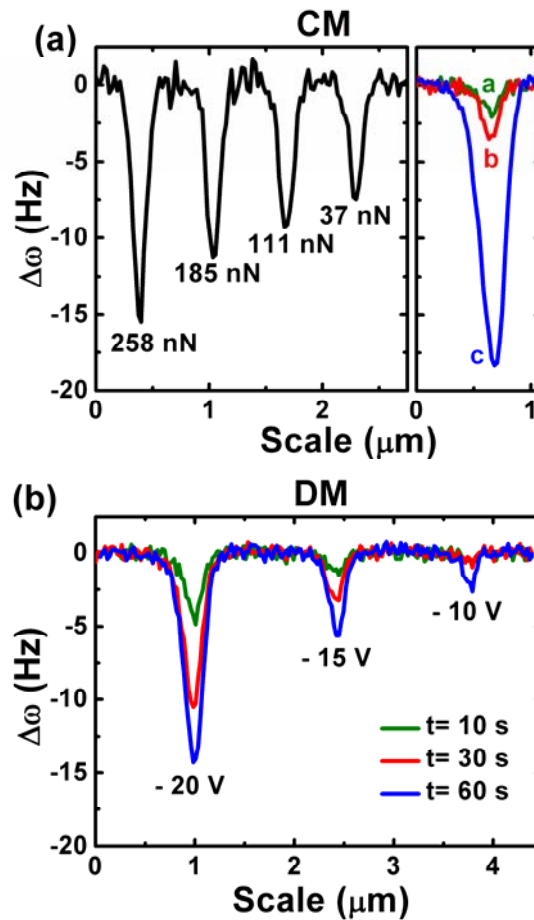


Figure 3. (Color online) (a) Right - EFM image profile of regions where negative charges were injected by CM on PMMA surface; Bias: -10 V (a – green line), -15 V (b – red line) and -20 V (c – blue line). Left – EFM profile of a charged region showing the effect of tip-sample force on the charge injection for a conventional conducting probe. The tip-sample force is indicated in the figure; (b) EFM image profile of a region where negative charges were injected by DM on PMMA surface; Bias: -10 V, -15 V and -20 V (from right to left) ; Injection period: 10 s (green line), 30 s (red line) and 60 s (blue line).

E. Silva-Pinto, Charge Injection on Insulator via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices, Figure 4.

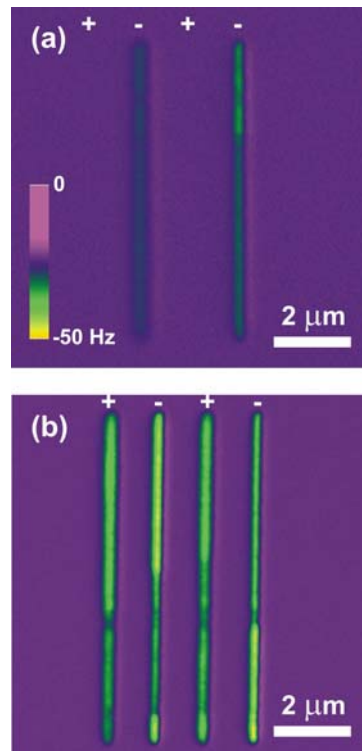


Figure 4. (Color online) (a) EFM image of region where positive (+) and negative (-) charges were injected on SiO₂ surface without HMDS treatment at 0 % RH; (b) EFM image of region where positive (+) and negative (-) charges were injected on SiO₂ surface functionalized by HMDS at 50 % RH. The color bar in (a) indicates the frequency shift scale on both images; the tip is not biased during EFM imaging.

E. Silva-Pinto, Charge Injection on Insulator via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices, Figure 5.

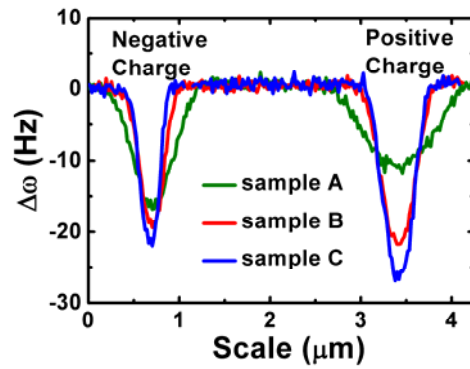


Figure 5. (Color online) EFM image profiles of a region where negative charges (left) and positive charges (right) were injected on samples with different HMDS coverage: sample A (green line), B (red line) and C (blue line) which were immersed by 60, 600 and 1200 s, respectively, in HMDS before the charge injection.

E. Silva-Pinto, Charge Injection on Insulator via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices, Figure 6.

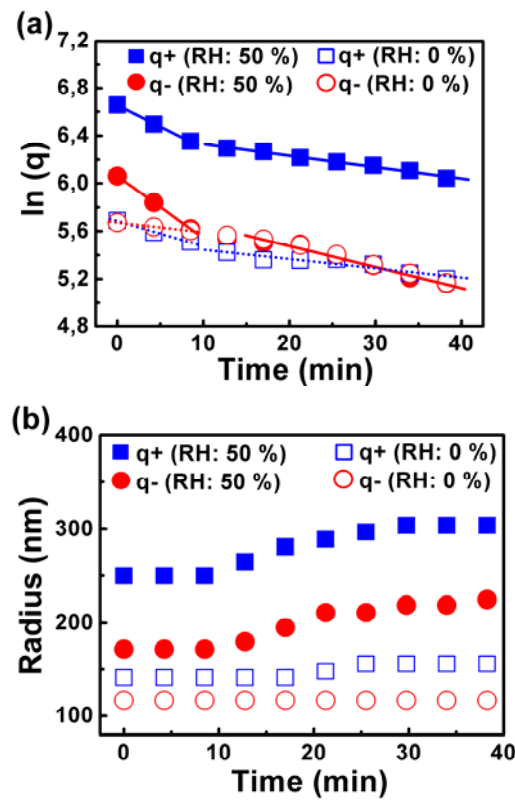


Figure 6. (Color online) (a) Discharging and (b) radius variation for both polarities (red circles - positive charges; blue squares - negative charges) on a SiO₂ surface functionalized with HMDS (sample D). The experiments were realized at 50 % RH (full geometric forms) and at 0 % RH (empty geometric forms).

E. Silva-Pinto, Charge Injection on Insulator via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices, Figure 7.

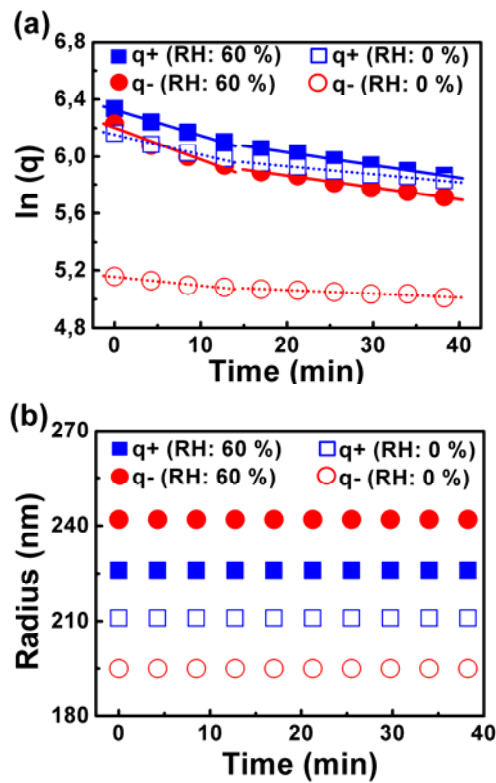


Figure 7. (Color online) (a) Discharging and (b) radius variation for both polarities (red circles - positive charges; blue squares - negative charges) on PMMA surface. The experiments were realized at 60 % RH (full geometric forms) and at 0 % RH (empty geometric forms).

E. Silva-Pinto, Charge Injection on Insulator via SPM Techniques: Towards Data Storage Devices, Figure 8.

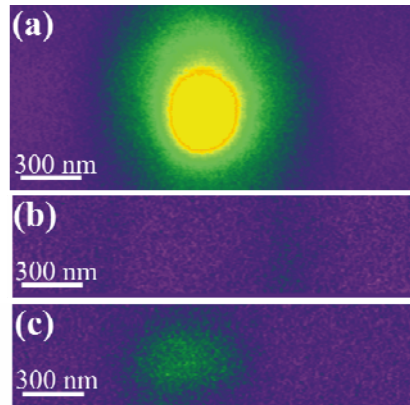


Figure 8. (Color online) EFM images after (a) positive charge injection on PMMA surface and after negative pulses of -12 V by (b) 1 and (c) 30 s; z scale: 10 Hz.

Table 1. Percentage of charge that remained at the SiO₂ surface 10 min after the charge injection and radius variation in this time interval on samples A, B and C.

Samples	Positive Charge		Negative Charge	
	Q (%)	ΔR (nm)	Q (%)	ΔR (nm)
A	93	78	64	49
B	93	25	83	29
C	92	0	99	10

Table 2. Time constants for positive and negative charge decay at 50 % and 0 % RH on SiO₂ surface.

RH	Positive Charge		Negative Charge	
	τ_1 (min)	τ_2 (min)	τ_1 (min)	τ_2 (min)
50 %	28	105	19	57
0 %	48	129	121	57

Table 3. Time constants for positive and negative charge decay at 60 % and 0 % RH on PMMA surface.

RH	Positive Charge		Negative Charge	
	τ_1 (min)	τ_2 (min)	τ_1 (min)	τ_2 (min)
60 %	55	110	49	119
0 %	71	175	167	389