## CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

States States and

http://www.cbpf.br

## APLICAÇÕES DA MICROSCOPIA À NANOTECNOLOGIA

# **ANDRÉ LUIZ PINTO**



**CBPF** 

# Roteiro

3

#### Introdução

- O que é Nanotecnologia?
- o O arsenal disponível para "ver" a matéria condensada
- Histórico do Mundo da Microscopia
- Microscópio Eletrônico de Transmissão
- Microscópio Eletrônico de Varredura
- Nanolitografia por por Feixe de Elétrons
- A Utilização de Feixe de Íons
- Comentários Finais
  - o LabNano



(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning^{TM}

#### Estrutura dos Sólidos Policristalinos



 Materiais policristalinos
 Cada centímetro cúbico pode conter milhões de pequenos cristais























## Relação Propriedades x Microestrutura

Busca-se, em geral, controlar as seguintes propriedades dos materiais:

- limite de resistência à tração;
- limite de escoamento;
- ductilidade
- tenacidade;
- resistência à corrosão;
- resistência à fadiga;
- resistência à fluência;
- condutividade elétrica;
- propriedades magnéticas.

Para tal, costuma-se alterar as seguintes características:

- composição química
- fases presentes na temperatura de trabalho;
- controle das precipitações e segregações;
- controle da morfologia das fases presentes;
- textura cristalográfica;
- cristalografia do contorno de grão.

## O que é Nanotecnologia?

- Proposta de R. Feynman:
  - o Escrever um enciclopédia na ponta de um alfinete
- Definição atual:
  - Toda tecnologia usufrui das dimensões reduzidas da matéria para obter alguma propriedade diferenciada

Dimensionality classification of nanostructures ( L < 100 - 500 nm )

## Dimensionalidade de Nanoestruturas

Nanoestrutura é definida com uma estrutura em que pelo menos uma das dimensões é menor ou igual a uma dimensão crítica d\* (d≤d\*≈100nm). O valor de d\* não possui determinada magnitude, sendo fisicamente determinado pela característica crítica de um determinado fenômeno físico e dando origem, assim, ao efeito do tamanho.

Pokropivny, V. V., Skorokhod, V. V., Physica E 40, 2008, p. 2521-2525.



### O que desejamos observar?

18

- Morfologia da matéria
- Materiais amorfos
  - Morfologia
  - Composição química
    - × Composição atômica
    - × Estado de ionização
    - × Estrutura molecular
  - Presença de ordenamento de curto alcance

- Materiais cristalinos
  - o Morfologia
  - o Composição química
    - × Composição atômica
    - × Estado de ionização
    - × Estrutura molecular
  - o Estrutura cristalina
  - Defeitos
    - × Classificação
    - Quantificação
  - Natureza das interfaces entre os domínios cristalinos
  - Textura cristalográfica





O 1º microscópio foi construído em 1595 por H. Lippershey, S. Jansen e Z. Jansen.

O termo microscópio com criado por G. Faber para denominar o microscópio construído por Galileu (chamado por ele de "occhiolino") Microscópio produzido por Hooke e micrografia de cortiça



Wikipedia



#### Histórico - Microscopia Ótica



## Preparação para Luz Refletida



Contorno de grão



A observação em luz refletida demanda uma superfície polida e atacada

Callister, 2000









#### Por que elétrons?

26

 Através do Princípio da Dualidade Onda-Partícula de de Broglie (1924) podemos associar o momento da partícula ao seu comprimento de onda

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

• Energia cinética do elétron a partir do seu potencial de aceleração  $m_e v^2$ 

$$eV = \frac{m_o v}{2} \Rightarrow p = m_o v = \sqrt{2m_o eV}$$

Comprimento de Onda

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_o eV}}$$



http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/davger.html#c1



Ruska recebeu o prêmio Nobel em 1986 pelo 1º microscópio eletrônico (transmissão) em 1931



Knoll e Ruska em Berlim nos anos 1930

Williams e Carter, 1996

1° MET comercial Metropolitan Vickers EM1 (1936)

http://www.wikipedia.org

#### Heidenreich é o primeiro a produzir amostras finas para serem transparentes aos elétrons em 1949, logo seguidos por Bollmann (Suiça) e Hirsch (Cambridge).

Evolução

29

 Grupo de Sir Peter Hirsch desenvolve a teoria de contraste por difração, escrevendo um texto referido com a "bíblia" de MET.





#### **Um MET moderno** 32 Lift arem D -HT cable Electron gun Wehnelt unit Accolerating voltage tube -Gas inlet Electron gun 2nd beam deflector coil-Electron gun 1st beam deflector coil 2nd condenser lens coil Anode chamber isolation valve-Condenser lens stigmator coil 1st condenser lens coil-Spot alignment coil $\boxtimes$ Condenser lens 1st beam 3rd condenser lens coil deflector coil Condenser lens 2nd beam Condenser aperture assemblydeflector coil Condenser minilens (CM lens) Goniometercoil - Objective aperture assembly Specimen holder-Objective lens stigmator coil Objective lens liner tube Objective minilens (OM lens) coil Objective lens coil-- 1st image shift coil1 - 2nd image shift coil Field limiting aperture Intermediate lens stigmator coilintermediate lens coils Sec. 1 Projector lens beam deflector-coil--com Projector lens coil Viewing chamber isolation valve Binoculars-High resolution diffractionn chambe Small screen Viewing-chamber-- Large screen Viewing window-Dispensing magazine. Receiving magazine-Camera chamber-Jeol





Figura de difraçãoFigura de difração dede policristaisWilliams e Carter, 1996um monocristal

Von Ardene construiu, em 1939, o primeiro Scanning Transmission Electron Microscope (STEM)

35



http://www.wikipedia.org

#### **STEM - Histórico**

# STEM

36

No STEM, um feixe convergente tão pequeno quanto possível varre a amostra sem variação de inclinação simulando a incidência paralela de um TEM.



#### Williams e Carter, 1996



Williams e Carter, 1996



Zworykin, em 1942, foi o 1º a construir um MEV na RCA; com uma resolução de 50nm, seu trabalho definiu os avanços a serem buscados nas próximas 3 décadas.

Mas foram as pesquisas iniciadas por Sir Charles Oatley, em 1948, na Universidade de Cambridge que levaram ao lançamento em 1965 do 1º MEV comercial.



**MEV - Histórico** 

Cambridge S150





## Evolução

- O grupo de Sir Charles Oatley resolveu a maior parte dos problemas mapeados por Zworykin, entre eles a detecção eficiente de elétrons secundários, desenvolvida por Everhart e Thornley (1960).
- A Metropolitan Vickers (AEI) produziu uma versão do SEM III do grupo de Cambridge, mas ao comercializar vendeu uma versão de seu microanalisador que foi devolvida. Esta versão do SEM III foi instalada no Paper Research Institute of Canada (PPRIC) e utilizada por diversas empresas.
- Oatley convence então a Cambridge Instruments Company a produzir dois protótipos do SEM V para a Du Pont, assim nasce o Mark I Stereoscan.
- Hoje tem-se como principais fabricantes: Jeol, Hitachi, FEI (ex-Philips), Zeiss, Cambridge, Shimadzu, Tescan, Amtrak...Além de diversos fabricantes de acessórios: EDAX, TSL, Oxford, Thermo, Gatan, Fischione, Nanomegas, Leica, Bruker...



## **Resumo Histórico**

Anos	Amostras	Aplicação	Instrumentação Teoria	Resolução		
1940	Réplicas - óxidos - carbono - plásticos	<ul> <li>superfícies</li> <li>partículas extraídas</li> <li>fratografia</li> </ul>	<ul> <li>- 50 kV</li> <li>- primeira teoria básica de contraste publicada em 1949 por Hrsch</li> </ul>	~10 nm		
1950	Folha fina: - a partir do "bulk" - como depositada	- defeitos - transições de fase	<ul> <li>- 100k V</li> <li>- teoria de contraste de fase desenvolvida</li> </ul>	~ 0,5 – 2 nm		
1960	- metais - semicondutores - cerâmicos - minerais	<ul> <li>estudos <i>in-situ</i> dinâmicos</li> <li>subestrutura de sólidos</li> <li>dano por radiação</li> <li>microdifração</li> </ul>	<ul> <li>- 1,2 – 3 MeV</li> <li>- MEV</li> <li>- acessórios para estudos <i>in-situ</i></li> </ul>	MET ~ 0,3 nm MEV ~ 15-20nm		
1970	- catalisadores -quase-cristais	- imagem de alta resolução - imagem de rede	<ul> <li>MET analítico</li> <li>STEM</li> <li>EDS</li> <li>EELS</li> <li>MET de alta voltagem comercial (400kV-1,5MeV)</li> <li>teoria de imagem de alta resolução</li> </ul>	MET ~ 0,2 nm MEV ~ 7 nm		

## Resumo Histórico

Anos	Amostras	Aplicação	Instrumentação Teoria	Resolução			
1980	qualquer material	<ul> <li>resolução atômica em sólidos cristalinos de alto empacotamento</li> <li>imagem de superfície</li> <li>pequenas partículas</li> </ul>	<ul> <li>MET comercial de alta resolução/analítico de média voltagem (300-400kV)</li> <li>capacidades analíticas melhoradas</li> <li>imagem de EELS</li> <li>microscópio de ultra-alto vácuo</li> </ul>	MET ~ 0,15 nm MEV ~ 5 nm (a 1kV)			
1990	qualquer material	<ul> <li>simulação de imagem</li> <li>projeto de ligas</li> <li>nanoestruturas</li> <li>integração de varredura digital e processamento de imagem</li> </ul>	<ul> <li>microscopia atômica de superfície</li> <li>equipamentos ambientais</li> <li>microscopia por imagem de orientação cristalina no MEV</li> <li>equipamentos de duplo feixe (íons de Ga e elétrons)</li> </ul>	MET ~ 0,1 nm MEV ~ 3 nm (a 1kV)			
2000	qualquer material	- MEV como ferramenta de construção	<ul> <li>correção de aberração esférica</li> <li>difração por precessão de elétrons</li> <li>microscopia por imagem por orientação cristalina no MET</li> <li>"MEV" com feixe de He</li> </ul>	MET ~ 0,08 nm MEV ~ 2 nm (a 1kV)			

#### A Microscopia Eletrônica no Brasil

 Em 1947 a RCA (Radio Corporation of America) trouxe dois modelos de microscópio para demonstração, o EMC e o EMU, os quais foram instalados, no Rio de Janeiro, no Instituto Oswaldo Cruz e na Polícia Técnica e, em São Paulo, na Escola Politécnica da USP e na Fundação Andrea e Virginia Matarazzo (Faculdade de Medicina da USP). Binnig e Rohrer receberam o Nobel também em 1986 pelo primeiro SPM em 1981

45







#### André L. Pinto

47

pinto@cbpf.br

 Bem vindos ao mundo da microscopia eletrônica!