

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)

Projeto de Pesquisa PIBIC/CNPEM

Caracterização de Sondas de Microscopia de Tunelamento Funcionalizadas por Polímeros

Pesquisador responsável: Prof. Dr. Leandro Mercês (leandro.merces@ilum.cnpem.br)

Unidade do CNPEM: Ilum Escola de Ciência

Campinas-SP, 30 de abril de 2025

1. Introdução

Durante quase meio século, a fabricação comercial de componentes eletrônicos seguiu uma tendência constante de miniaturização que ficou conhecida como Lei de Moore. Tal “lei” observa que o número de componentes de circuitos integrados que podem ser empilhados de forma lucrativa em um substrato comercial é duplicado aproximadamente a cada dois anos. Como resultado, algumas partes dos chips comerciais de hoje em dia têm apenas alguns átomos de largura. A escala de nanômetros – bilionésimos de metros – tornou-se a escala comum da maioria dos dispositivos usados nas aplicações eletrônicas comerciais de última geração. Sabe-se que a Lei de Moore funcionou apenas porque os profissionais de muitas disciplinas foram engenhosos o bastante para inventar novas formas de manipulação e fabricação de estruturas cada vez menores a partir do silício (Si) e de outros materiais.¹ De maneira complementar às tecnologias de manufatura, para garantir o sucesso na criação de recursos úteis cada vez menores, cientistas e engenheiros também precisaram ver, caracterizar e entender o que estava sendo feito. Assim, a adesão à “lei” também dependeu da inovação em instrumentação para possibilitar experimentos extremamente precisos.¹

As microscopias óptica e eletrônica convencionais – técnicas anteriores à microeletrônica moderna – foram aprimoradas significativamente nas últimas décadas para impulsionar a indústria de semicondutores. Contudo, as necessidades dos fabricantes de microeletrônica também estimularam a invenção de classes inteiramente novas de microscópios.² Dentre todas essas classes, possivelmente, nenhuma tenha sido mais importante do que a dos microscópios de varredura por sonda (SPMs, do inglês *scanning probe microscopes*).¹ Os SPMs, em geral, funcionam trazendo uma ponta pequena e sólida, a “sonda”, muito perto de uma superfície e, em seguida, escaneando a sonda sobre a superfície enquanto mede alguma interação entre elas (Figura 1a,b). O tipo de interação medida define a variante do microscópio. Por exemplo, os microscópios de tunelamento por varredura (STMs)³ medem a corrente de elétrons que tunelam quanticamente entre a sonda e a amostra (Figura 1c),⁴ enquanto os de força atômica (AFMs) medem as interações de van der Waals ou outras forças atrativas e repulsivas,⁵ e os de força magnética (MFMs) medem as interações magnéticas.⁶ Para essas e outras técnicas de SPM, a força da interação ponta-amostra pode ser então convertida em um valor de profundidade e atribuída a cada uma das coordenadas espaciais da superfície da amostra, entregando assim uma varredura tridimensional da superfície medida.⁷

Atualmente, é consenso na comunidade científica que o SPM foi inventado em 1981, quando Heinrich Rohrer e Gerd Binnig, pesquisadores do laboratório da IBM em Zurique (Suíça), concluíram a montagem de uma versão rudimentar de um STM com a ajuda da equipe técnica da companhia.¹ Com seu recém inventado STM, Binnig e Rohrer foram os primeiros a capturar imagens de uma superfície usando uma sonda enquanto mediam uma corrente de tunelamento em vez de uma corrente de elétrons emitidos pelo campo – fato que lhes renderia o Prêmio Nobel de Física em 1986. Como a corrente de tunelamento é mensurável apenas quando a ponta e a amostra estão separadas por uma distância muito pequena (Figura 1c), a varredura durante o tunelamento é enormemente difícil de se conseguir, pois o movimento da sonda pode causar vibrações e colisões da ponta com a amostra. O controle das variáveis experimentais relacionadas à varredura fez com que o STM fosse pioneiro na captura de imagens de átomos individuais (ao invés de degraus atômicos) em superfícies planas de interesse científico (Figura 1d,e). Para muito além dos ganhos técnicos e científicos oriundos dessas novas técnicas de microscopia inauguradas pela invenção do STM, a evolução dos SPMs é por si só um maravilhoso exemplo de inovação através da cooperação entre investigadores de múltiplas disciplinas na academia e na indústria, passando também por interesses políticos e econômicos.

2. Estado da arte

A microscopia de varredura por sonda está na vanguarda da pesquisa em nanoescala, oferecendo recursos incomparáveis em geração de imagens, caracterização e manipulação de objetos em escala reduzida.⁸ Técnicas como STM passaram por avanços significativos, ampliando os limites da resolução e permitindo imagens em escala atômica de diversos tipos de materiais.⁹ As abordagens multimodais de imageamento oferecem inúmeras funcionalidades, enquanto as dinâmicas são capazes de capturar processos em tempo real.¹⁰ Os estudos de materiais funcionais em operação fornecem informações sobre as propriedades em condições realistas, e os desenvolvimentos em imagens tridimensionais e técnicas de alta velocidade expandem o escopo da análise em nanoescala.¹¹ Ferramentas de análise quantitativa e capacidades de controle em diferentes atmosferas aumentam ainda mais a versatilidade da técnica de SPM (Figura 1d,e), posicionando-a como uma pedra angular no estudo de novos materiais quânticos.^{12,13}

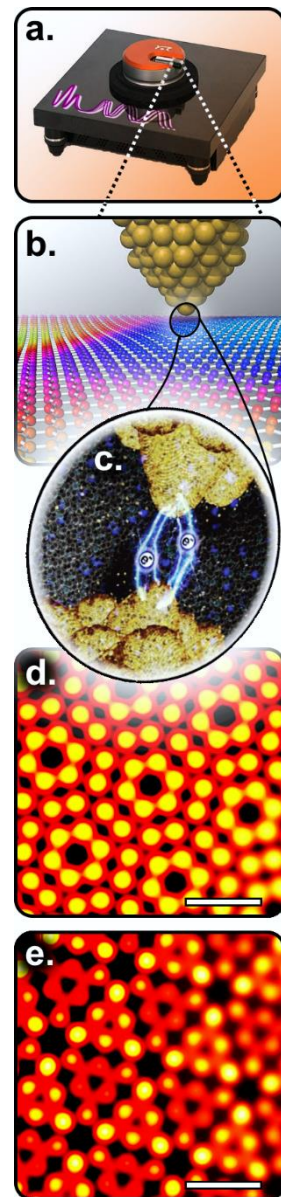


Figura 1. Técnica de microscopia de varredura por sonda. (a) Fotografia do equipamento de STM disponível na Ilum Escola de Ciência. (b) Ilustração da sonda de varredura durante a medida de STM. Adaptado de *Duke Physics*. (c) Ilustração do tunelamento quântico durante a medida de STM. Adaptado de *Mercres 2018*.⁴ Imagens de aproximadamente 100 átomos de Si(111) obtidas por STM: (d) estados vazios e (e) estados ocupados. Barras de escala: 2 nm. Adaptado de Jones et al. (Copyright © 2018 Springer Nature).¹²

3. Objetivos

Esse projeto tem o potencial para explorar conceitos-chaves da física da matéria condensada experimental, de física aplicada e dos princípios da eletroquímica. Também, é oportunidade para o início do desenvolvimento de capacidades necessárias para a prática de pesquisa de alto nível na área de ciência de superfícies, que é fundamental e profícua para o entendimento de novos materiais quânticos.¹³ Os objetivos centrais deste projeto estão listados a seguir:

- a. Explorar técnicas de imageamento por STM à pressão atmosférica;
- b. Compreender e explorar os modos de espectroscopia de condutância do equipamento;
- c. Explorar técnicas de preparo da sonda do STM visando melhoria na resolução das imagens;
- d. Estudar sistematicamente rotas eletroquímicas para a funcionalização das sondas do STM;
- e. Desenvolver as habilidades de escrita científica e de oratória do/a candidato/a.

4. Metodologia

Inicialmente, será realizado um estudo dirigido com a revisão bibliográfica sobre os conceitos por trás do STM, com o objetivo de formar a base teórica necessária para o desenvolvimento do projeto. As principais referências a serem utilizadas nessa etapa estão listadas na bibliografia. Os experimentos de STM serão realizados no Laboratório John Bardeen, que conta com toda a infraestrutura necessária para o preparo de sondas e realização de varreduras em pressão atmosférica. A funcionalização eletroquímica das sondas será realizada no Laboratório Max Planck, após o preparo das soluções de funcionalização no Laboratório Rosalind Franklin. Caracterizações complementares por técnicas de espectroscopia Raman e no infravermelho, visando o entendimento dos materiais envolvidos nas rotas de funcionalização, serão realizadas no Laboratório Robert Bunsen. Todos os laboratórios mencionados estão localizados na Ilum Escola de Ciência e contam com os equipamentos e materiais necessários para a realização da proposta.

Durante o período de vigência do projeto, ocorrerão encontros semanais nos quais o/a candidato/a apresentará seminários com os conteúdos direcionados pelo supervisor, fomentando reflexões e debates. Nessa dinâmica, o supervisor contribuirá com ferramentas teóricas e dicas experimentais relevantes para a execução do projeto. Pretende-se estimular a escrita científica ao longo de todo o projeto, em paralelo à realização das atividades teóricas e experimentais.

5. Bibliografia

- (1) ETHW (Online). Scanning Probe Microscopy. https://ethw.org/Scanning_Probe_Microscopy.
- (2) Binnig, G.; Rohrer, H. *Rev. Mod. Phys.* **1987**, 59 (3), 615–625. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.59.615>.
- (3) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50 (2). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.120>.
- (4) Mercês, L. Unicamp, Campinas, SP, 2018. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2018.1089954>.
- (5) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56 (9). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- (6) Hartmann, U. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29 (1), 53–87. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.53>.
- (7) Batista, C. V. S.; Mercês, L. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32 (6). <https://doi.org/10.1002/adfm.202108478>.
- (8) Bian, K.; Gerber, C. et al. *Nat. Rev. Methods Primer* **2021**, 1 (1). <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00033-2>.
- (9) Hansma, P. K.; Elings, V. B. et al. *Science* **1988**, 242 (4876), 209–216. <https://doi.org/10.1126/science.3051380>.
- (10) Bang, J. J.; Russell, S. R. et al. *Anal. Methods* **2015**, 7 (17), 7106–7127. <https://doi.org/10.1039/C5AY00507H>.
- (11) Böller, B.; Durner, K. M. et al. *J. Nat. Catal.* **2019**, 2 (11). <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0360-1>.
- (12) Jones, L.; Wang, S. et al. *Adv. Struct. Chem. Imaging* **2018**, 4 (1), 7. <https://doi.org/10.1186/s40679-018-0056-7>.
- (13) Kandrai, K.; Vancsó, P. et al. *Nano Lett.* **2020**, 20 (7), 5207. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01499>.