

Um panorama da nanometrologia no Brasil e no mundo

An overview of nanometrology in Brazil and in the world

Fabício Torres^{a*}

^a Laboratório de Metrologia Elétrica, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo – SP, Brasil.

E-mail: fabrigt@ipt.br

Palavras-chave:
metrologia; nanotecnologia;
nanometrologia.

Keywords:
metrology; nanotechnology;
nanometrology.

Resumo

A Nanometrologia é uma parte da metrologia que trata das medidas de diversas grandezas ao nível da escala nanométrica. Com o avanço exponencial da nanotecnologia nas últimas décadas, foi exigido um empenho enorme dos Laboratórios Nacionais de Metrologia para acompanhar esse avanço, oferecendo meios de garantir a rastreabilidade metrológica demandada por esta área. O presente artigo tem a intenção de apresentar um retrato da situação da nanometrologia no Brasil e no mundo, por meio de levantamento de dados disponibilizados pelos Laboratórios Nacionais de Metrologia, Bureau Internacional de Pesos e Medidas e pelo Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias (SisNANO).

Abstract

Nanometrology is a part of metrology that deals with the measurements of several quantities at the level of the nanometric scale. With the exponential advancement of nanotechnology in the last decades, a huge effort was required from the National Metrology Laboratories to follow this progress, offering ways to guarantee the metrological traceability demanded by this area. The present article intends to present a picture of the situation of nanometrology in Brazil and in the world through a survey of data made available by the National Metrology Laboratories, the International Bureau of Weights and Measures and by the National System of Laboratories in Nanotechnologies (SisNANO).

1 Introdução

O ato de fazer comércio na Europa até o fim do século XVIII era algo extremamente complicado. Alguém que viajasse pela França para negociar suas mercadorias, iria se deparar com nada mais do que setecentas unidades de medidas oficializadas (HISTORY..., 2020). Muitas delas possuíam nomes relacionados à morfologia humana, tais como: pé, polegada, mão, cúbito e assim por diante. A confusão era tão grande que, para uma única unidade, como o arpent (usado para medidas de comprimento e de área), poderia haver mais de 48 definições (FANTOM, 2019).

Com o avanço da indústria, houve a necessidade de se buscar referências que fossem simples e reprodutíveis em qualquer lugar do planeta. Assim, com o objetivo de garantir uma autoridade internacional no campo da metrologia, em 1875, foi criado o Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM). Naquele momento, uma de suas tarefas era uniformizar as medidas de comprimento e de massa, por meio de calibrações, utilizando-se de artefatos dedicados a esta atividade.

O artefato utilizado para a calibração em comprimento era uma barra de platina-irídio (L1). Seu comprimento foi fixado como sendo a décima milionésima parte do meridiano terrestre (especificamente o meridiano de Paris) (ALDER, 2003). Entretanto, a definição do comprimento por meio da geometria terrestre não era facilmente reprodutível e manter a barra L1 como o sendo o metro definitivo também ocasionava uma série de problemas.

Atualmente, o metro (L) é definido por meio da **Equação 1**, que utiliza a velocidade da luz no vácuo como constante universal (c) e, portanto, seu valor é fixado e isento de incerteza, e o intervalo de tempo (Δt) (BIPM, 2019).

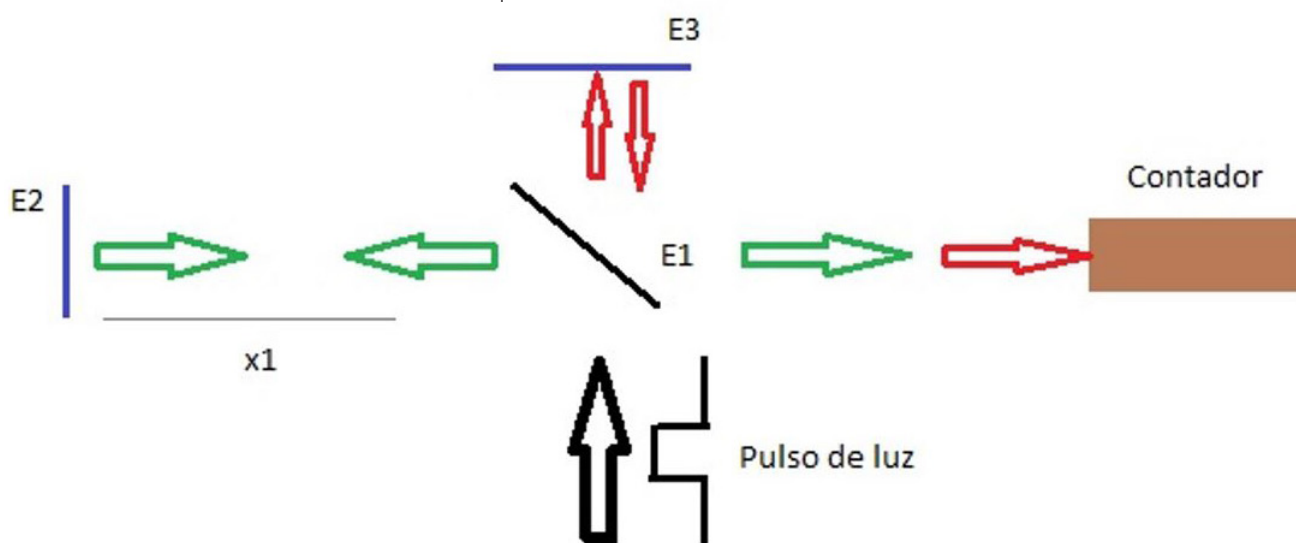
$$L = c \cdot \Delta t \quad (1)$$

Com a definição do metro que se tem hoje, as medidas que envolvem comprimento são feitas com boa precisão e as necessidades do comércio e indústria, em geral, são plenamente atendidas. Porém,

será que elas atendem as demandas provenientes da nanotecnologia? Para responder essa questão, é necessário compreender como são realizadas as medidas de comprimento, por meio da definição do metro atual. Até então, há duas formas de realizar essa medição: por meio do método direto ou por meio do método indireto.

1.1 Método direto

Figura 1 - Medida do comprimento x_1 pelo método direto



Fonte: elaborado pelo autor

O método direto consiste na aplicação de um pulso de luz que incide em um espelho semi-refletor E1 (Figura 1). Parte da luz que é refletida, percorre uma distância x_1 até ser refletida novamente por um outro espelho (E2), fazendo com que o pulso retorne pelo mesmo caminho x_1 e atravesse E1.

Simultaneamente, outra parte da luz (pulso de referência) não é refletida por E1, porém, é refletida por um terceiro espelho (E3) que é colocado num ponto bastante próximo ao semi-espelho E1, fazendo com que o pulso de referência seja refletido por E1. Por fim, o pulso de referência chega num detector de pulso, que inicia a contagem do tempo. O segundo pulso chega em seguida, com um tempo de atraso que é medido pelo contador. A Equação 2 representa a medida do comprimento x_1 .

$$x_1 = \frac{1}{2} \cdot c \cdot \Delta t \quad (2)$$

Entretanto, a realização desse método somente é adequada para medidas em que o comprimento x_1 seja bastante elevado, já que para medidas de menor comprimento, a incerteza de medição acaba sendo relativamente alta. Por exemplo, para a medida de um comprimento de 1 m com incerteza

da ordem de 1 mm, demandaria do contador universal uma incerteza da ordem de 3 ps, valor que é bastante difícil de se obter, devido às imperfeições do sistema eletrônico intrínseco dos próprios contadores universais disponíveis. A incerteza das medidas de intervalo de tempo é estimada pela soma de três componentes: incerteza randômica, incerteza sistemática e incerteza da base de tempo. Dependendo da base de tempo utilizada, a sua componente de incerteza pode ser desprezível, devido ao seu pequeno valor, entretanto, as demais componentes de incerteza (randômica e sistemática) afetam significativamente a incerteza total, já que seus valores são da ordem de algumas dezenas de ns, muito superior ao valor necessário para se obter uma medida dimensional da ordem de 1 m com boa precisão (KEYSIGHT, 2020). Isso sem levar em consideração imperfeições devido ao sistema óptico e necessidades de correção devido a medições realizadas em ambientes que não sejam a vácuo.

Por fim, o método direto somente é utilizado para medidas astronômicas em que as distâncias são enormes e pode-se desconsiderar os erros devido ao índice de refração da atmosfera terrestre.

1.2 Método indireto

No método indireto, utiliza-se a técnica de interferometria, com o intuito de reduzir significativamente a incerteza de medição.

O sistema utilizado é muito parecido com a que está apresentado na Figura 1, porém, ao invés de um pulso de luz, utiliza-se uma luz monocromática com oscilação de alta estabilidade. Em geral, utiliza-se um laser de He-Ne, com comprimento de onda da ordem de 633 nm.

Por meio da **Equação 3**, nota-se que para a medida de comprimento as grandezas de interesse são a diferença de fase ($\Delta\phi$), obtida pelo interferômetro, e a frequência da fonte laser (f). O índice n é um número inteiro que indica o número de vezes em que, ao variar o comprimento de x_1 , a intensidade máxima de luz varia devido à interferência construtiva de ambos os sinais que chegam ao receptor. A distância entre dois picos equivale a $\lambda/2$.

$$x_1 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{c}{n} \cdot \frac{\Delta\phi}{f} \cdot c \cdot \Delta t \quad (3)$$

O método indireto permite alcançar incertezas muito inferiores comparadas com as incertezas presentes pelo método direto, da ordem de 108 vezes menor. Portanto, esse método é considerado preferencial pelos Laboratórios Nacionais de Metrologia (LNM) como o sistema que provê a rastreabilidade metrológica para a grandeza comprimento.

Entretanto, apesar dos enormes ganhos utilizando-se o método indireto, ainda assim, há uma lacuna que o sistema primário ainda não consegue atender: a nanotecnologia.

1.3 Método complementar para a nanotecnologia

As técnicas que envolvem a nanotecnologia demandam medidas dimensionais na escala nanométrica ou subnanométrica. O uso do padrão primário (interferômetro de laser) não atende adequadamente, já que as incertezas associadas são bastante altas para a escala nanométrica. Fontes de incerteza devido à abertura do laser, polarização e crosstalk, podem alcançar valores da ordem de algumas dezenas de nanômetros.

Ao longo das últimas décadas, aplicações do silício (Si) para o desenvolvimento de semicondutores em larga escala fez com que as características do Si fossem bastante conhecidas. A busca por componentes eletrônicos, tais como transistores e circuitos integrados cada vez mais velozes e eficazes, que são usados em equipamentos eletrônicos, alavancou fortemente a pesquisa envolvendo a dopagem de materiais semicondutores, permitindo que medidas dimensionais do Si fossem massivamente reproduzidas e, conseqüentemente, aprimoradas a precisão e a exatidão dessas medidas (BIPM, 2019).

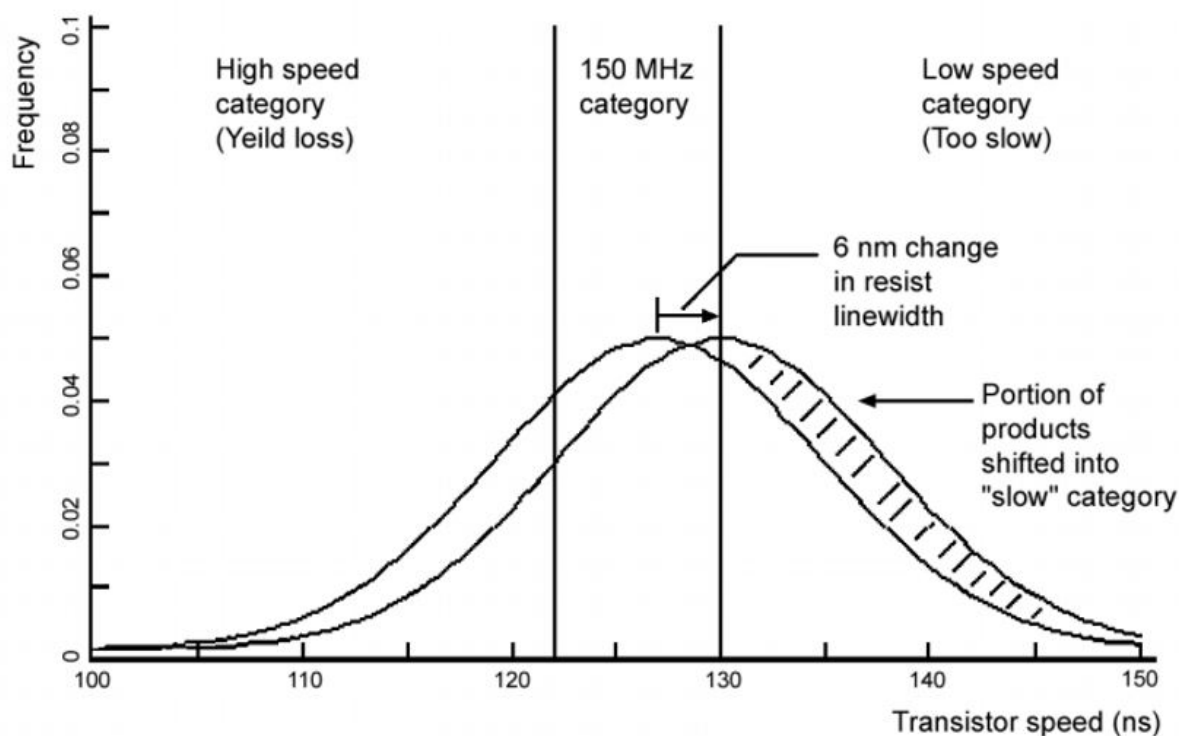
O potencial do Si e o conhecimento aprofundado de suas características, fez com que esse material se tornasse uma alternativa como padrão de referência para medidas dimensionais na escala nanométrica. Por meio do uso do valor do espaçamento da rede cristalina do Si (d220), obtido por meio do interferômetro de raio-X, em conjunto com interferometria a laser, é possível efetuar a calibração e prover rastreabilidade metrológica aos equipamentos e métodos para medidas dimensionais na escala nanométrica, podendo alcançar incertezas abaixo de 1 nm.

1.4 A importância da nanometrologia

A nanometrologia foi se tornando importante em decorrência do avanço da nanotecnologia. Áreas de fármacos, meio ambiente, materiais, química, alimentos, entre outros, demandam a necessidade de efetuar medidas dimensionais com precisão e exatidão em concordância com as definições do Sistema Internacional de Unidades (SI). Porém, foi na área de semicondutores que essa necessidade se tornou mais abrupta (POSTEK, 2002).

Na **Figura 2**, é possível verificar que o controle metrológico da produção de microprocessadores resulta em ganho financeiro significativo para a indústria de semicondutores. Considerando uma diferença de poucos nanômetros (para mais ou para menos) na média do tamanho do gate dos semicondutores produzidos em larga escala, pode resultar em perda de produção, caso a diferença no tamanho seja negativa, ou perda de valor agregado ao produto, caso a diferença seja positiva.

Figura 2 - Controle metrológico na produção de microprocessadores



Fonte: Postek (2002)

A capacidade metrológica existente para o atendimento da área de nanotecnologia permite que a indústria ganhe competitividade em escala global, por meio de produção de produtos com maior valor agregado, que possam ser mais eficazes energeticamente, ou com propriedades diferenciadas, consumindo menos recursos naturais.

No segmento da toxicologia, a nanometrologia ganha enorme importância, principalmente devido aos grandes desafios oriundos da nova tecnologia, no que diz respeito à saúde dos consumidores, trabalhadores e às questões ecológicas (ANDRADE, 2015).

As propriedades de um produto nanotecnológico não somente dependem de sua composição química, mas também de diversas outras características como o tamanho das nanopartículas pertencentes ao produto. E esses novos produtos demandarão procedimentos de ensaios e análises clínicas que se diferenciam significativamente dos métodos vigentes, que são regulados pelas agências de regulação como a Anvisa. O desafio é aumentado significativamente ao se constatar que a nanotecnologia não somente está presente em produtos químicos ou farmacológicos, mas também em novos produtos e materiais que antes passavam despercebidos pela agência reguladora. Um eletrodoméstico, como uma lavadora de roupas, por exemplo, pode ser considerado um pesticida, no momento em que o fabricante adiciona alguma nanopartícula antimicrobiana, e, portanto, deverá seguir regras diferenciadas (DAMASCENO et al., 2013).

Ter o conhecimento do potencial metrológico do seu próprio país é necessário não somente pelo meio acadêmico, mas também pelas entidades governamentais e privadas. O entendimento das fraquezas que possam estar atreladas à falta de infraestrutura laboratorial, equipamento ou capacidade humana, deve ser considerado para tomada de ação com o viés de alavancar a produção científica local, garantindo a soberania nacional.

Considerando a importância da nanometrologia, foi aprovado em 2012 o grupo de trabalho em nanometrologia dimensional (BIPM, 2012). O grupo pertence à estrutura do BIPM e tem como objetivos compartilhar experiência entre LNM, discutir necessidades de padronização e rastreabilidade, identificar tendências, promover e praticar pesquisas em nanometrologia, buscar melhorias em serviços de calibração dentro das LNM, coordenar programas de ensaio de proficiência e comparações interlaboratoriais e estabelecer contatos com membros de outros grupos de trabalho e comissões (CCL, 2020).

No âmbito brasileiro, em abril de 2012 foi instituído pelo antigo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações o Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologia (SisNANO). Um dos principais objetivos do SisNANO foi garantir que os laboratórios pertencentes ao Sistema se tornassem multiusuários, possibilitando maior interação entre institutos nacionais e internacionais. Com injeção de, aproximadamente, R\$ 88 milhões entre o período de 2013 e 2018, o SisNANO tem contribuído com a formação de novos pesquisadores e a expansão da P&D&I em nanotecnologia, alinhada aos planos estratégicos nacionais (SISTEMA..., 2020).

2 Descrição do método de pesquisa

O método para avaliar o cenário da nanometrologia consistiu no levantamento de dados contidos nas websites dos LNM, que são membros do CCL-WG-N, no website do BIPM (KCDB, 2020) e nos relatórios e atas do CCL-WG-N.

As informações buscadas estão relacionadas com as atividades usuais que envolvem a metrologia. Estas atividades são relacionadas a seguir:

- métodos disponíveis pelos Laboratórios;
- faixa de medição na escala nanométrica;
- capacidade de medição e calibração (CMC);
- participação em programas de ensaio de proficiência.

As informações de escopo, CMC e métodos foram comparadas entre os LNM que possuem os serviços de calibração cadastrados no website do BIPM. Exceto no caso do Brasil, cujos dados foram levantados separadamente, foram considerados apenas os laboratórios que possuem escopo dentro da faixa considerada nanométrica, de acordo com a referência ISO/TS 80004-2:2015. Adicionalmente, o filtro considerou apenas os laboratórios que possuem CMC inferior a 10 nm, que equivale a 10 % da faixa considerada nanométrica.

Na esfera nacional, foi realizada uma pesquisa ampla referente ao andamento do sistema criado pelo antigo MCTI (SisNANO), com o intuito de levantar de dados da distribuição geográfica dos laboratórios participantes e principais atividades desempenhadas dentro do programa.

Adicionalmente, foram levantados os dados referentes ao parque instrumental e as atividades realizadas pelo Laboratório de Nanometrologia do Inmetro, por meio de informações contidas no website do Laboratório (LABORATÓRIO..., 2020) e no relatório de atividades disponibilizado (RELATÓRIOS, 2020).

3 Resultados

3.1 Membros da CCL-WG-N

No total, são 28 LNM membros ativos da CCL-WG-N, representando países em todo o mundo. A grande maioria está concentrada no continente europeu, representando um pouco menos de 50 % do total. Da América do Sul, apenas o Brasil pertence como membro do grupo. Na Tabela 1 os membros são apresentados e relacionados com seus respectivos países.

Tabela 1. Lista dos LNM membros da CCL-WG-N

Sigla	Nome	País
NPL	National Physical Laboratory	Reino Unido
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia	Brasil
NIST	National Institute of Standards and Technology	Estados Unidos
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt	Alemanha
INRIM	Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica	Itália
UME	Ulusal Metroloji Enstitüsü	Turquia
NMIA	National Measurement Institute, Australia	Australia
NIMT	National Institute of Metrology (Thailand)	Tailândia
CEM	Centro Español de Metrologia	Espanha
NPLI	National Physical Laboratory of India	Índia

Tabela 1 - Lista dos LNM membros da CCL-WG-N (continuação)

Sigla	Nome	País
LNE	Laboratoire national d'essais	França
RISE	Research Institute of Sweden	Suécia
NRC	National Research Council	Canadá
CMS	Center for Measurement Standards	Taiwan
NIM	National Institute of Metrology	China
DFM	Danish Fundamental Metrology	Dinamarca
BIM	Bulgarian Institute of Metrology	Bulgária
NMU	National Metrology Institute of Japan	Japão
NMISA	National Metrology Institute of South Africa	África do Sul
KRISS	Korea Research Institute of Standards and Science	Coréia do Sul
CMI	Czech metrology institute	República Tcheca
VSL	Van Swinden Laboratory	Países Baixos
VNIIM	D.I. Mendeleev All-Russian Institute	Rússia
MIKES	Centre for Metrology and Accreditation	Finlândia
BEV	Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen	Áustria
METAS	Federal Institute of Metrology	Suíça
NMC, A*STAR	National Metrology Centre	Singapura
CENAM	Centro Nacional de Metrología	México

Fonte: adaptado de KCDB (2020)

O grupo de trabalho iniciou as contribuições em 2012 e participou do 15o ao 17o Encontro do Comitê Consultivo para Comprimento (CCL). O Inmetro, representando o Brasil, esteve presente como membro nos três encontros (BIPM, 2012; BIPM, 2015; BIPM, 2018).

3.2 Programas de Comparação Interlaboratorial em nanometrologia

Foi realizada busca no banco de dados da *Key Comparison Database (KCDB)* por programas de comparação interlaboratorial usando as palavras-chaves "nano", "nanometrology" e "nanometric". Foram encontrados sete programas, que estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Programas de Comparação Interlaboratorial registrados no KCDB

Período	Mensurando	Países Participantes
1999 - 2000	<i>Pitch of gratings: 290 nm e 700 nm</i>	Suíça, China, Taiwan, Itália, Dinamarca, Coreia do Sul, Estados Unidos, Japão, Reino Unido, Alemanha e Rússia
2000 - 2002	<i>Step height: entre 7 nm e 800 nm</i>	Alemanha, Taiwan, Espanha, China, Itália, Dinamarca, Polônia, Coreia do Sul, Suíça, Estados Unidos, Japão, Países Baixos, Reino Unido e Rússia
2000 - 2002	<i>Main graduation: 4 µm de largura, 1 mm de comprimento, 1 mm pitch</i>	Alemanha, França, Taiwan, China, Itália, Suíça, Finlândia, Estados Unidos, Japão, Canadá, Suécia e Rússia
1998 - 2000	<i>Pitch: 300 nm e 1000 nm</i>	Dinamarca, República Tcheca, Taiwan, China, Itália, Coreia do Sul, Suíça, Finlândia, Estados Unidos, Japão, Reino Unido e Alemanha
2012	Diâmetro de nanopartículas: ouro de 10 nm; prata de 20 nm; poliestireno de 30 nm, 100 nm e 300 nm	Taiwan, China, México, Dinamarca, Brasil, Itália, Coreia do Sul, França, Suíça, Tailândia, Austrália, Japão e Alemanha
2006	<i>Pitch of gratings: 50 nm e 100 nm</i>	Japão e Alemanha
2006	<i>Pitch of gratings: 700 nm e 4000 nm</i>	Canadá, Taiwan, Suíça e Alemanha

Fonte: adaptado de KCDB (2020)

Cabe ressaltar o Programa de Comparação realizado em 2012, que contou com a participação do Inmetro (LIN et al., 2019). Este programa consistiu na medida dimensional de 5 artefatos distintos: ouro (10 nm), prata (20 nm) e poliestireno (30 nm, 100 nm e 300 nm). Foi permitido que cada laboratório escolhesse um ou mais métodos para a realização das medidas. O Inmetro apresentou os resultados por meio de dois métodos (SEM e TEM). Os resultados foram comparados separadamente, levando em consideração o método escolhido, e o critério adotado para análise dos resultados foi o Erro Normalizado.

3.3 Método, faixa de medição e CMC

Também por meio do banco de dados do KCDB, foi realizada busca pelas unidades "nm" e "µm", facilitando o levantamento de laboratórios que possuem capacitação e infraestrutura laboratorial para medidas na escala nanométrica. Adicionalmente, foram filtrados os laboratórios que possuem escopo com faixa de medição abaixo de 100 nm e com incerteza (CMC) abaixo de 10 nm. Na Tabela 3 constam os países encontrados que possuem faixa de medição e/ou CMC na unidade "nm" ou "µm", relacionados com o método de medição.

Tabela 3 - Método, faixa de medição e CMC do LNM

País	Método	Faixa de medição	CMC
África do Sul	<i>Stylus instrument</i>	10 nm a 3 mm	> 4,0 nm
Alemanha	<i>Metrological SFM</i>	50 nm a 50000 nm	> 0,002 nm
	<i>SFM</i>	5 nm a 5000 nm	> 1,0 nm
	<i>Ellipsometer</i>	6 nm a 1000 nm	≥ 0,7 nm
	<i>Scanning Electron Microscopy in Transmission Mode (TSEM)</i>	7 nm a 300 nm	> 2,0 nm
	<i>X-ray reflectometer</i>	2 nm a 200 nm	≥ 0,24 nm
	<i>Small-Angle X-ray Scattering (Synchrotron radiation)</i>	3 nm a 300 nm	> 0,03 nm
	<i>Interference microscope</i>	10 nm a 10000 nm	> 2 nm
	<i>Stylus instrument, ISO 3274</i>	20 nm a 4000 nm	> 0,5 nm
	<i>Stylus-on-spindle roundness instrument</i>	0 a 400 µm	> 6,0 nm
	<i>Stylus-on-spindle roundness instrument</i>	0 a 400 µm	> 6,0 nm
Argentina	<i>2-D profile stylus instrument</i>	30 nm a 20000 nm	> 8 nm
Austrália	<i>Roundness measuring machine</i>	0 a 2000 nm	8,0 nm
Áustria	<i>Interference microscope</i>	10 nm a 10000 nm	> 5,0 nm
Belarus	<i>Stylus instrument</i>	20 nm a 10000 nm	> 1,0 nm
Bélgica	<i>AFM</i>	10 nm a 50 nm	3,0 nm
China	<i>AFM</i>	0 a 5000 nm	> 1,0 nm
	<i>Profile stylus instrument</i>	25 nm a 5000 nm	≥ 7,0 nm
	<i>Multi-step, stylus on spindle roundness instrument</i>	0 a 500 nm	8,0 nm
Coréia do Sul	<i>Roundness instrument</i>	0 a 1000 nm	≥ 8,0 nm
Dinamarca	<i>AFM</i>	20 nm a 3000 nm	≥ 1,0 nm
Espanha	<i>Interference microscope</i>	5 nm a 2000 nm	> 1,5 nm
	<i>Stylus instrument</i>	10 nm a 15000 nm	> 2,0 nm
	<i>Spindle roundness instrument and multistep method</i>	0 a 100 µm	> 7,0 nm

Tabela 3 - Método, faixa de medição e CMC do LNM (continuação)

País	Método	Faixa de medição	CMC
Estados Unidos	<i>Stylus instrument</i>	7 nm a 25000 nm	> 1 nm
Finlândia	<i>Interferometric MAFM</i>	5 nm a 5000 nm	> 1,1 nm
Itália	<i>Stylus profilometry</i>	10 nm a 15000 nm	> 1,0 nm
	<i>Interference microscopy</i>	10 nm a 20000 nm	> 2,2 nm
	<i>Multi-step</i>	0 a 20000 nm	> 7,0 nm
	<i>Heterodyne interferometer with high-resolution phase-meter</i>	0 a 50000 nm	> 0,7 nm
Japão	<i>Multi-step, stylus on spindle roundness instrument</i>	0 a 2000 nm	> 7,6 nm
	<i>Metrological AFM with laser interferometers</i>	23 nm a 8000 nm	> 0,034 nm
Países Baixos	<i>Interference microscope</i>	0 a 3000 nm	> 1,4 nm
	<i>High precision digital piezo transducer</i>	0 a 15000 nm	1,0 nm
	<i>Fabry Perot interferometer</i>	0 a 300 μ m	1,0 nm
Reino Unido	<i>Multi-step, stylus on spindle roundness instrument</i>	0 a 2000 nm	5 nm
	<i>Stylus instrument with laser interferometry in X, Z</i>	1,3 nm a 10 μ m	> 1,3 nm
Rússia	<i>Laser heterodyne and micro-interferometer, SPM</i>	1 nm a 3000 nm	> 1,6 nm
Singapura	<i>Large range metrological AFM</i>	5 nm a 50000 nm	> 0,06 nm
	<i>White light interferometer</i>	5 nm a 50000 nm	> 3,0 nm
	<i>Stylus instrument</i>	5 nm a 500 μ m	> 4,0 nm
	<i>Multi-step, work piece on spindle roundness instrument</i>	0 a 2000 nm	> 7,0 nm
Suécia	<i>Stylus instrument</i>	50 nm a 1 mm	> 5,0 nm
	<i>Stylus-on-spindle roundness instrument</i>	0 a 400 μ m	> 5,0 nm
Suécia	<i>AFM</i>	10 nm a 2000 nm	> 1,0 nm
	<i>Stylus instrument</i>	10 nm a 30000 nm	> 4,0 nm
	<i>Roundness instrument</i>	0 a 1000 nm	> 7,0 nm
Tailândia	<i>Stylus instrument</i>	25 nm a 32000 nm	> 6,6 nm
	<i>Interference microscope and stylus instrument (for pre-measurement)</i>	10 nm a 10000 nm	> 2,4 nm
	<i>Fizeau interferometer, three flat test, automatic assessment</i>	0 a 300 nm	4,0 nm
	<i>Multi-step, stylus-on-spindle roundness instrument</i>	0 a 20000 nm	> 7,7 nm

Tabela 3 - Método, faixa de medição e CMC do LNM (continuação)

Pais	Método	Faixa de medição	CMC
Taiwan	<i>SEM</i>	10 nm a 1000 nm	≥ 0,3 nm
	<i>Spectroscopic ellipsometer</i>	10 nm a 200 nm	0,11 nm
	<i>Dynamic light scattering</i>	20 nm a 300 nm	≥ 3,3 nm
	<i>Differential Mobility Analyzer (DMA)</i>	20 nm a 500 nm	≥ 1,3 nm
	<i>X-Ray Reflector</i>	1,5 nm a 200 nm	0,02 nm
	<i>Stylus method</i>	10 nm a 50000 nm	> 5,0 nm
	<i>Optical method</i>	10 nm a 3000 nm	> 3,0 nm
	<i>Rotating pick-up type</i>	10 nm a 2000 nm	> 5,0 nm

Fonte: adaptado de KCDB (2020)

A Tabela 4 apresenta os resultados encontrados para o Brasil (Inmetro), considerando somente o escopo relacionado à escala nanométrica.

Tabela 4. Método, faixa de medição e CMC do Brasil

Método	Faixa de medição	CMC
Fizeau interferometer Et master flat	10 nm a 300 nm	30 nm
2-D profile stylus instrument	10 nm a 20000 nm	> 10 nm
Stylus-on-spindle roundness instrument	0 a 400 μm	≥ 12 nm
Interferometry exact fractions (Twyman-Green interferometer)	0 a 20000 nm	16 m

Fonte: adaptado de KCDB (2020)

3.4 Dados do SisNANO

O SisNANO foi dividido em duas fases. A primeira fase decorreu no período entre 2012 e 2018 e contou com a participação de 26 laboratórios. A segunda fase, em andamento, iniciou em 2019 com previsão de término em 2023, conta com 23 laboratórios. A distribuição geográfica de ambas as fases é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Distribuição geográfica dos laboratórios pertencentes ao SisNANO

Região	N° de laboratórios (1° fase)	N° de laboratórios (2° fase)
Norte	1 (3,8 %)	1 (4,3 %)
Nordeste	3 (11,5 %)	3 (13,0 %)
Centro-Oeste	0	1 (4,3 %)
Sudeste	18 (69,2 %)	14 (60,9 %)
Sul	4 (15,4 %)	4 (17,4 %)

Fonte: elaborado pelo autor

Segundo o Relatório do SisNANO divulgado pelo MCTIC (SisNANO, 2015), os laboratórios participantes atuaram em diversas linhas de pesquisas relacionadas com nanotecnologia. Alguns dos segmentos cobertos são:

- Nanomateriais e nanocompósitos;
- Diagnóstico e prevenção de doenças;
- Medicamentos;
- Higiene pessoal, perfumaria e cosméticos;
- Nanotoxicologia e segurança;
- Meio ambiente;
- Petróleo e gás;
- Energia;
- Aeronáutica, aeroespacial e defesa;
- Agronegócio e alimentos.

Ressalta-se também a participação do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT no SisNano, que possui como linha de atuação o desenvolvimento de processos químicos para a síntese de insumos, polímeros e de sistemas particulados, além da aplicação e caracterização destes materiais (IPT, 2020).

3.5 Laboratório de Nanometrologia do Inmetro

O Laboratório Estratégico de Nanometrologia do Inmetro é um dos membros do SisNANO e tem como missão ser um laboratório multiusuário e permitir compartilhamento de seus equipamentos para uso de pessoas externas ao Inmetro, com o intuito de promover maior sinergia entre pesquisas relacionadas à nanotecnologia. Na Tabela 6 são descritos os equipamentos disponíveis pelo Laboratório de Nanometrologia.

Tabela 6 - Equipamentos pertencentes ao Laboratório de Nanometrologia do Inmetro

Técnicas	Equipamentos
Microscopia Eletrônica	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)
	Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)
	Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM)
	Microscópio Eletrônico de Varredura com Feixe de Íons Focalizados (SEM/FIB)
	Microscópio Eletrônico de Varredura Ambiental de Alta Resolução (ESEM)
Análise de Superfícies	Microscópio de Força Atômica (AFM)
	Microscópio de Força Atômica (AFM) acoplado a espectrômetro Raman
	Microscópio de Tunelamento de Varredura (STM)
	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)
Propriedades Termofísicas	Calorímetro Diferencial de Varredura – DSC
	Sistema de placas quentes protegidas (GHP)
	Analizador Dinâmico-Mecânico (DMA)
	Analizador Termo-Gravimétrico (TGA)
Tribologia	Tribometro multiamostras (macrotribologia e microtribologia)
Difração e Espectroscopia	Difratômetro de Raios X
	Fluorescência de Raios X
	Espectrofotômetro UV-Vis e FTIR
	Espectrômetro Raman
Materiais Particulados	Medidor de potencial Zeta e distribuição de tamanho de partículas em suspensão (Acustosizer)

Tabela 6 - Equipamentos pertencentes ao Laboratório de Nanometrologia do Inmetro (continuação)

Técnicas	Equipamentos
Preparo de Amostras	Forno Tubular
	Polidor iônico
	Polidor manual
	Crio-fratura
	Sputtering
	Ultramicrótomo
	Crio-Ultramicrótomo
	Sistema para Congelamento por Alta Pressão
	Centrífuga de bancada
	Sistema de Plunge Freezing
Microscopia Óptica	Microscópio óptico convencional e invertido
	Estereomicroscópio
	Microscópio de Varredura Confocal a Laser
Biotecnologia	Sistema Incell Analyzer
	Incubadoras de CO ₂
	Tanques de nitrogênio
	Contador de células
	FACSAria com cell sorting
	Leitora e Lavadora de Microplacas UV-Vis-fluorescência-luminescência
Outras Técnicas	Medidor de resistividade (Efeito Hall)
	Perfilômetro
	Microcalorímetro
	Sistema de ponto crítico
	Espectrofotômetro Nanodrop

Fonte: adaptado de Laboratório (2020)

As pesquisas realizadas pelo Laboratório de Nanometrologia envolvem a produção e caracterização de nanopartículas; metrologia de polimorfismo em fármacos; nanoestruturas de carbono; desenvolvimento e metrologia em microscopia óptica de campo próximo; análise de tensão residual em ligas metálicas e filmes finos; caracterização química, estrutural e microestrutural de nanoargilas e minerais; propriedades mecânicas de superfícies em nanoescala; nanometrologia de filmes finos e dispositivos orgânicos.

Dentre as pesquisas realizadas, cabe ressaltar duas delas que são potenciais candidatas em estabelecer a rastreabilidade metrológica na escala nanométrica no âmbito nacional.

O uso do óxido de vanádio (V₂O₃) sobre o óxido de silício (SiO_x) como potencial padrão metrológico para a escala nanodimensional. Estudos realizados apresentaram excelentes resultados com relação à estabilidade do material;

A caracterização da distribuição de diâmetros de nanotubos de carbono com intuito de utilizar esse tipo de material como material de referência. Entretanto, ainda existe a desvantagem desse material não ser desenvolvido no país. O uso desse material como Material de Referência, exigiria a aquisição de nanotubos de carbono de institutos internacionais, tais como o NIST (EUA) ou NRC (Canadá).

4 Análise dos resultados

Apesar do grupo de trabalho CCL-WG-N ter iniciado as atividades em 2012, com o intuito de coordenar programas de comparação interlaboratorial para grandezas dimensionais na escala nanométrica, verifica-se que, desde 1998 já há registro de programas coordenados por LNM. Entretanto, o número de programas registrados não tem crescido nos últimos anos. Com relação à faixa a ser medida, somente um programa utilizou um mensurando com valor inferior a 10 nm. Nota-se, portanto, a necessidade de se realizar mais programas de comparação interlaboratorial, principalmente, na faixa abaixo de 10 nm, já que são valores bastante utilizados para caracterização de estruturas atômicas ou moleculares. Além disso, esses programas podem ser usados como ferramentas para estimar reprodutibilidade, não somente entre laboratórios, mas também entre métodos de medição.

Analisando os resultados presentes no Relatório do Programa de Comparação realizado em 2012 (LIN et al., 2019), constata-se que não há homogeneidade entre as leituras realizadas por meio de diferentes métodos (AFM, EM, DMA, SAXS e DLS). Isso resultou na necessidade em separar os diferentes métodos para efetuar a comparação entre os resultados. Também é importante ressaltar que, mesmo dentro de métodos iguais, ainda há alguns casos de heterogeneidade entre as medidas, já que se evidencia valores de Erro Normalizado acima de 1.

Por meio da Tabela 3, constata-se que 23 países possuem LNM capazes de oferecer serviços de calibração na faixa abaixo de 100 nm com incertezas abaixo de 10 nm. Os países com incertezas abaixo de 1 nm, do menor para o maior, são:

- Alemanha, com incerteza a partir de 0,002 nm, utilizando-se o método SFM (Scanning Probe Microscope) Metrológico;
- Taiwan, com incerteza de 0,02 nm, utilizando-se o método Refletor de Raio-X;
- Japão, com incerteza a partir de 0,034 nm, utilizando-se o método AFM (Atomic Force Microscopy) Metrológico com interferômetros a laser;

- Singapura, com incerteza a partir de 0,06 nm, utilizando-se o método AFM metrológico de ampla faixa.

O Inmetro, por meio do uso de perfilômetro, possui oficialmente a capacitação para calibração com CMC a partir de 10 nm, embora o Laboratório Estratégico de Nanometrologia possua grande quantidade de equipamentos disponíveis, tais como Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) e Microscópio de Força Atômica (AFM) (LABORATÓRIO..., 2020).

Nota-se, portanto, que a nanometrologia ainda está na sua fase de amadurecimento, necessitando melhorias de incerteza em muitos países, incluindo o Brasil. São poucos os países com capacitação laboratorial para atender demandas de diversos segmentos do mercado que utilizam a nanotecnologia, tal como a indústria de semicondutores, que necessita de rastreabilidade metrológica por meio de padrões cujas medidas sejam realizadas com incertezas abaixo de 10 nm.

No âmbito brasileiro, percebe-se que, geograficamente, os institutos de pesquisa em nanotecnologia estão concentrados na região sudeste. Na região norte, apesar do grande potencial devido à enorme biodiversidade presente na região, o número de institutos de pesquisa com viés para o uso da nanotecnologia ainda é incipiente.

Conforme estudos realizados pelo Laboratório de Nanometrologia do Inmetro, o Brasil está caminhando para a obtenção do padrão de referência na escala nanométrica por meio do uso de Materiais de Referência. Esses estudos são necessários, principalmente, devido à importância em estabelecer a rastreabilidade metrológica nessa faixa de medição dimensional.

É importante ressaltar a necessidade de haver maior sinergia entre institutos de pesquisa para alavancar a nanotecnologia brasileira, desde a pesquisa básica até o desenvolvimento de novos produtos e inserção destes no mercado nacional, de forma segura para as pessoas e para o meio ambiente. Projetos como o SisNANO são essenciais para atender a esse objetivo, já que a nanotecnologia deve ser entendida como uma estratégia para o país, já que ela tem o potencial de modificar drasticamente diversas áreas do setor econômico de uma nação.

5 Conclusão

No decorrer dos séculos os padrões de referência para medidas de comprimento foram se aperfeiçoando e, assim, garantindo a uniformidade das medidas demandadas pelas novas tecnologias. Nos séculos XX e XXI, mais uma vez os metrologistas tiveram que se reinventar para acompanhar os novos avanços tecnológicos. A falta de um padrão adequado poderia tornar as medidas caóticas, que são demandadas por uma área tão ampla que é a nanotecnologia.

Diversos países, incluindo o Brasil, entendendo a importância da metrologia para a nanotecnologia, se uniram para estabelecer novos padrões de referência que fossem adequados para os desafios atuais. Entretanto, é evidente que a nanometrologia ainda é um segmento incipiente e que necessita de investimento em infraestrutura e pessoas qualificadas para continuar acompanhando os avanços da nanotecnologia.

6 Agradecimento

Agradeço aos professores da disciplina de Nanotecnologia Aplicada à Indústria Química do Mestrado Profissional de Processos Industriais do IPT, pelas aulas essenciais para a elucidação dos temas relacionados à nanotecnologia, necessários para a elaboração desse artigo.

Agradeço também ao sr. Douglas Mamoru Yamanaka, pesquisador do Laboratório de Metrologia Mecânica do IPT, pelos esclarecimentos de dúvidas com relação à metrologia dimensional e contribuições por meio de sugestões de artigos científicos relacionados ao tema.

7 Referências

ALDER, K. *A medida de todas as coisas*. Rio de Janeiro: Objetiva, 2003.

ANDRADE, L. R. B. *Sistemática de ações de segurança e saúde no trabalho para laboratórios de pesquisa com atividades de nanotecnologia*. 2013. 257f. Tese (Doutorado) – Engenharia de Produção da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2013.

BIPM. Consultative Committee for Length - CCL - Report of the 15th meeting. Sèvres: 2012.

BIPM. Consultative Committee for Length -CCL - Report of the 16th meeting. Sèvres: 2015.

BIPM. Consultative Committee for Length - CCL - Report of the 17th meeting. Sèvres: 2018.

BIPM. *Mise en pratique for the definition of the metre in the SI*. In: SI Brochure – 9th ed. – Appendix 2. [S.I.]: 2019.

CCL. *Working group on dimensional nanometrology*. In: BIPM. Disponível em: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/wg/ccl-wg-n.html>. Acesso em: 12 jul. 2020.

DAMASCENO, J. C., RIBEIRO, A. R., BALOTTIN, L.B., GRANJEIRO, J. M. *Nanometrologia – desafios para a regulação sanitária*. Disponível em:

<https://visaemdebate.incqs.fiocruz.br/index.php/visaemdebate/article/view/94>. Acesso em: 06 ago. 2020.

FANTOM, J. P. **A brief history of metrology: past, present, and future**. Paris: International Journal of Metrology and Quality Engineering, 2019.

HISTORY of measurement. In: Réseau National de la Métrologie Française. Disponível em: <https://metrologie-francaise.lne.fr/en/metrology/history-units>. Acesso em: 12 jul. 2020.

INMETRO. Laboratório estratégico de nanometrologia. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/sisnano/equipamentos.asp>. Acesso em: 12 jul. 2020.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION-ISO-TS80004-2 Nanotechnologies – Vocabulary : 2015.

KCDB. In: BIPM. Disponível em: <https://www.bipm.org/kcdb/>. Acesso em: 12 jul. 2020.

KEYSIGHT. 53220A/53230A 350 MHz Universal Frequency Counter/Timer. In: **User's Guide**. 3th ed. Malásia: 2020.

LABORATÓRIO DE PROCESSOS QUÍMICOS E TECNOLOGIA DE PARTÍCULAS – LPP. In: IPT. Disponível em: https://www.ipt.br/centros_tecnologicos/BIONANO/laboratorios_e_sesoes/45-laboratorio_de_processos_quimicos_e_tecnologia_de_particulas___lpp.htm. Acesso em: 29 nov. 2020.

INMETRO. Laboratório estratégico de nanometrologia. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/sisnano/equipamentos.asp>. Acesso em: 12 jul. 2020.

LIN, H. L. et al. Nanoparticle Characterization - Supplementary Comparison on Nanoparticle Size. *Metrologia*, v. 56, 1A, 2019.

POSTEK, M. **The challenge of nanometrology**. Gaithersburg: Nanostructure Science, Metrology, and Technology, 2002.

RELATÓRIOS de atividades. In: INMETRO, 2016. Disponível em:

<http://www.inmetro.gov.br/sisnano/relatorios.asp>. Acesso: 10 ago. 2020.

SISTEMA NACIONAL DE LABORATÓRIOS EM NANOTECNOLOGIAS. In: MCTI. Disponível em: http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/tecnologia/incentivo_desenvolvimento/sisnano/sisnano.html. Acesso em: 07 ago. 2020.

DOI 10.34033/2526-5830-v5n16-3

