

# Microscopía de efecto túnel y Microscopía de Fuerza Atómica

## Microscopía de Efecto Túnel

### 1. Introducción

En un metal como el cobre, el radio medio de la nube de carga de los electrones más externos de cada átomo es aproximadamente un ángstrom; puesto que la distancia entre átomos es sólo de  $2 - 5 \text{ \AA}$ , las nubes electrónicas de átomos vecinos casi se superponen. Por tanto, es muy fácil que un electrón de un átomo pase a otro contiguo y así sucesivamente a través del metal. En primera aproximación, podemos suponer que los electrones más externos de los átomos se mueven casi libremente en el cristal. Sin embargo, los electrones no se escapan fácilmente del metal, sino que permanecen dentro del mismo. Esta explicación por supuesto es algo intuitiva, la teoría de orbitales moleculares nos ofrece una explicación más detallada de los electrones en un metal. Por consiguiente, debe existir una barrera de potencial en la superficie del metal que se opone a la salida de los electrones. La teoría de los electrones libres en un sólido predice que a la temperatura de  $0\text{K}$ , estos electrones libres ocupan estados con energías crecientes. Si hay  $N$  electrones, éstos se dispondrán en niveles de energías crecientes; el primero estará en el estado de energía más bajo y el último, en el estado de energía máxima. Esta energía máxima recibe el nombre de energía de Fermi,  $E_F$ , que, en general, es del orden de  $4 - 5 \text{ eV}$ .

Se define la función de trabajo como la mínima energía extra (medida tomando como base  $E_F$ ) que un electrón debe tener para poder escapar del material. Cuando el electrón se encuentra fuera del cristal, a una distancia  $x$  de su superficie, experimenta una fuerza imagen inversamente proporcional a  $-x^{-2}$  que lo atrae hacia la superficie. Para que el electrón escape, su energía debe ser suficiente como para vencer esta atracción, esta energía es la función de trabajo.

#### Emisión termoiónica

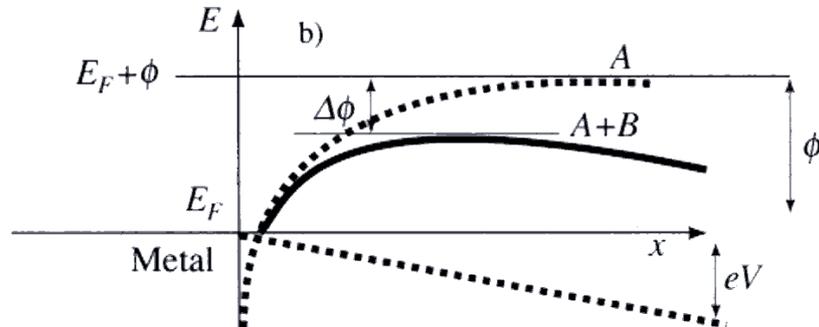
Al aumentar la temperatura, la energía de los electrones también crece y el número de electrones con una energía suficiente para escapar del metal se incrementa. Si se coloca un electrodo con potencial positivo suficientemente cerca del metal, atraerá hacia sí los electrones emitidos. En estas condiciones, se puede medir la corriente de saturación para cada temperatura. A este efecto se le denomina efecto termoiónico.

#### Emisión de campo

El electrodo que se utiliza para atraer a los electrones emitidos está cargado positivamente a un potencial  $V$ , es decir, la energía potencial del electrón disminuye en la dirección del electrodo. En la Figura 1, se representa la variación de la energía potencial del electrón en ausencia de un campo externo (curva A) y en presencia del mismo (curva A+B). Esta última curva tiene un máximo que se diferencia del original en una cantidad  $\Delta\phi$ . Cuanto más alto es el potencial  $V$ , mayor es  $\Delta\phi$ . Este fenómeno recibe el nombre de efecto Schottky.

En general, este efecto es pequeño; para campos del orden de  $10^4 \text{ Vm}^{-1}$ ,  $\Delta\phi$  es igual a  $10^{-2} \text{ eV}$ . No obstante, si  $V$  es grande, la energía potencial del electrón decrece tan

rápidamente que su valor a una distancia  $\Delta x$  muy pequeña desde la superficie del metal disminuye en una cantidad del orden de  $\phi$  (Figura 1). La energía del electrón en  $\Delta x$  es igual a la energía de un electrón dentro del metal que tenga una energía  $E_F$ . Si  $\Delta x$  es suficientemente pequeño ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ) los electrones dentro del metal pueden escapar por efecto túnel, a través de la barrera de potencial a una posición fuera con la misma energía, es decir, no necesitan una energía  $E_F + \phi$  para escapar.



**Figura 1.- Efecto Schottky. En presencia de un campo externo la función de trabajo se reduce en  $\Delta\phi$ .**

(Imagen de ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T. ; SERRATOSA, J.M.: Introducción a la ciencia de materiales. C.S.I.C., 1993).

El efecto túnel constituye una de las consecuencias más espectaculares de la mecánica cuántica. Se produce cuando dos conductores están separados por una lámina aislante que actúa como barrera de potencial. Esta barrera en mecánica clásica, impide a los electrones pasar de un conductor al otro, pero en mecánica cuántica esta transmisión de electrones es posible si se considera la naturaleza ondulatoria del electrón. Como resultado, se produce una corriente túnel cuyo valor depende esencialmente de la distancia o GAP,  $\Delta x$ , entre los electrodos (metal-electrodo).

## 2. Microscopio de efecto túnel (STM)

En esta técnica, una pequeña punta metálica se aproxima a la superficie de un material hasta una distancia de aproximadamente  $1 \text{ \AA}$ , de tal manera que si se aplica una diferencia de potencial del orden de  $10^{-2} \text{ V}$  se establece, por efecto túnel, una corriente eléctrica débil ( $\sim 1 \text{ nA}$ ). Se obtienen así, imágenes topográficas de la superficie de la muestra sin utilizar campos eléctricos externos muy intensos. En el microscopio de efecto túnel las imágenes se refieren a la muestra que no tiene porqué ser metálica, aunque sí conductora.

De todas las técnicas empleadas para el estudio de las superficies, ésta, STM, la Microscopía de Fuerza Atómica, AFM, y la Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (o Microscopía Electrónica de Emisión de Campo) permiten observar la topografía y/o morfología de las mismas con una resolución atómica. Por ejemplo, con un experimento de difracción de rayos X o de electrones de baja energía podemos establecer si la superficie tiene muchas vacantes o escalones, pero no podemos decir dónde se encuentran esas vacantes o esos escalones. En el momento presente, el límite de resolución para el microscopio de efecto túnel está por debajo de los  $2 \text{ \AA}$ , lo que permite obtener una visión clara de los átomos individuales en la superficie de la muestra. Un aspecto a destacar es su gran sencillez y reducido tamaño frente a otras

técnicas de microscopía, lo que favorece su incorporación en otros instrumentos, por ejemplo, un microscopio electrónico de barrido.

## 2.1. Configuración básica

En este microscopio (Figura 2a), un electrodo, T, con una punta de dimensiones microscópicas se mueve sobre la superficie de la muestra, S, que actúa como un segundo electrodo. La punta se desplaza con la ayuda de tres brazos piezoeléctricos x, y y z, perpendiculares entre sí, mientras que un mecanismo L permite aproximar la muestra a la punta hasta una distancia de  $0.1 \mu\text{m}$ ; con el piezoeléctrico Z se termina de aproximar la punta a la muestra. Cuando la separación entre la punta y la muestra es de  $\sim 5 \text{ \AA}$ , los electrones pueden pasar de una a la otra por efecto túnel. Si en estas condiciones se establece una diferencia de potencial adecuada,  $V_T$  (entre 1 y  $0.01 \text{ V}$ ), se genera una corriente túnel  $I_T$  del orden de  $1 \text{ nA}$ . Los electrones fluyen de la punta a la muestra o viceversa dependiendo de la polaridad de  $V_T$ . Esta corriente es extraordinariamente sensible a la distancia punta-superficie, modificándose en un orden de magnitud para un incremento de  $1 \text{ \AA}$  en esa separación. En este modo de operación, la distancia de la punta a la muestra se varía aplicando un voltaje  $V_z$  al piezoeléctrico Z a través de una unidad de contacto UC (Figura 2b), de tal modo que la corriente túnel  $I_T$  permanece constante a medida que la punta barre la superficie de la muestra variando los potenciales  $V_x$  y  $V_y$  de los otros dos piezoeléctricos. Las variaciones en la posición de la punta describen, en general, la topografía de la superficie. Las inhomogeneidades electrónicas, tales como átomos con un exceso de carga negativa, también se reflejan en la posición de la punta. Los perfiles que se registran, como consecuencia de la variación en la altura de la punta (posición en z) frente a sus distintas posiciones laterales (x, y), constituyen un mapa de los contornos de la superficie.

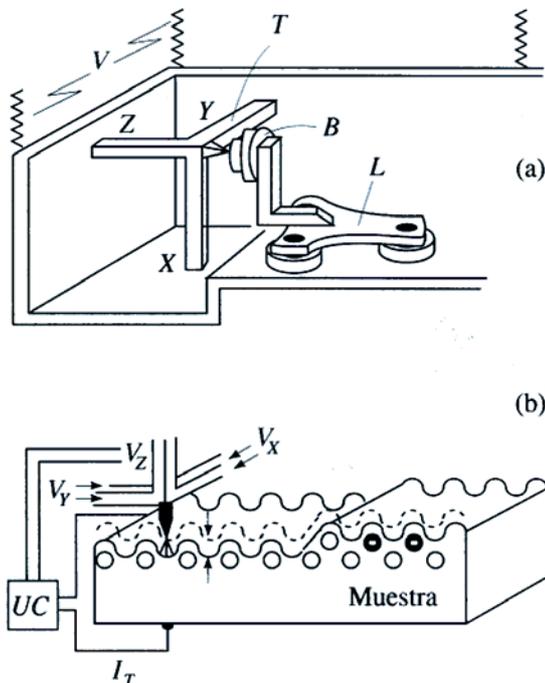


Figura 2.- a) Esquema de un microscopio de efecto túnel (T electrodo con punta sujeta sobre tres piezoeléctricos ortogonales, X, Y y Z; B muestra y L sistema de acercamiento de la muestra a la punta). b) Modo de operación en el que se mantiene constante la corriente túnel.

(Imagen de ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T.; SERRATOSA, J.M.: Introducción a la ciencia de materiales. C.S.I.C., 1993).

La sencillez de esta técnica estriba en que la corriente túnel  $I_T$ , en muy buena aproximación, depende exponencialmente de la distancia de separación  $S$  entre los dos electrodos y linealmente del voltaje aplicado  $V_T$  para valores bajos del mismo ( $V_T < 1$  V). La expresión que proporciona la corriente viene dada por:

$$I_T = AV_T \exp(-\sqrt{\phi}S) \quad (1)$$

donde  $A$  es una constante que depende de la densidad de estados electrónicos en el sistema punta-muestra;  $\phi(x,y)$  es la función de trabajo (expresada en eV) en cada punto de la superficie y  $S$  la distancia entre la punta y la muestra expresada en Ångstrom.

## 2.2. Límite de resolución

La dependencia exponencial de  $I_T$  con  $S$  implica que una pequeña variación de  $S$  se traduce en un gran cambio de la corriente  $I_T$ , lo que confiere al microscopio de efecto túnel una gran resolución (de hasta 0.01 Å) en la dirección perpendicular a la superficie. La gran resolución horizontal (por debajo de los 2 Å) se debe a que la punta macroscópica siempre tiene minipuntas (si no las tiene inicialmente se crean in situ). Dada la dependencia exponencial de  $I_T$  con  $S$ , sólo la minipunta más próxima a la muestra contribuye de manera importante a la corriente túnel. Para conseguir resolución atómica, esta minipunta debe terminar en un sólo átomo. Los resultados experimentales indican que esto es lo que ocurre en la realidad.

## 3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

### 3.1. Introducción

El Microscopio de Fuerza Atómica (“Atomic Force Microscope”, AFM) es la extensión más directa del microscopio de efecto túnel y es especialmente útil en el estudio de superficies de materiales no conductores. Este instrumento, en lugar de detectar la corriente túnel entre la punta y la muestra, controla la fuerza que experimenta la punta al aproximarse a la superficie del material (aislante o conductor).

La Microscopía de Fuerza Atómica se está utilizando para estudiar materiales y dar respuestas a preguntas necesarias para resolver problemas relacionados con los materiales, por ejemplo su procesado. Además se ha empleado en el estudio de materiales relacionados con un amplio abanico de tecnologías como las de las industrias de electrónica, de telecomunicaciones, biológicas, químicas, de la automoción, aeroespaciales y energéticas. Los materiales que se investigan suelen ser recubrimientos finos y gruesos, cerámicas, materiales compuestos, vidrios, membranas sintéticas y biológicas, metales, polímeros y semiconductores. El AFM también se está utilizando para realizar estudios de abrasión, adhesión, limpieza, corrosión, “etching”, fricción, lubricación, enchapado y pulido. Mediante la utilización de AFM no sólo se pueden obtener imágenes a escala atómica sino que también se pueden medir las fuerzas aplicadas sobre un material a una escala del nano-newton.

El primer AFM se hizo pegando de manera muy meticulosa una pequeñísima punta de diamante al final de una pequeña tira de papel de oro. Al final de 1985 **Gerd Binnig** y

**Christoph Gerber** utilizaron el cantilever para examinar superficies aislantes. Un pequeño gancho al final del cantilever se presionó contra la superficie mientras la muestra fue escaneada por debajo de la punta. La fuerza entre la punta y la muestra fue medida siguiendo la deflexión del cantilever. Esto fue realizado siguiendo la corriente túnel con una segunda punta posicionada por encima del cantilever. Ellos pudieron delinear características laterales tan pequeñas como 300 Å. De esta manera emergió el microscopio de fuerza. De hecho, sin el desarrollo de la manufactura de puntas, probablemente el AFM se habría convertido en una simple curiosidad en muchos grupos de investigación. Fue **Albrecht**, un reciente graduado el que fabricó el primer microcantilever de silicio y midió la estructura atómica del nitruro de boro. Hoy en día el dispositivo cantilever-punta se fabrica a partir de Si o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La era del AFM comenzó finalmente cuando el grupo de Zurich mostró la imagen de un patrón de silicio 7x7 (111). El mundo de la ciencia de superficies conoció que una nueva herramienta para la microscopía de superficies estaba en nuestras manos. Después de varios años los microcantilevers se han perfeccionado y el instrumento se ha mejorado con ayuda de científicos e ingenieros

El esquema básico del instrumento aparece reflejado en la Figura 3

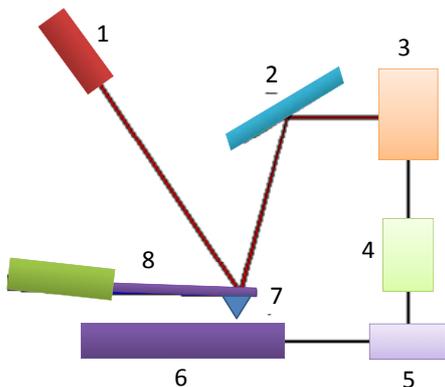


Figura 3.- Esquema básico de un AFM. 1 láser, 2 espejo, 3 fotodetector, 4 amplificador, 5 registro, 6 muestra, 7 punta (sonda de barrido), 8 cantilever.

La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra es muy pequeña, normalmente menos de  $10^{-9}$  N. Cómo realizar un seguimiento de esas pequeñas fuerzas es otra historia. El sistema de detección no mide la fuerza directamente. Lo que se detecta es la deflexión del microcantilever. Los sistemas para detectar la deflexión caen en varias categorías. El primer dispositivo introducido por Binnig fue una punta túnel colocada encima de la superficie metalizada del cantilever. Este es un sistema muy sensible donde un cambio espacial de 1 Å entre la punta conductora y el cantilever cambia la corriente túnel en un orden de magnitud. Por tanto es posible medir deflexiones menores de 0.01 Å. Posteriores dispositivos se basaron en métodos ópticos. El interferómetro es el más sensible de los métodos ópticos, pero es más complicado que el método de beam-bounce (reflexión de haz) que fue introducido por Meyer y Amer. El método de beam-bounce es ahora ampliamente utilizado como resultado del excelente trabajo realizado por Alexander y colaboradores. En este sistema un haz de luz (láser) se refleja sobre la superficie pulida de la parte posterior del cantilever hacia la posición sensible de un fotodetector (Figura 4). Con esta disposición una pequeña deflexión del cantilever inclinará el haz reflejado y cambiará la posición del haz sobre el fotodetector. Un tercer sistema óptico introducido por Sarid utiliza el cantilever como uno de los espejos en la cavidad de un diodo láser. El movimiento del cantilever tiene un fuerte efecto en la salida del láser y esto se explota como un detector de movimiento.

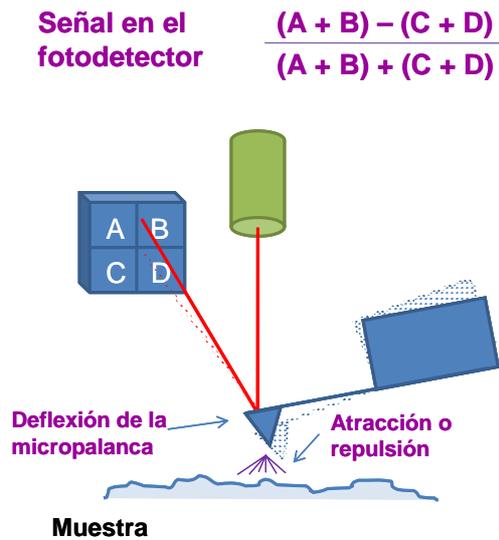


Figura 4.- Seguimiento de fuerzas de interacción entre punta y muestra.

En función de la interacción entre la punta y la superficie de la muestra, el AFM se puede clasificar como modo repulsivo o de contacto (Contact mode) y modo atractivo o no contacto (Noncontact mode). No obstante, el conocido como Tapping mode o contacto intermitente muestra el más próspero futuro para observar el micromundo superficial.

### 3.2. Principios básicos de trabajo

Los principios básicos por los que se rige el trabajo de un AFM son muy sencillos. Una punta muy fina se barre de manera automática sobre una superficie mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que unos scanners piezoeléctricos mantengan la punta interaccionando con la superficie a fuerza constante (de esta manera se obtiene información de alturas, topográfica), o a altura constante (para obtener información de fuerza) respecto de la superficie de la muestra. Las puntas se fabrican normalmente de silicio o nitruro de silicio extendidas hacia abajo desde el final del cantilever. En general, los cabezales de AFM (donde se encuentra el cantilever, la punta y la muestra, por tanto donde se realiza la medida Figura 5) poseen un sistema óptico de detección en el cual incide el haz láser reflejado por el cantilever.

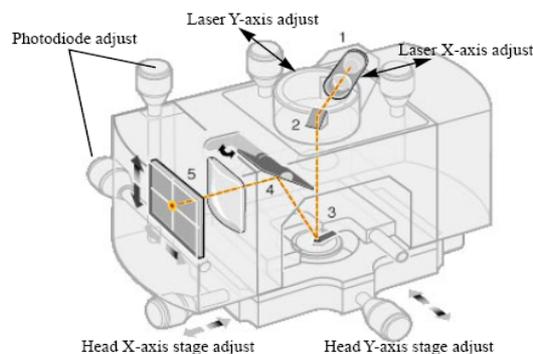


Image courtesy of Veeco Instruments Inc.

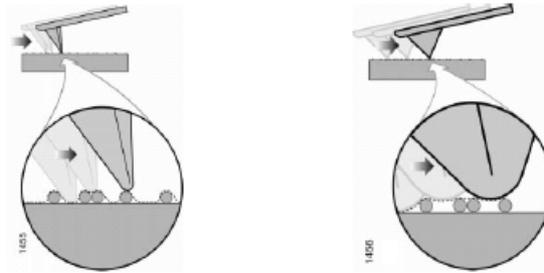
Figura 5.- Cabeza del AFM

Un láser de diodo se focaliza sobre la parte trasera del cantilever reflectante. A medida que la punta barre la superficie de la muestra, moviéndose hacia arriba o hacia abajo según el contorno superficial, el haz láser se refleja con un determinado ángulo en función de la deflexión sufrida por el cantilever e incide en una posición concreta de un fotodiodo de dos o cuatro elementos. El fotodetector mide la diferencia en intensidad de luz entre los fotodetectores superiores y los inferiores así como entre los fotodetectores de la derecha y los de la izquierda. Una retroalimentación a partir de la señal diferencial relativa del fotodiodo a través del control mediante un programa de ordenador, permite que la punta se mantenga a fuerza constante o a altura constante sobre la muestra. En el modo de fuerza constante el transductor piezoeléctrico da lugar en tiempo real a una desviación de altura. En el modo de altura constante lo que se recoge es la fuerza de deflexión sobre la muestra. Este último modo de operación requiere que se inserten parámetros de calibración de la punta de barrido en la sensibilidad del cabezal del AFM durante la calibración de fuerza del microscopio.

Algunos AFM pueden trabajar con obleas de 200 mm. El primer propósito de este instrumento es medir cuantitativamente la rugosidad superficial con una resolución nominal lateral de 5 nm y vertical de 0.01 nm en todo tipo de muestras. Dependiendo del diseño del AFM, los scanners se utilizan para trasladar tanto la muestra bajo el cantilever como el cantilever sobre la muestra. Barriendo de cualquiera de las dos maneras, se mide la altura local de la muestra. De esta manera se obtienen mapas tridimensionales de la topografía de la superficie representando la altura local de la muestra frente la posición horizontal y vertical de la punta.

### **3.3. Resolución del AFM**

El concepto de resolución en AFM es diferente del de microscopios basados en algún tipo de radiación porque las imágenes obtenidas por AFM son tridimensionales. En cuanto a resolución se considera para microscopía la capacidad para distinguir dos puntos separados en una imagen, pero en el caso de AFM esto va a ser la denominada resolución lateral, ya que al ser imágenes tridimensionales las que se obtienen será necesario considerar además una resolución vertical. Existe una distinción importante entre imágenes obtenidas mediante ondas y las obtenidas mediante técnicas de barrido de una sonda. La primera está limitada por problemas de difracción y las últimas principalmente por la geometría de la sonda y de la muestra. Normalmente la anchura de una molécula de ADN se utiliza como medida de la resolución porque se conoce un diámetro de 2.0 nm en la forma B. Algunos de los mejores valores para AFM son de 3 nm para una forma de DNA en propanol. Desafortunadamente, esta definición de resolución puede no ser propia ya que la altura de la muestra y la geometría de la punta pueden afectar con claridad véase Figura 6. De hecho, muchos autores han visto que es el radio de curvatura de la punta el que influye de manera significativa en la capacidad de resolución del AFM.



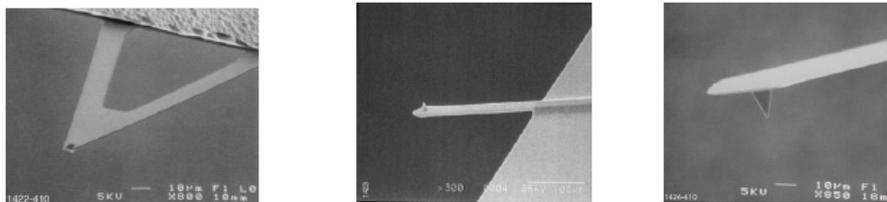
*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

**Figura 6.- Efecto de la geometría de la punta en la resolución de un AFM.**

### 3.4. Tipos de puntas

Las puntas de AFM se elaboran mediante procesos de microfabricación, pudiéndose obtener puntas con radios de curvatura de entre 1 y 10 nm. Las dimensiones de la micropalanca (cantilever) varían entre 50 y varios centenares de micras determinando esta longitud su dureza final, es decir la constante de fuerza del cantilever ( $k$  o constante de la sonda) y por tanto, dependiendo de la aplicación o la superficie a analizar se elegirá una sonda u otra existiendo múltiples combinaciones entre la geometría y dimensiones de la punta y la longitud del cantilever.

Las micropalancas pueden ser de diferentes formas, por ejemplo, las de forma triangular se pueden utilizar para las medidas de fricción y en medio líquido debido a su mayor estabilidad, y las de forma rectangular se suelen utilizar para realizar experimentos al aire. En la Figura 7 se muestran algunos ejemplos de puntas.



*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

**Figura 7.- Imágenes de puntas empleadas en AFM.**

La elección de la punta más apropiada para cada tipo de experimento es uno de los pasos previos más importantes. La circunstancia que limita en gran medida la elección son las condiciones de alta temperatura (hasta 145°C). A veces las puntas se fabrican con recubrimientos finos de un material reflectante, lo que permite un aumento de la reflectividad (muy importante en medios donde la reflectividad disminuye, por ejemplo agua). Las puntas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  no pueden ser utilizadas en ensayos a alta temperatura debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica entre el material de la punta y el del cantilever ya que se generarían tensiones en la punta, provocando un momento de torsión sobre ella que puede llegar a partirla. Por este motivo, las puntas utilizadas en este tipo de experimentos serán de un único material, generalmente silicio.

Generalmente, las casas comerciales proporcionan valores aproximados de los parámetros de la punta (las dimensiones, la constante de fuerza de la punta y la frecuencia de resonancia). Sin embargo, a veces es más interesante escoger un tipo de puntas rectangulares cuyo fabricante proporcione los datos concretos de cada una de ellas porque la caracterización correcta de la punta es necesaria (por ejemplo, para minimizar los errores de cálculo en medidas de adhesión o fuerza).

### **3.5. Aislamiento vibracional**

Con objeto de obtener buenos resultados con AFM, es necesario un aislamiento perfecto de vibraciones. El aislamiento vibracional consiste en utilizar una gran masa sujeta por cuerdas ancladas a la estructura del edificio donde se encuentra el equipo (es necesario tener en cuenta que la frecuencia de resonancia sólo depende de la tensión de las cuerdas). Entre la baja frecuencia de resonancia de las cuerdas y la alta frecuencia de resonancia del hardware del microscopio (>10 kHz), el AFM posee un filtro de paso de banda. Esto permite que los operadores de AFM puedan obtener imágenes de sus muestras en un intervalo intermedio de 1 – 100 Hz y obtener resolución atómica.

### **3.6. Comparación entre AFM y otras técnicas de imagen**

#### *a) AFM frente a STM*

En algunos casos, la resolución del STM es mejor que la del AFM debido a la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia. La dependencia fuerza-distancia en AFM es mucho más compleja teniendo en cuenta la influencia que tienen la forma de la punta y la fuerza de contacto. El STM sólo es aplicable a muestras conductoras mientras que el AFM se utiliza tanto para aislantes como para conductores (más versátil). Además, el AFM ofrece la ventaja de que el voltaje de entrada y el espaciado entre la punta y la muestra se pueden controlar independientemente, mientras que en STM los dos parámetros están integralmente unidos.

#### *b) AFM frente a SEM*

AFM provee un extraordinario contraste topográfico a partir de la medida directa de alturas sin obscurecer vistas de algunas características de la superficie. Además no es necesario realizar recubrimientos conductores en muestras que no son conductoras.

#### *c) AFM frente a TEM*

En comparación con la microscopía electrónica de transmisión las imágenes tridimensionales de AFM se pueden obtener sin una preparación excesivamente cara de la muestra a observar y da lugar a una información más completa que las que se obtienen de dos dimensiones a partir de secciones transversales de muestras. No obstante con AFM no se pueden realizar análisis de difracción.

#### *d) AFM frente a microscopía óptica*

En comparación con la microscopía óptica interferométrica (perfiles ópticos), el AFM provee medidas no ambiguas de alturas independientemente de las diferencias de reflectividad entre materiales.

### 3.7. Los modos de trabajo más comunes en AFM

#### 3.7.1. Modo contacto

El modo de contacto es aquél en el que la punta barre la muestra en contacto cercano con la superficie y fue el modo con el que se trabajó desde sus inicios con el microscopio de fuerza. La fuerza en la punta es repulsiva con un valor medio de  $10^{-9}$  N. Esta fuerza se ajusta presionando el cantilever contra la superficie de la muestra con un elemento piezoeléctrico de posicionamiento. En el modo de contacto la deflexión del cantilever es detectada y comparada en un amplificador DC de retroalimentación respecto a algún valor concreto de deflexión. Si la deflexión medida es diferente del valor elegido el amplificador de retroalimentación aplica un voltaje al piezo para bajar o subir la muestra en relación al cantilever de manera que se restablezca el valor de deflexión deseado. El voltaje que el amplificador de retroalimentación aplica al piezo es una medida de la altura asociada al contorno de la superficie de la muestra pues tiene una correspondencia directa con la deformación sufrida por el piezoeléctrico en Z. Esta altura se almacena en función de la posición lateral de la muestra (x, y) obteniéndose así una imagen topográfica o de alturas de la superficie de la muestra (Figura 8). Algunos instrumentos operan en ultra alto vacío (Ultra High Vacuum, UHV) pero la mayoría lo hacen a atmósfera ambiente o en líquidos. Los problemas que pueden surgir con el modo de contacto son debidos a las elevadas fuerzas aplicadas a la punta sobre la muestra. Estos efectos se pueden minimizar disminuyendo dichas fuerzas pero existen límites prácticos en la magnitud de la fuerza que pueden controlarse por el operador durante una medida en atmósfera ambiente.

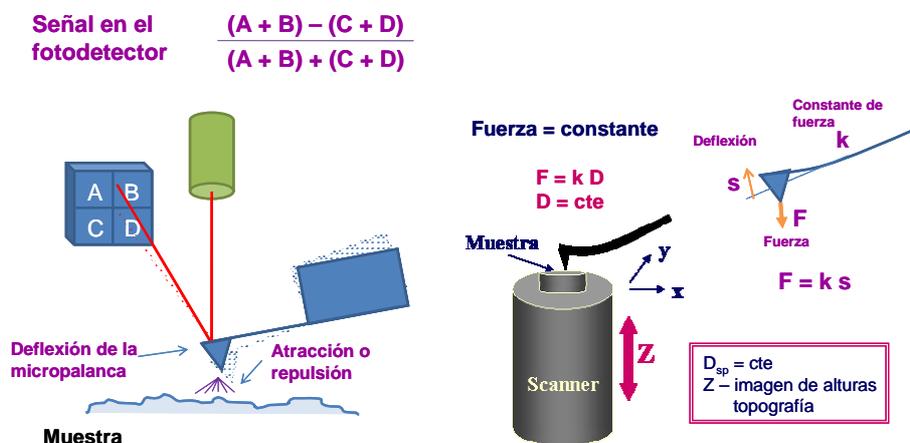


Figura 8.- Esquema del principio básico de operación de un AFM y del modo de trabajo de contacto.

Algo que es necesario tener muy en cuenta cuando se trabaja con el modo de contacto es que en atmósfera ambiente, las superficies de las muestras están recubiertas por una capa de gases adsorbidos que consisten en vapor de agua y nitrógeno con espesores que oscilan entre 10 y 30 monocapas. Cuando la punta toca esta capa contaminante, se forma un menisco y el cantilever es estirado hacia abajo por la tensión superficial hacia la superficie de la muestra. La magnitud de la fuerza depende de los detalles de la geometría de la muestra, pero es típicamente del orden de 100 nN. Este menisco de fuerza y otras fuerzas atractivas se pueden neutralizar trabajando con la punta o toda la muestra totalmente sumergidas en un líquido. Existen muchas ventajas de trabajar con AFM teniendo la muestra y el cantilever sumergido en un líquido. Estas ventajas

incluyen la eliminación de fuerzas capilares, la reducción de fuerzas de Van der Waals y la capacidad para estudiar procesos tecnológicamente y biológicamente importantes en interfaces sólido-líquido. Sin embargo, hay también algunas desventajas cuando se trabaja en ambiente líquido. Como pueden ser escapes en el dispositivo de medida, degradación de muestra, etc. Además, una gran cantidad de muestras, que incluyen semiconductores y aislantes, pueden atrapar carga electrostática (parcialmente disipada en líquidos). Esta carga puede contribuir a una fuerza adicional atractiva entre la punta y la muestra. Todas estas fuerzas se combinan para definir una fuerza mínima normal que puede ser aplicada de manera controlada entre la punta y la muestra. Esta fuerza normal crea una importante fuerza de fricción a medida que la punta barre la muestra. En la práctica, se observa que estas fuerzas de fricción son de lejos más destructivas que la fuerza normal y pueden dañar la muestra, insensibilizar la sonda del cantilever distorsionando por tanto los datos resultantes. Un intento de evitar estos problemas es utilizar el modo de no-contacto.

### **3.7.2. Modo No-contacto**

Se utiliza en situaciones en las que el contacto con la punta puede alterar la muestra. En este modo de trabajo la punta se sitúa a 50 – 150 Angstrom por encima de la superficie de la muestra. Lo que se detectan son las fuerzas atractivas de Van der Waals entre la punta y la superficie de la muestra, construyéndose imágenes topográficas barriendo la punta sobre la superficie de la muestra. Desafortunadamente, las fuerzas atractivas que ejerce la muestra son sustancialmente más débiles que las utilizadas en el modo de contacto. Por tanto, es necesario generar una pequeña oscilación en la punta de manera que se puedan detectar las pequeñas fuerzas entre la punta y la muestra mediante la medida de cambios en la amplitud, fase o frecuencia de la oscilación del cantilever en respuesta a gradientes de fuerza procedentes de la muestra. En general la capa fluida de contaminante es sustancialmente más gruesa que el rango de fuerzas de Van der Waals y por tanto, los intentos de obtener verdaderas imágenes con el método de no-contacto fallan en el momento que la punta oscilante se ve atrapada en la capa fluida o se encuentra situada más allá del rango efectivo de fuerzas que intenta medir.

### **3.7.3. Modo de contacto intermitente o “Tapping”**

El modo “tapping” o contacto intermitente es la herramienta más avanzada en AFM. Este método tan potente permite una alta resolución en imágenes topográficas de superficies de muestras que pueden dañarse con facilidad. El modo “Tapping” está libre de problemas asociados a fricción, adhesión, fuerzas electrostáticas y otras dificultades.

El modo de “Tapping” trabaja en atmósfera ambiente mediante oscilación del cantilever a su frecuencia de resonancia o cercana a ella utilizando un cristal piezoeléctrico. El movimiento del piezo provoca que el cantilever oscile con una elevada amplitud (en general mayor de 20 nm) cuando la punta no está en contacto con la superficie. La punta oscilante entonces se mueve hacia la superficie hasta que comienza a tocar ligeramente o golpear la superficie. Durante el barrido, la punta con oscilación vertical contacta y se eleva de manera alternativa generalmente a una frecuencia de 50000 a 500000 ciclos por segundo. Durante el contacto intermitente de la punta con la superficie, la oscilación del cantilever se ve reducida debido a la pérdida de energía causada por el propio contacto. La reducción en la amplitud de oscilación se utiliza para identificar y medir las características superficiales.

### 3.7.4.1. *Imágenes topográficas*

Durante una operación con modo de trabajo “tapping”, la amplitud de oscilación del cantilever se mantiene constante mediante un bucle de retroalimentación. La selección de la frecuencia óptima de oscilación se realiza mediante la ayuda de un programa de ordenador y la fuerza sobre la muestra se ajusta automáticamente y se mantiene al menor nivel posible. Cuando la punta pasa sobre una montaña en la superficie, el cantilever tiene menos espacio para oscilar y la amplitud de oscilación disminuye. Por el contrario, cuando la punta pasa por un agujero, el cantilever posee más espacio para oscilar y la amplitud aumenta. La amplitud de oscilación de la punta se mide con el detector óptico y se introduce en el controlador del equipo. Entonces el bucle digital de retroalimentación ajusta la separación punta-muestra de manera que se mantenga constante la amplitud y la fuerza sobre la muestra.

Cuando la punta toca la superficie, la alta frecuencia utilizada en la oscilación ( 50 kHz – 500 kHz) da lugar a una respuesta de la muestra con carácter rígido (elástico) de manera que las fuerzas de adhesión se ven enormemente reducidas. El modo “tapping” previene por tanto que la punta se quede en cierta manera “pegada” a la muestra causando daño durante el barrido. Al contrario que los modos de contacto y no-contacto, cuando la punta toca la superficie posee suficiente amplitud de oscilación como para que no afecten las fuerzas de adhesión. También, no se producen desgarros o arrastre de muestra debido a fuerzas de cizalla ya que las fuerzas aplicadas son siempre verticales. Otra ventaja del modo “tapping” es su amplio intervalo lineal de trabajo. Esto hace que el sistema de retroalimentación vertical, permitiendo medidas altamente reproducibles.

El modo de “tapping” en fluidos tiene las mismas ventajas como las que tiene cuando se trabaja a atmósfera ambiente o a vacío. Sin embargo, los fluidos tienden a disminuir la frecuencia normal de resonancia del cantilever.

### 3.7.4.2. *Imágenes de contraste de fase*

Mediante el trabajo con un AFM en el modo de “tapping” se pueden obtener un tipo de imágenes particularmente útil cuando se quieren analizar sistemas poliméricos heterogéneos con dominios de distintas propiedades mecánicas. Aprovechando la característica viscoelástica de los sistemas poliméricos o anelasticidad de los materiales en general, es posible analizar la diferencia de fase entre la señal perturbadora de la muestra, es decir, la deformación cíclica del cantilever sin interaccionar con la muestra, y sus deformación cíclica al interaccionar la punta con la muestra. Es sabido que los materiales viscoelásticos sufren deformaciones que dependen del tiempo ante una perturbación mecánica y que esa dependencia temporal es función del tipo de material. Por este motivo, el desfase existente entre la señal perturbadora y la señal respuesta debe ser distinta en un sistema polimérico heterogéneo al pasar de un dominio con unas determinadas características mecánicas a otro con otras diferentes. En principio, se espera que las fases blandas den lugar a mayores desfases que las fases duras. En la Figura 9 se muestra de manera esquemática lo anterior.

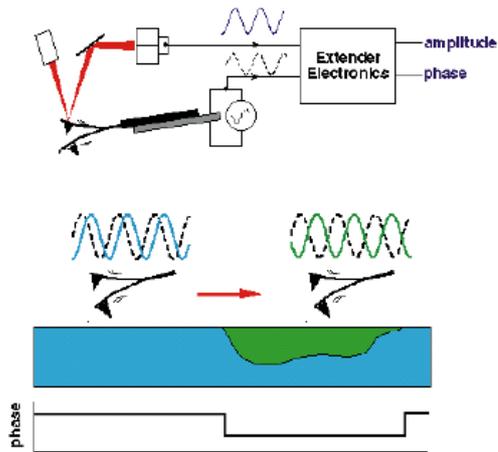


Figura 9.- Esquema representativo de la obtención de una imagen de fase mediante la utilización de un AFM trabajando en el modo de “tapping”.

*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

### 3.8. Ventajas y desventajas de los modos Contacto, No-contacto y Tapping

#### Modo Contacto

##### Ventajas

- ✓ Alta velocidad de barrido
- ✓ Es el único modo de trabajo que permite obtener imágenes con resolución atómica
- ✓ Muestras muy rugosas con cambios extremos en su topografía vertical a veces se pueden barrer con más facilidad en el modo contacto.

##### Desventajas

- ✓ Las fuerzas laterales (cizalla) pueden distorsionar las características de la superficie en la imagen.
- ✓ Las fuerzas normales de interacción punta-muestra pueden ser altas en aire debido a las fuerzas de capilaridad desde la capa de fluido sobre la superficie de la muestra (agua y nitrógeno).
- ✓ La combinación de fuerzas laterales y elevadas fuerzas normales pueden dar lugar a una reducción en la resolución espacial y pueden dañar muestras blandas como por ejemplo, muestras biológicas, polímeros, silicio.

#### Modo “Tapping”

##### Ventajas

- ✓ Mayor resolución lateral en la mayoría de las muestras (1 – 5 nm)
- ✓ Menores fuerzas y menos daño en muestras blandas al trabajar al aire
- ✓ Las fuerzas laterales son virtualmente eliminadas, de manera que no deberían producirse arañazos.

##### Desventajas

- ✓ Ligeramente menores velocidades de barrido que en el modo contacto.

## **Modo no-contacto**

### Ventajas

- ✓ No se ejercen fuerzas sobre la superficie de la muestra

### Desventajas

- ✓ Menor resolución lateral, limitada por la separación punta-muestra
- ✓ Menor velocidad de barrido que en los dos modos de trabajo considerados anteriormente para evitar contacto con la capa de fluido adsorbida sobre la superficie de la muestra que podría causar que la punta se quedase pegada.
- ✓ El modo no-contacto generalmente sólo se utiliza para estudiar muestras muy hidrofóbicas donde la capa de fluido adsorbida es mínima. Si la capa es demasiado gruesa la punta puede quedar atrapada causando inestabilidad en el sistema de retroalimentación.

## **3.9. Curvas de Fuerza**

Las curvas de fuerza se utilizan para medir interacciones punta muestra y determinar la magnitud de contacto. En la figura 10 se muestra un ejemplo de curva de fuerza donde se representa la deflexión del cantilever en función de la posición de la punta respecto de la superficie de la muestra. Se puede observar como el gráfico obtenido está descrito por una serie de números que identifican distintos tramos en la curva. El tramo 1 en el que la deflexión permanece constante, representa el descenso de la punta (ascenso del piezo en Z) cuando no existe ningún tipo de interacción punta-muestra, es decir, no se ha establecido todavía ningún contacto. El tramo 2 indica que existe una flexión brusca del cantilever hacia abajo respecto a su posición inicial, esto es debido a que la punta se sitúa en una posición respecto de la muestra que puede sentir importantes fuerzas de atracción (capilaridad, tensión superficial). En el momento que la punta siente dichas fuerzas de atracción se puede decir que ha entrado en contacto con la superficie de la muestra. Posteriormente, a medida que la punta sigue bajando a lo largo del tramo 2 llega un momento en el que está lo suficientemente cerca como para que las fuerzas de repulsión compensen a las de atracción y el cantilever empieza a flexionar hacia arriba, en ese momento comienza el tramo 3 hasta que el piezoeléctrico en Z comienza a bajar es decir la punta a subir respecto de la superficie de la muestra que es donde comienza el tramo 4. Este tramo se prolonga hasta valores de desplazamiento de la punta mayores que el correspondiente al comienzo del tramo 3. La razón de que esto ocurra es que el hecho de acercarse más la punta en la muestra al recorrer el tramo 4 implica mayor penetración de la misma en la capa fluida adsorbida sobre la superficie de la muestra lo que debe implicar mayor fuerza de adhesión como así se observa en una mayor deflexión hacia abajo por parte del cantilever. Esto ocurre hasta que bruscamente el cantilever recupera su posición inicial al romperse las fuerzas de adhesión este salto brusco corresponde al tramo 6. Por último, el tramo 7 corresponde a una constancia en la deflexión en función de la separación punta-muestra pues de nuevo no hay contacto entre ellas. En la figura 11 se muestra un esquema del ensayo realizado con un AFM para obtener una curva de fuerza.

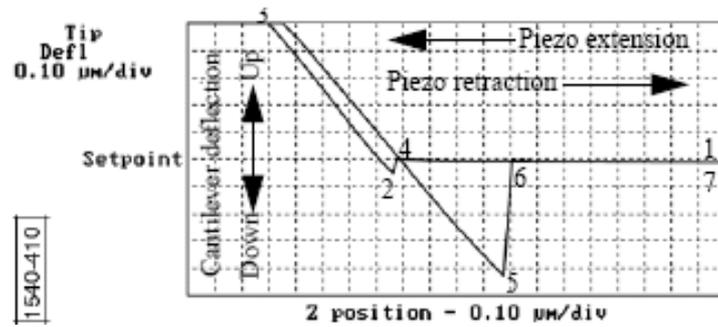


Image courtesy of Veeco Instruments Inc.

Figura 10.- Curva de fuerza obtenida con un AFM

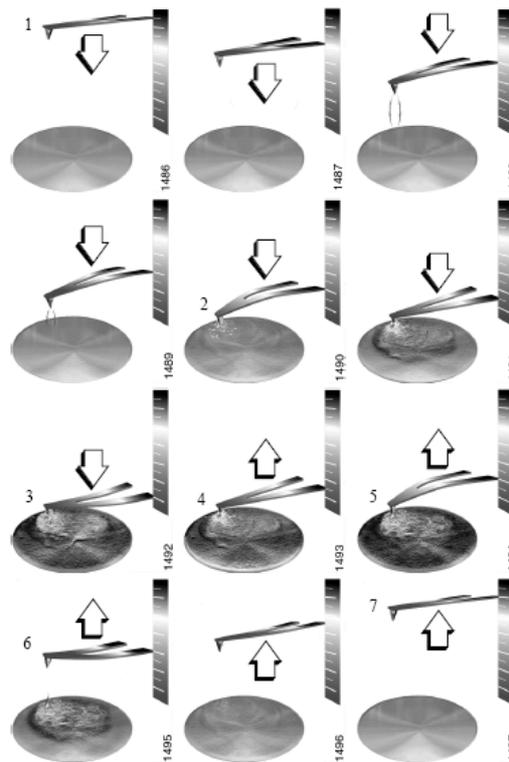


Image courtesy of Veeco Instruments Inc.

Figura 11.- Esquema de la realización de un ensayo con AFM para obtener una curva de fuerza.

Por tanto, fundamentalmente dos tipos de información se pueden obtener a partir de la obtención de estas curvas de fuerza:

- i) Conocer las fuerzas atractivas punta-muestra si se conoce la constante de fuerza,  $k$ , asociada a la punta ya que  $F = k \cdot x$ . Siendo  $x$  la deflexión que se produce en el cantilever para una determinada fuerza de interacción punta-muestra.
- ii) Tener información sobre la elasticidad del material. Durante el descenso de la punta (subida de piezo) la cantidad deflectada en el cantilever (deformación) para un desplazamiento fijo de la punta da una indicación de la elasticidad del material. Es decir nos da una idea del módulo de Young del material.

#### 4. Preparación de Muestras

A continuación se explica detalladamente una preparación de la muestra para ser utilizada en el AFM. El primer paso consiste en elegir un sustrato.

La mica se ha seleccionado como soporte en numerosos trabajos por dos razones: por un lado, la mica es atómicamente plana con lo que podemos obtener una muy buena resolución lateral y además conseguimos extender adecuadamente nuestra muestra polimérica. Y por otro lado, la preparación de la superficie de mica es muy sencilla, ya que permite ser clivada, con lo que se obtiene una superficie virgen y limpia al eliminar las últimas capas del material.

La mica utilizada es moscovita  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$ , un aluminio-silicato monocristalino laminar, donde las unidades están apiladas en capas de 0,1 nm de espesor. Si la mica se cliva, su superficie queda cargada negativamente debido a que las fronteras de las capas disponen de iones  $\text{K}^+$ , iones que se eliminan al clivar.

La preparación comienza cortando un cuadrado de 1x1cm de mica para que se pueda adaptar así a las dimensiones del portamuestras del AFM. Es preferible reducir el espesor de la mica con un “cutter” a unos centenares de micrómetros para aumentar la estabilidad mecánica de la muestra. Una vez obtenido un trozo de mica con las dimensiones apropiadas se limpia clivándolo con cinta adhesiva hasta que se haya eliminado una capa completa de mica. Una vez limpiado es importante utilizar la mica cuanto antes o en caso contrario, conservarla en una atmósfera adecuada para evitar cualquier tipo de contaminación (Figura 12).



Figura 12.- Preparación de la superficie de mica.

Una vez preparada la mica, se extiende sobre ella una gota del polímero en disolución. Dada la sensibilidad del AFM, los polímeros deben extenderse sobre la superficie de mica, formando una lámina de rugosidad media muy baja.

En una muestra con una rugosidad mayor que la altura de la punta (de centenares de nm), lógicamente, esta punta no podrá reseguir la superficie. Por estas razones, se preparan superficies con una rugosidad media muy baja y siempre inferior a la altura de la punta.

El polímero se prepara por el método de *spin coating* (figura 13). En primer lugar, se prepara una disolución saturada de polímero, después se coloca la mica en el portamuestras del *spinner* y se enciende la bomba de vacío para que no se mueva. En

segundo lugar, se añaden unas gotas de disolución sobre la mica y se conecta el equipo a unas revoluciones (entre 100 y 3000 rpm, dependiendo de la disolución polimérica) y un tiempo concreto (no suele superar el minuto). Esta técnica es sencilla y está muy extendida para aplicar una capa fina y uniforme de polímero sobre un sustrato plano. Una cantidad en exceso de polímero en disolución se coloca sobre el sustrato. Este sustrato es rotado a velocidades altas para eliminar el fluido por fuerza centrífuga. La rotación se continúa durante un tiempo, mientras que el fluido se separa del sustrato hasta que la película alcanza el espesor deseado. El disolvente suele ser volátil, evaporándose simultáneamente.



[http://i.blog.empas.com/sunhayato/37649461\\_1779x1531\\_thumb.jpg](http://i.blog.empas.com/sunhayato/37649461_1779x1531_thumb.jpg)

**Figura 13. Spin coater comercial.**

## 5. Aplicaciones del AFM

Además de la visualización topográfica y de la caracterización superficial de las muestras la mayoría de los microscopios de fuerza atómica permiten llevar a cabo análisis complementarios de las muestras. El caso más inmediato es el análisis de fase que se puede llevar a cabo simplemente registrando la salida de la fase a partir del modo de operación en contacto intermitente. A continuación se presentan muy brevemente otros modos de trabajo de interés como son los siguientes: i) estudios con control térmico; ii) ensayos en líquidos; iii) evaluación de propiedades mecánicas y iv) determinación de propiedades eléctricas y magnéticas.

### 5.1. Ensayos a temperatura controlada

Para trabajar a distintas temperaturas se puede utilizar un accesorio de alta temperatura que suele trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta unos 250°C. En la Figura 14 se muestra el sistema completo de un AFM con los accesorios para realizar experimentos a temperatura controlada.

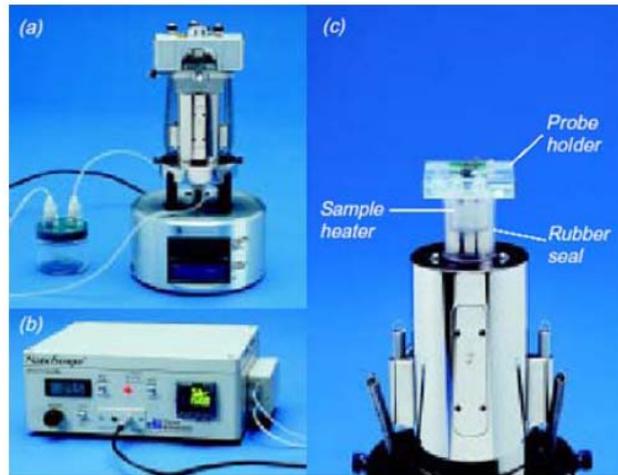


Image courtesy of Veeco Instruments Inc.

**Figura 14. (a) Cabeza del microscopio con los accesorios térmicos instalados, (b) Controlador de temperatura, (c) Componentes principales del accesorio térmico para el piezoeléctrico.**

Este accesorio térmico consta de las siguientes partes:

- PORTAPUNTAS, permite oscilar el *cantilever* (o micropalanca) y calentar simultáneamente la punta. Además, permite conectar una corriente de gases en la cámara donde se encuentra la punta y la muestra.
- BLOQUE ESPACIADOR, se coloca entre el escáner y el cabezal, ajusta la altura vertical del cabezal respecto del escáner. Este bloque permite insertar la resistencia que calienta la muestra.
- RESISTENCIA TÉRMICA, se encuentra encima del escáner. Consta de una resistencia de platino y un termopar colocado en medio del portamuestras a 0,1 mm de la superficie. También se le añade una cápsula de silicona a la punta y la muestra para uniformizar la temperatura.
- ESCÁNER REFRIGERADO, dispone de otro termopar para controlar su temperatura y si se calienta demasiado, la bomba de agua del sistema de refrigeración se pone en funcionamiento.
- CONTROLADOR DE TEMPERATURA, mantiene la punta y la muestra a la temperatura deseada. El calentamiento de la punta se realiza conectándole una corriente eléctrica; como la punta es conductora y presenta una resistencia a la corriente, la punta se calienta. La temperatura de la muestra se controla con la resistencia eléctrica y el termopar de la parte inferior del portamuestras, el enfriamiento de la muestra se realiza con el sistema de refrigeración del escáner. Este sistema también permite enfriar el escáner si se calienta demasiado y el controlador se encarga de ponerlo en marcha.

## 5.2. AFM en líquidos

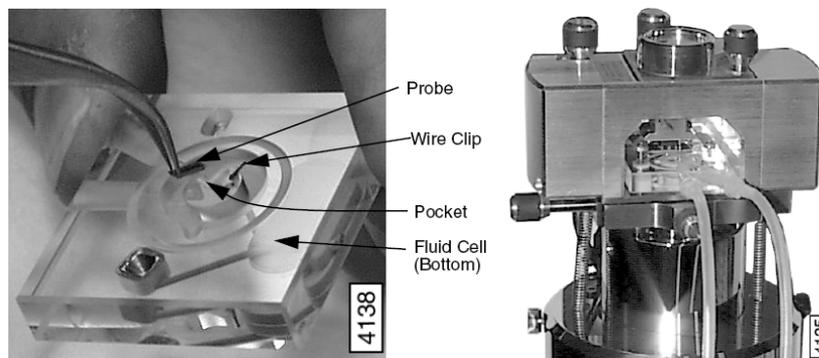
La obtención de imágenes por AFM cuando la muestra está en contacto con un líquido es una tecnología con un crecimiento extraordinario. Probablemente una de las razones

de su advenimiento es la necesidad de: i) minimizar las fuerzas superficiales en muestras delicadas; ii) estudiar muestras biológicas en su ambiente natural y iii) observar en tiempo real muestras en las que tienen lugar reacciones electroquímicas (ECAFM) por ejemplo, estudios de corrosión.

La obtención de imágenes de una muestra en un entorno líquido elimina las fuerzas atractivas debido a la tensión superficial. Esto permite que se puedan obtener imágenes de la superficie de la muestra utilizando una fuerza sobre la punta del cantilever mínima, algo que es imprescindible cuando se quieren estudiar muestras tan delicadas como las biológicas.

### La célula de fluidos

Esta célula (Figura 15, izquierda) consiste en un pequeño dispositivo de vidrio con un alambre en forma de gancho que sirve para sujetar la sonda del AFM (cantilever y punta). En la figura 15 derecha se muestra una fotografía del cabezal del AFM con la célula de líquidos.



*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

**Figura 15. Soporte de la punta (izquierda) y Cabeza del microscopio con los accesorios para medir en fluidos (derecha).**

## 5.3. Evaluación de propiedades mecánicas

### Elasticidad del material

Es posible obtener alguna información relativa a la elasticidad del material mediante el estudio de las curvas de fuerza. En un experimento para obtener una curva de fuerza con un AFM, la cantidad flexionada (deformada) del cantilever para una cantidad dada de movimiento hacia abajo de la punta o hacia arriba del piezo, nos da una idea de la elasticidad del material.

Por ejemplo, si el material es extremadamente duro un ligero desplazamiento del piezo debe dar lugar a una gran deflexión por parte del cantiléver mientras que si el material es blando, el cantilever flexionará menos durante su descenso. La forma y la pendiente de la porción en la que existe contacto punta-muestra nos dará una información detallada sobre la elasticidad de la superficie de la muestra. Incluso, en ciertos casos es posible obtener medidas cuantitativas sobre la elasticidad superficial (Radmacher, et al. 1994. *Science*, Vol. 265:1577-1579.)

A parte de lo anterior es posible emplear dos modos de trabajo para obtener imágenes de propiedades mecánicas, es decir medir y representar la elasticidad en múltiples puntos en la superficie de una muestra: i) Modulación de fuerza (Force Modulation) y ii) Force volume imaging.

### Mapeado de elasticidad local mediante Modulación de Fuerza

Este método de trabajo puede ser especialmente útil para obtener imágenes de materiales compuestos o muestras blandas en sustratos duros donde es posible obtener contraste entre regiones de diferente elasticidad.

La modulación de fuerza mide la elasticidad local mediante la oscilación del cantilever de tal manera que la punta realiza ligerísimas indentaciones en la muestra. Está claro, que la punta indentará más fácilmente los materiales blandos que los duros. La cantidad que defleca el cantilever está inversamente relacionada con la cantidad que la punta penetra en el material (cantidad indentada). Por ejemplo, un material extremadamente blando permitirá que la punta penetre profundamente en la superficie, dando lugar por tanto a una pequeña deflexión del cantilever. Una muestra muy dura permite menos indentación, dando lugar a una gran deflexión del cantilever. La elasticidad relativa de la muestra se mide tomando los valores de amplitud,  $A$ , de la deflexión de la punta frente la posición  $(x, y)$  sobre la muestra tal y como se representa en la figura 16. De esta manera se genera un contraste a medida que el cantilever barre la superficie de la muestra de izquierda a derecha. Cuando la punta encuentra una región más dura (área oscura en la figura 16) embebida en un medio blando, el material más duro absorbe menos la energía del cantilever, dando lugar a un aumento en la respuesta del cantilever y por tanto amplitud de señal.

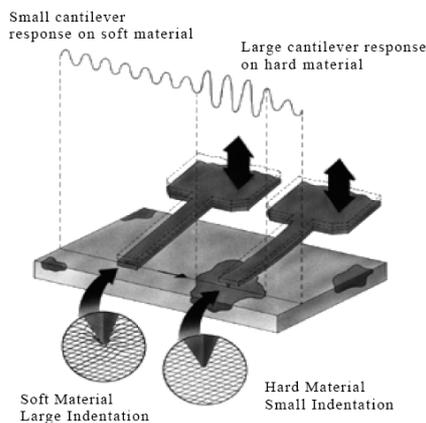


Figura 16.- Esquema representativo del modo de operación de modulación de fuerza o "Force Modulation".

Image courtesy of Veeco Instruments Inc.

### Force Volume Image

Ya se vio la utilidad de las curvas de fuerza para obtener información acerca de la flexibilidad de los materiales. Pero imaginemos lo útil que podría ser realizar curvas de fuerza en toda la superficie del material a intervalos regulares en términos de posiciones  $(x, y)$  y después analizarlas. Este procedimiento se denomina Force Volume Imaging. La palabra volumen se utiliza porque para cada posición  $(x, y)$  existe una curva de fuerza en  $Z$  para un rango concreto. Cada curva da una fuerza acumulativa para cada área de muestra. Mediante una representación de estos valores a lo largo de las

coordenadas  $x$  e  $y$  se puede obtener una imagen de volumen de fuerzas que permitirá ver de manera estratificada capas de fuerzas a varias alturas a lo largo del eje  $Z$  sobre la superficie de la muestra.

### Nanoindentación, nanorayado y nanodesgaste

Estos tres métodos de análisis con un AFM son útiles para medir características mecánicas de materiales en la escala nanométrica utilizando una punta de diamante montada sobre un cantilever metálico. Estos cantilevers para indentación son también útiles para realizar desgaste, rayado de muestras y obtención de imágenes típicas de AFM en el modo de tapping (topografía y fase). Las fuerzas utilizadas para realizar las indentaciones están en el intervalo que va de 1 a 100  $\mu\text{N}$  para cantilevers típicos. Si se utiliza el mismo cantilever con el mismo alineamiento de láser se pueden realizar varios ensayos en distintas muestras con objeto de comparar sus propiedades mecánicas a escala nanoscópica.

### Sondas de indentación

Consisten en una punta de diamante montada sobre un cantilever metálico que se puede utilizar para obtener imágenes de AFM en el modo tapping, para realizar indentaciones, rayar muestras y realizar desgastes superficiales. Las sondas de indentación (Figura 17) son más gruesas, más anchas y largas que las estándar para AFM y están compuestas de acero inoxidable. Los típicos rangos para la constante de fuerza para las sondas de los modos contacto, tapping e indentación son 0.01-1.0 N/m, 20-100 N/m y 100-300 N/m respectivamente. La frecuencia de resonancia para las sondas de indentación están generalmente en el rango de 35-60 kHz, dependiendo de las dimensiones del cantilever y del tamaño de la punta de diamante. Como comparación la frecuencia de resonancia para sondas estándar para el modo de tapping es de unos 300 kHz.

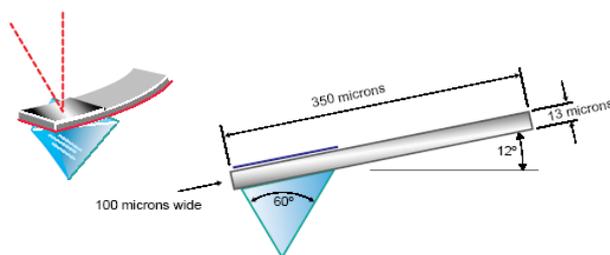
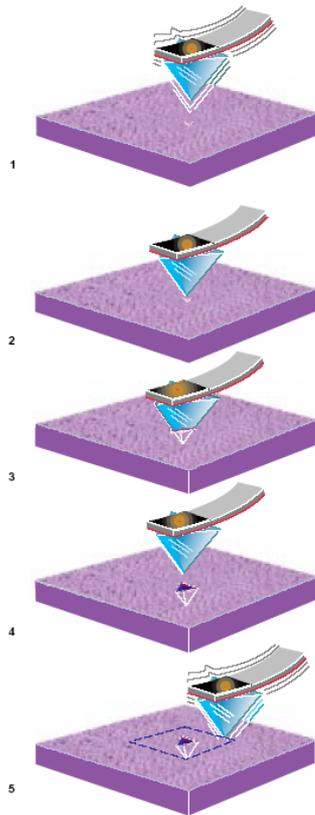


Figura 17.- Esquema representativo de una sonda de indentación.

*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

### Proceso de nanoindentación

Utilizando los cantilevers de indentación es posible indentar gran variedad de materiales. Las indentaciones pueden realizarse a varias fuerzas y velocidades utilizando la deflexión del cantilever como una medida de la fuerza. Una indentación se realiza forzando a la punta penetrar en la superficie de la muestra hasta que se alcanza una determinada deflexión previamente fijada por el operador. La punta es después levantada a su posición inicial en  $Z$  sobre la superficie de la muestra. Para cada indentación, se representa la curva de fuerza asociada a la deflexión del cantilever frente al desplazamiento en la dirección  $Z$ . También es posible realizar matrices de indentación de manera automática.



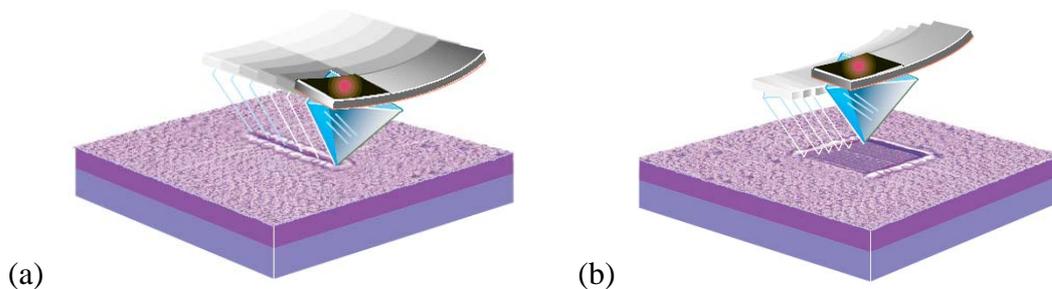
**Figura 18.-** Esquema representativo de un ciclo de indentación.

*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

### Proceso de nanorayado y nanodesgaste

El rayado se puede realizar a diferentes fuerzas, velocidades, ángulos y longitudes. Esencialmente el proceso de nanorayado es el mismo que el de nanoindentación excepto que la punta se mueve lateralmente una distancia preestablecida después de que la muestra es penetrada (Figura 19 (a)). El rayado se obtiene forzando la punta en la superficie de la muestra hasta que se consigue una determinada deflexión del cantilever. Entonces, con la retroalimentación en Z apagada, la punta se mueve lateralmente utilizando una distancia, dirección y velocidad preseleccionadas.

El ensayo de desgaste (nanowear) consiste en barrer la superficie de una muestra en el modo contacto utilizando una sonda de indentación (Figura 19 (b)).



*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

**Figura 19.-** Esquema representativo de un ensayo de nano-rayado (a) y nanodesgaste (b) por AFM.

## 5.4. Microscopía de campo eléctrico

La microscopía de fuerza o de campo eléctrico mide las variaciones en el gradiente de campo eléctrico sobre la muestra bajo estudio. La muestra puede ser conductora, no conductora o mezcla, la punta debe ser conductora. Debido a que la topografía de la muestra afecta al gradiente de campo eléctrico (por ejemplo regiones puntiagudas en la superficie concentra el gradiente de campo), grandes diferencias topográficas pueden hacer difícil distinguir entre variaciones de campo eléctrico debidas a la topografía y variaciones debidas a verdaderas variaciones en la fuente del campo. Las mejores muestras para EFM son muestras con topografías extremadamente suaves. La fuente de campos puede incluir cargas atrapadas, voltaje aplicado, etc.

### Detección de potencial de Superficie

La detección potencial de superficie mide el voltaje superficial efectivo de la muestra mediante el ajuste de un potencial sobre la punta de tal manera que sienta la mínima fuerza eléctrica posible desde la muestra. Las muestras para medir potencial de superficie deberían tener un voltaje superficial equivalente de menos de  $\pm 10$  voltios, siendo el proceso de medida más fácil para intervalos de voltaje de  $\pm 5$  voltios. El nivel de ruido de esta técnica es generalmente de 10 mV. Las muestras pueden poseer regiones conductoras y no conductoras pero las regiones conductoras deberían no estar pasivadas. Por supuesto, muestras con regiones de diferentes materiales también mostrarán contraste debido a diferencias en el potencial de contacto. Se pueden realizar medidas cuantitativas de voltajes relativos dentro de una sola imagen.

### Teoría del EFM

En la Microscopía de Campos Eléctricos se detectan o miden gradientes de campo debido a fuerzas de tipo electrostático. En este método el cantilever con la punta situada a una distancia de no contacto con la superficie de la muestra, se hace oscilar a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia mediante un pequeño elemento piezoeléctrico. La frecuencia de resonancia del cantilever cambia en respuesta a cualquier gradiente de fuerza adicional. Fuerzas atractivas hacen que el cantilever se comporte como si fuera más “blando” aumentando su frecuencia de resonancia. Una comparación de estos efectos se muestra en la figura 20.

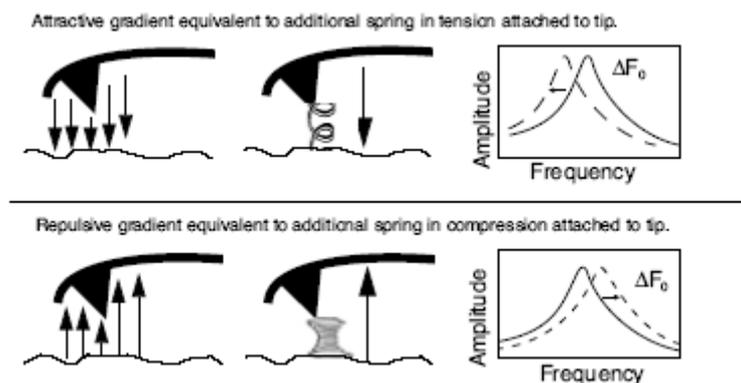
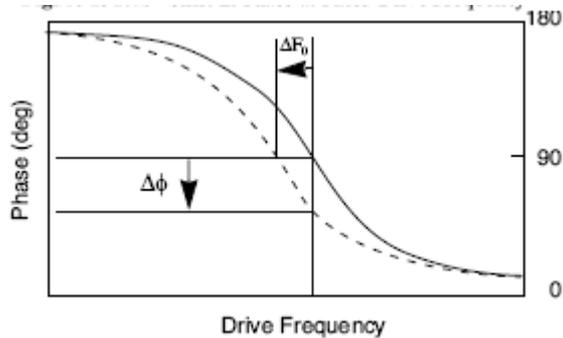


Image courtesy of Veeco Instruments Inc.

Figura 20. Comparación entre fuerzas atractivas y repulsivas.

Los cambios en la frecuencia de resonancia del cantilever se pueden detectar de una de las siguientes maneras:

i) Cambios de fase

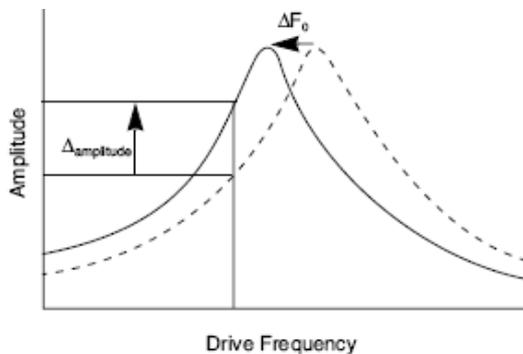


*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

ii) Modulación de frecuencia

Consiste en incorporar las variaciones de frecuencia de oscilación en el bucle de retroalimentación de tal manera que el sistema evolucione aportando o retirando voltaje al elemento piezoeléctrico cercano a la punta para reducir o aumentar la frecuencia de vibración y así igualarla a la inicial.

iii) Cambios de amplitud



*Image courtesy of Veeco Instruments Inc.*

## Medida del potencial de superficie

En un primer paso, se mide la topografía de la muestra mediante el modo convencional de tapping. En un segundo paso, la señal que hace vibrar el piezo y que a su vez hace oscilar el cantilever se elimina. En su lugar, para medir el potencial de superficie, se aplica un voltaje oscilante ( $V_{AC} \cdot \sin \omega t$ ) directamente sobre la punta conductora. Si hay una diferencia de potencial entre la punta y la muestra entonces habrá una fuerza eléctrica oscilante en el cantilever a la frecuencia  $\omega$ . Esto causará que el cantilever vibre y la amplitud se puede detectar. Lo que se suele hacer para determinar el potencial de superficie es ajustar el potencial de la punta de tal manera que la amplitud de oscilación del cantilever es cero.

### **5.5. Microscopía de Campos Magnéticos. Magnetic Field Microscopy (MFM).**

Este tipo de microscopía permite obtener imágenes asociadas a la variación espacial de fuerzas magnéticas sobre la superficie de una muestra. En MFM, la punta está recubierta con film muy fino de un material ferromagnético. El sistema opera en el modo no-contacto y detecta cambios en la frecuencia de resonancia del cantilever inducidos por la dependencia de los campos magnéticos con la distancia punta-muestra. La MFM se puede utilizar para diferenciar entre distintos dominios magnéticos dentro de un material a escala nanoscópica. Estos dominios pueden haber sido introducidos de una manera artificial o natural.