

Laboratorio 5

Breve apunte y guía. Microscopía de fuerza atómica y micro-nanofabricación.

Andrea Bragas - Catalina von Bilderling

Introducción

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés, *atomic force microscope*) es hoy en día una herramienta estándar de caracterización de superficies a escalas atómicas y moleculares, en diversas áreas que van desde la bioquímica hasta la ciencia de materiales. Fue desarrollado en 1986 por Binnig, Quate y Gerber y al igual que otros microscopios de sonda, el AFM barre o “escanea” una sonda afilada sobre la superficie de una muestra y mide los cambios de la fuerza existente entre la punta de la sonda y la muestra. Dependiendo de la distancia de separación entre sonda y muestra, las fuerzas de corto alcance (van der Waals, electrostática, etc) o de largo alcance (capilares producidas por agua, fotoinducidas, etc) dominarán la interacción y la medición.

El principio de medición del AFM es muy sencillo y se trata de medir la deflexión de una micropalanca flexible, microfleje o *cantilever* en voladizo. La deflexión de este *cantilever* se detecta por una técnica óptica: un haz láser se centra en la parte posterior del *cantilever* y se refleja en un fotodetector de cuatro cuadrantes que por su arquitectura es capaz de “ver” el movimiento del haz láser reflejado sobre la superficie del detector (investigue cómo se consigue esto).

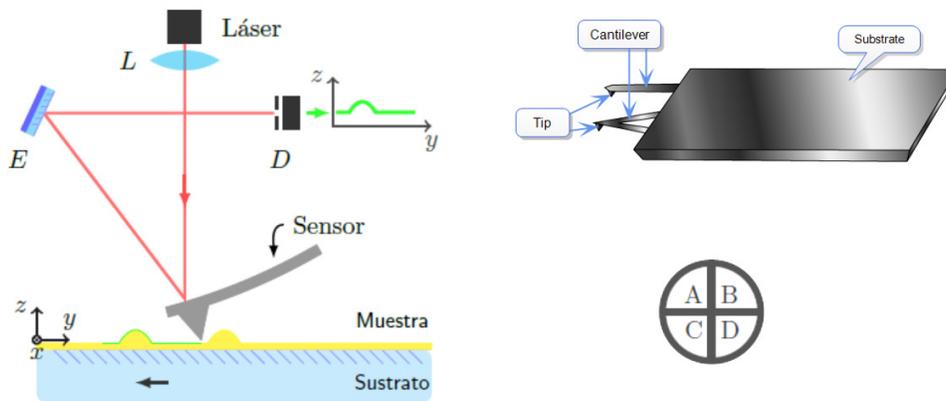


Figura1. Izquierda: esquema de funcionamiento de la medición de la flexión del *cantilever* en un AFM. E: espejo, D: detector, L: lente. Derecha arriba: sensor de fuerza del AFM consistente en el sustrato, el *cantilever* (microfleje) y la punta. Derecha abajo: detector de cuatro cuadrantes marcado como D en el panel izquierdo. La señal $(A+B)-(C+D)$ es una medida de la flexión de la *cantilever* y $(A+C)-(B+D)$ es una medida de la torsión.

Mediante el barrido de la punta a través de la superficie y la detección de los cambios de deflexión (o alguna señal calibrada proveniente del detector) en función de la posición, se genera un mapa de la topografía superficial, así como de algunas magnitudes fisicoquímicas de interés. Un lazo de realimentación permite realizar el barrido manteniendo fija alguna magnitud relevante (como la

distancia punta-muestra o la fuerza) de manera de evitar el riesgo de dañar la punta. La Fig. 1 ilustra el concepto de trabajo para un microscopio de fuerza atómica.

Dado que el microfleje o cantilever puede pensarse como un resorte con una constante elástica k , si es comprimido por una fuerza Fz , la compresión Δz del resorte (en este caso la deflexión del fleje) es una medida indirecta de la fuerza aplicada, ya que por la ley de Hooke: $Fz=k\Delta z$. La deflexión del cantilever es entonces una medida indirecta de la fuerza. Las constantes elásticas de los cantilevers que se utilizan para AFM tienen valores entre 0.1 y 50 nN/nm, por lo que dada la sensibilidad con la que se mide la deflexión (del orden del nm), esto se traduce en la posibilidad de medir fuerzas de entre centenas de pN y decenas de nN.

El AFM es útil para obtener información topográfica (superficial) tridimensional con una resolución lateral de hasta unos 1.5 nm y una resolución vertical de hasta unos 0,05nm. La resolución lateral estará determinada por el tamaño de la punta utilizada, mientras que la vertical sólo por la relación señal ruido en el experimento (piense por qué es esto y discútalos, ¿cómo caracterizaría la resolución del AFM que va a usar?). A diferencia de su predecesor el microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés, el primer microscopio de la familia de microscopios de sonda), el AFM permite además la obtención de imágenes de estructuras no conductoras y puede operar en entornos gaseosos y líquidos, siendo la preparación de las muestras muy sencilla. Esto lo hace un instrumento muy versátil y de ahí la gran popularidad que ha adquirido para la caracterización rápida de muestras micro y nanoestructuradas. En particular, el hecho de poder operar en medio líquido lo vuelve especialmente atractivo para aplicaciones biológicas.

Modos de operación

La capacidad de un AFM para lograr una resolución cercana a la de la escala atómica depende de tres componentes esenciales: (1) El sensor de fuerza (el *cantilever* con la punta), (2) un escáner piezoeléctrico que controla la posición x-y-z, y (3) el lazo de realimentación o control que permite realizar el barrido de manera controlada y evitando dañar la punta. El AFM tiene dos modos de operación principales, el modo contacto o modo estático y el modo intermitente o dinámico (*tapping*).

En el **modo contacto** el sensor se desplaza en contacto con la muestra (a separaciones del orden de la décima de nanómetro) y la señal de control es la deflexión del cantilever. Durante la medición el lazo de retroalimentación mantiene constante la deflexión ajustando la posición vertical del escáner. El parámetro que regula este valor es el *Deflection Setpoint*, que determina el valor de deflexión al que se trabaja y por lo tanto la fuerza que se realiza sobre la muestra durante el barrido. La imagen topográfica de la muestra se obtiene graficando el desplazamiento vertical del escáner para cada punto (x, y). Se genera también una imagen de deflexión (o señal error) que no proporcionan información cuantitativa pero suele presentar mayor contraste en los bordes de la muestra (¿por qué?).

La operación del AFM en contacto se realiza en general a deflexión o *fuerza constante*. En determinados casos puede ser necesario apagar el lazo de control, se dice en este caso que el microscopio está funcionando en modo de *altura constante*. Esto es particularmente útil para imágenes de muestras muy planas en alta resolución. Para la mayoría de las mediciones es mejor

tener activo un lazo de control para evitar problemas con la deriva térmica o la posibilidad de daño sobre la punta y/o la muestra.

En el **modo intermitente** el cantilever es forzado y oscila a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia (de algunos a cientos de kHz). En este caso se realiza una detección lock-in y la señal sensada es la amplitud de oscilación del sensor de fuerza. Cuando se aproxima o se aleja de la superficie de la muestra, la amplitud de la oscilación cambia debido a la interacción entre la sonda y el campo de fuerza de la muestra. En este caso la señal de control es la señal de amplitud, y el parámetro que determina la amplitud de trabajo es el *Amplitude Setpoint*. Cuanto mayor es la amplitud seleccionada, mayor es la distancia punta-muestra (se mide en % de la amplitud libre de oscilación, calibrada antes de iniciar la medición). Asociadas a este modo se pueden obtener también las señales de la amplitud (señal error) o de la fase de la oscilación, generando cada una de ellas imágenes con diferentes contrastes que suman información al estudio.

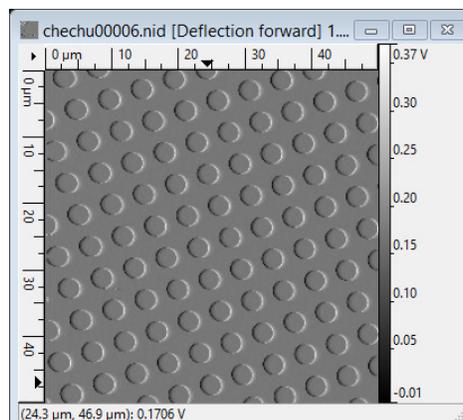


Figura2. Imagen de una grilla de calibración tomada en modo contacto con el AFM de Labo5, Nanosurf Naio AFM. Se analiza con el software libre Gwyddion.

Cada modo de operación tiene sus ventajas respecto del otro. El modo contacto requiere menos instrumentación y es el modo en el que se alcanzan las mayores resoluciones. El modo intermitente es de utilidad cuando las muestras son muy blandas, ya que en contacto se corre el riesgo de arrastrar la muestra.

Curvas de fuerza. Espectroscopía de fuerza

Además de su uso para obtener imágenes de topografía, el AFM es muy utilizado para medir fuerzas de interacción (atractivas, repulsivas o de adhesión) entre la punta y la muestra, siendo una de las pocas herramientas que permiten medir fuerzas del orden de los pN. Para medir fuerzas se utilizan las llamadas curvas de fuerza, que se realizan típicamente en modo contacto. Para adquirir estas curvas de fuerza en función de la distancia (en el eje z), el sensor de fuerza realiza un ciclo de acercamiento y retracción en un punto de la muestra, sin realizar el barrido. En este ciclo (Fig. 3) la punta se acerca a la muestra, toma contacto y ejerce presión sobre la misma, y finalmente se aleja luego de romper la interacción. Se puede medir la fuerza de interacción entre

la punta y la muestra como la diferencia entre el valor de fuerza antes de tocar la muestra y el valor en el que se desprende la punta de la muestra en el ciclo de retracción ($F_{adhesión}$).

Este modo de operación para la obtención de curvas de fuerza se conoce como espectroscopía de fuerza, y permite abordar el estudio de fuerzas de interacción específicas entre sistemas moleculares que puedan disponerse en la punta y/o como muestra del AFM. Dado que los mínimos de fuerza de la curva estarán relacionados con las fuerzas propias de la molécula, se puede pensar como un espectro característico de la interacción. La modificación química de las puntas para la medición de fuerzas específicas es una técnica compleja, y para este tipo de mediciones se requiere trabajar en líquido dado que en aire la adhesión punta-muestra va a estar dominada por la humedad.

Por otra parte, cuando estas mediciones se realizan en muestras deformables las curvas van a presentar una curvatura característica (Fig. 3), que está dada por la indentación de la muestra con la punta. En este tipo de muestras las curvas de fuerza permiten obtener información de la rigidez del material: haciendo un ajuste de la parte de la curva en contacto (con algún modelo que dependerá de la geometría de la punta) puede determinarse el módulo de Young del material. Estas mediciones son muy utilizadas para el estudio de materiales blandos como polímeros.

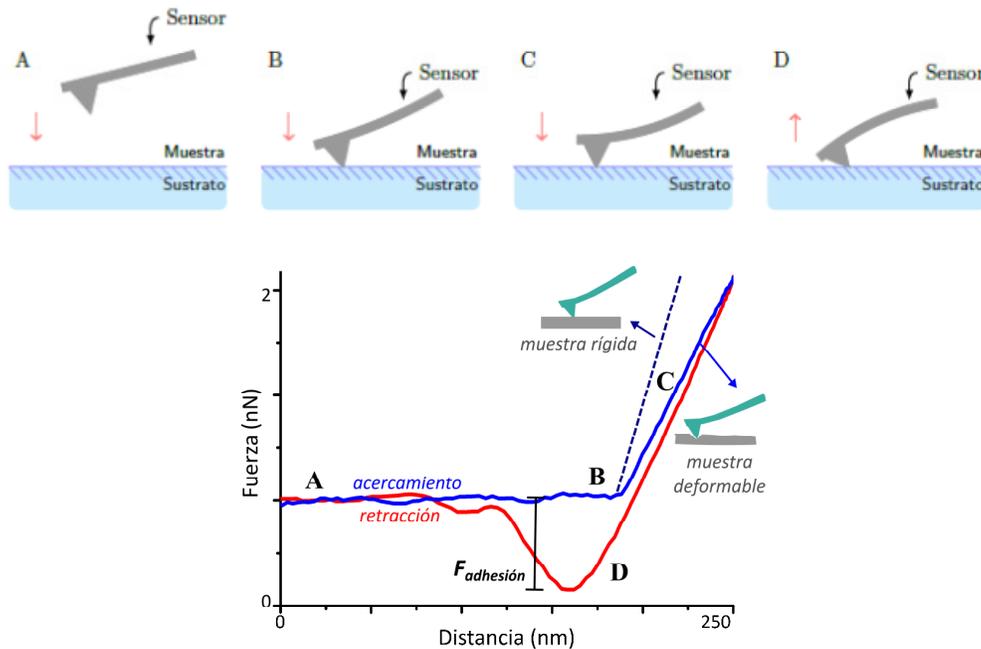


Figura 3. Curvas de fuerza. A: la punta está lejos de la muestra, no hay deflexión. B: la punta es atraída por la muestra. C: la punta está en contacto fuerte con la muestra, zona repulsiva. D: la punta se retrae y se desprende de la muestra normalmente con un salto abrupto producto de la ruptura de la interacción punta-muestra. Se observa la típica histéresis de la curva.

Por último, la espectroscopía de fuerza puede realizarse en muchos puntos de la muestra, lo cual permite realizar un mapeo de las propiedades mencionadas (tales como la elasticidad, adherencia y densidad de carga, entre otras). De esta forma se genera un mapa tridimensional de la fuerza para cada punto medido, con alta resolución espacial. Esta técnica se denomina nanomecánica cuantitativa.

Operación del AFM de Labo 5

Es importante que lean el manual del instrumento que van a utilizar. Está en:

<http://materias.df.uba.ar/15a2017v/files/2017/02/Nanosurf-NaioAFM-Operating-Instructions.pdf>

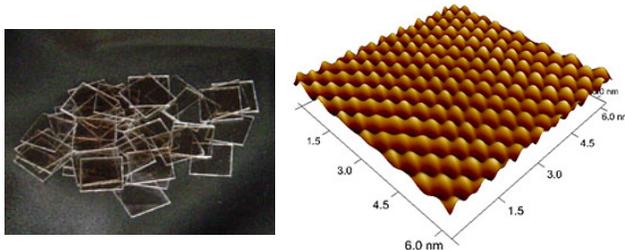
El sensor de fuerza va a estar montado previamente porque es una operación delicada que necesita práctica y que es difícil adquirir en unas pocas clases. En este AFM no hay que alinear el láser, porque una vez colocada la punta queda automáticamente alineado todo el cabezal de detección. Para que la alineación sea correcta es importante indicar en el software qué modelo de sensor de fuerza es el que se utilizará. La muestra se coloca en un portamuestras magnético y se realiza el acercamiento antes de la adquisición. El primer acercamiento rápido es manual (*Advance*), y una vez cerca la punta de la muestra (a una distancia del orden del mm) se realiza un acercamiento lento automático con el lazo encendido (*Approach*). TENGA MUCHO CUIDADO al realizar el acercamiento manual, ya que va a acercar la punta a la muestra “a ojo” y puede estrellarse destruyendo la punta y/o la muestra.

Se recomienda que luego de adquirir las imágenes, que están en formato .nid, se procesen en algún software de imagen específico para SPM como ser el software libre Gwyddion.

Actividades

Se sugieren sólo algunas de la variedad inmensa de estudios de superficie que se pueden hacer con el AFM. En la página de la materia se podrán artículos y apuntes relacionados a estos temas. Una idea general es que tomen imágenes de muestras que les permita explorar todos los modos de operación del AFM y/o comparar las distintas performances de los modos. Para eso, en alguno de los proyectos tendrán que fabricar sus propias muestras. Para comenzar se sugiere:

- Tomar imágenes de las grillas de calibración en los diferentes modos. Estudiar los parámetros de control, lazo, velocidad de barrido y de la resolución espacial. A partir de estas imágenes, chequear la calibración del AFM, tanto lateral como en altura. En modo contacto, tomar curvas de fuerza.
- Estudiar la superficie de un sustrato de mica (Figura), e intentar alcanzar la máxima resolución, ¿es atómica? ¿De qué depende la resolución?



Muestras que pueden fabricar y estudiar por AFM:

1) Fabricación por *sputtering*:

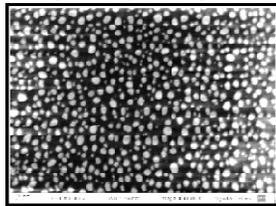
- Fabricar films de oro de distintas rugosidades (en las decenas de nanómetros para tiempos de deposición de unos 30-40 segundos) y obtener las imágenes en el modo contacto y modo intermitente (*tapping*)

- Fabricar grillas de calibración por *sputtering* sobre un sustrato de silicio y/o mica sobre el que se deposita oro a través de una grilla de TEM. Si está cubierta de un film de carbón hay que retirar el film antes de hacer el *sputtering*

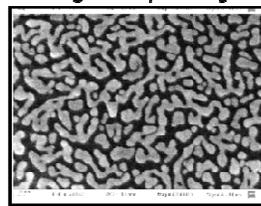


- Estudio de percolación de films nanoestructurados (guía de Gabriela Capeluto en la página de la materia).

9 segundos *sputtering*



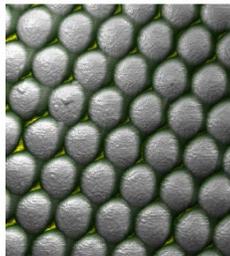
21 segundos *sputtering*



2) Micro y Nanolitografía:

- Nanolitografía Dip Pen (DPN) que es un método de extracción directa para suministrar diversas especies moleculares sobre una sola superficie en un experimento.
- Litografía de nanoesferas de poliestireno y *sputtering*

Fuente: Nanosurf



Spheres on surface 5x5um image, z-range: 200nm



Surface after patterning 5x5um image, z-range: 40nm

- *Micropatterning* usando litografía de contacto con moldes (apunte). Micromoldeado (apunte).

3) Estudio de propiedades mecánicas. Curvas de fuerza en materiales rígidos vs. materiales blandos. Constante elástica del cantilever. Modelos de ajuste para obtener el módulo de Young. Estudio de la elasticidad de un film de PDMS en función de la proporción de curador. Referencia: Megan A. Ferguson and Joseph J. Kozlowski, "Using AFM Force Curves To Explore Properties of Elastomers", J. Chem. Educ., 2013, 90 (3), pp 364–367.

4) Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas (guía en la página de la materia).