

Laboratorio 5

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

Andrea Bragas

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 de estas fuerzas es muy sencillo y se trata de medir la deflexión de un resorte. Si un resorte con una constante elástica k es comprimido por una fuerza F_z , la compresión Δz del resorte es una medida indirecta de la fuerza aplicada, ya que por la ley de Hooke: $F_z = k \Delta z$. El “resorte” utilizado para mediciones con el AFM, que deben ser ultrasensibles, es una micropalanca flexible, microfleje o *cantilever* en voladizo de constante elástica del orden de 1 a 10 nN/nm, y con una punta afilada como la que se muestra en la Figura 1.

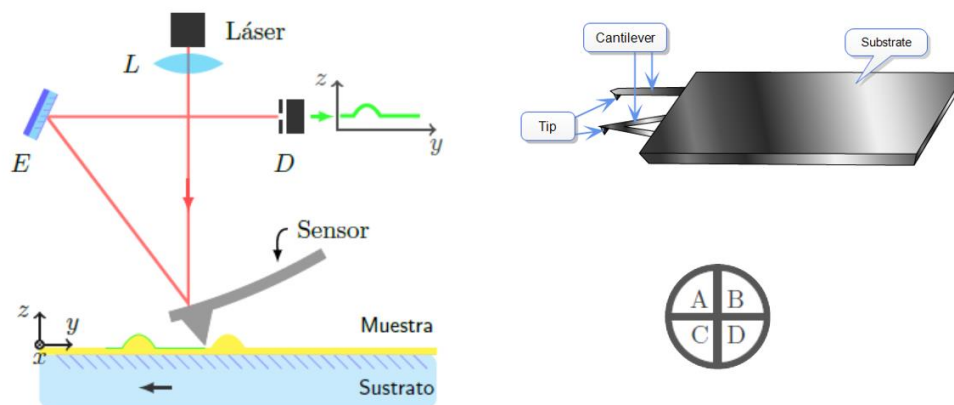


Figura1. Izquierda: esquema de funcionamiento de la medición de la flexión del *cantilever* en un AFM. E: espejo, D: detector, L: lente. Derecha arriba: sonda del AFM mostrando el sustrato, la *cantilever* (microfleje) y la punta. Derecha abajo: detector de cuatro cuadrantes marcado como D en el panel 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.

La flexión de esta *cantilever* se detecta por una técnica de palanca óptica: un haz láser se centra en la parte posterior de la *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). Mediante el barrido de la punta a través de la superficie y la detección de los cambios de fuerza en función de la posición, se genera un mapa de la topografía



superficial, así como de algunas magnitudes fisicoquímicas de interés. La Fig. 1 ilustra el concepto de trabajo para un microscopio de fuerza atómica.

El AFM es útil para obtener información topográfica (superficial) tridimensional tanto de estructuras conductoras como aislantes 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, mientras que la vertical sólo por la relación señal ruido en el experimento (piense por qué es esto y discútalos). A diferencia de la preparación de muestras que es necesaria para la obtención de imágenes con un microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés, el primer microscopio de la familia de microscopios de sonda), para el AFM se necesita una mínima preparación de la muestra para la obtención de imágenes de altísima resolución espacial. 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. Además, el AFM puede operar en entornos gaseosos y líquidos y puede medir propiedades físico-químicas incluyendo elasticidad, adherencia, dureza, fricción y funcionalidad química.

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) la *cantilever* con la punta, (2) un escáner piezoeléctrico que controla la posición x-y-z, y (3) el lazo de realimentación o control. Si el lazo de realimentación está encendido, el piezo ajustará la separación punta-muestra de modo que se mantenga una deflexión constante o, lo que es lo mismo, manteniendo un valor constante de fuerza igual al valor elegido de *setpoint*. Esta operación del AFM se dice en modo *fuerza constante*.

Por otro lado, si el lazo de control está apagado, se dice que el microscopio está funcionando en modo de *altura o deflexión constante*. Esto es particularmente útil para imágenes de muestras muy planas en alta resolución. A menudo es mejor tener activo un lazo de control leve, para evitar problemas con la deriva térmica o la posibilidad de daño sobre la punta y/o la muestra. Estrictamente hablando, este modo debería llamarse señal error, que puede también visualizarse mientras el lazo de realimentación está activado; este tipo de imagen muestra variaciones lentas en la topografía y resalta los bordes de los objetos.

El AFM tiene dos modos de operación principales, el modo contacto y el modo intermitente (*tapping*). En el modo contacto el sensor se desplaza sobre la muestra a separaciones del orden de la décima de nanometro, y la señal que se mide es la flexión del sensor. En el modo intermitente el sensor es forzado y puesto a oscilar a su frecuencia de resonancia (cientos de kHz) y luego es aproximado a la muestra. En este caso se realiza una detección lock-in y la señal sensada es la amplitud de oscilación del sensor de fuerza.

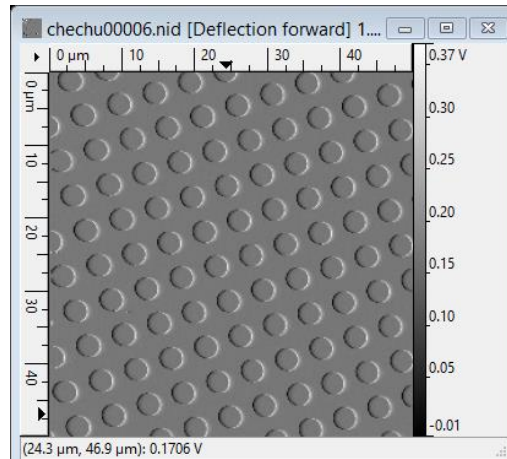


Figura2. Imagen de una grilla de calibración tomada en modo contacto con el AFM de Labo5, Nanosurf Naio AFM. Se analiza con el software libre Gwyddion

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. Los dos modos se pueden utilizar bajo líquido, lo cual hace al AFM especialmente atractivo para aplicaciones biológicas.

Curvas de fuerza. Espectroscopía de fuerza

Las llamadas curvas de fuerza en función de la distancia (en el eje z) se obtienen en un punto de la muestra, sin realizar el barrido. Se generan a partir de un procedimiento que comienza con el sensor alejado de la muestra, luego se lo acerca a la muestra hasta producir el contacto y finalmente se lo retira hasta la posición inicial. **Las curvas de fuerza se utilizan para determinar la fuerza de trabajo o setpoint, en el modo contacto.** En la Fig. 3 se muestra una curva de fuerza en la cual se detallan las distintas etapas del procedimiento.

Existe una técnica complementaria que es la espectroscopía de fuerza, que consiste en la obtención de curvas de fuerza en distintos puntos de la muestra, lo cual permite realizar un mapeo de propiedades tales como la elasticidad, adherencia y densidad de carga, entre otras. De esta forma se puede obtener un mapeo tridimensional de la fuerza para cada punto medido, con alta resolución espacial. Una manera de obtener los mapas de fuerza es utilizando sensores modificados químicamente con moléculas de interés, que es una técnica compleja pero que permite mapear por ejemplo la presencia y distribución de ciertos receptores de membrana en una célula, utilizando algún ligando específico.

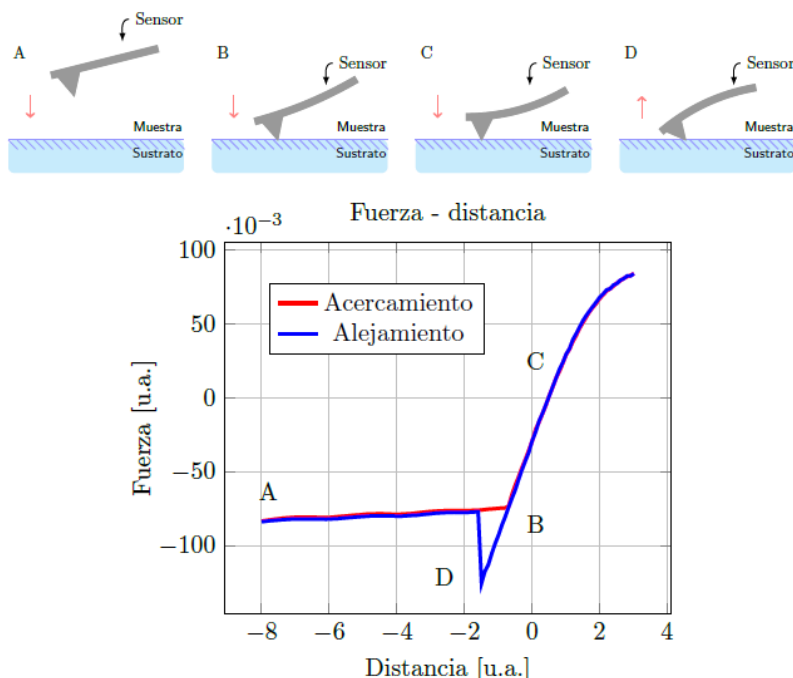


Figura 3. Curvas de fuerza. A: la punta está lejos de la muestra, no hay deflexión. B: la punta es atraída por la muestra. C: la punta está en contacto fuerte con la muestra, zona repulsiva. D: la punta se retrae y se despegue de la muestra normalmente con un salto abrupto producto de la ruptura de la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

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/l5a2017v/files/2017/02/Nanosurf-NaioAFM-Operating-Instructions.pdf>

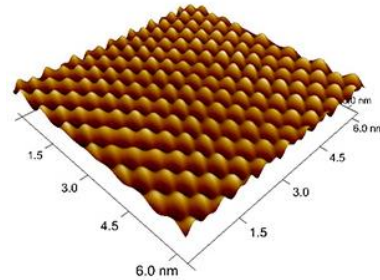
La *cantilever* con la punta va a estar montada previamente porque es una operación delicada que necesita práctica y que es difícil adquirir en unas pocas clases. En este AFM no hay que alinear el láser, porque una vez colocada la punta queda automáticamente alineado todo el cabezal de detección. La muestra se coloca en un portamuestras magnético y se enciende el programa de adquisición. 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.

- 1) Hacer imagen en modo contacto de las grillas de calibración. Estudio de los parámetros de control, lazo, velocidad de barrido y de la resolución espacial. Curvas de fuerza

- 2) Estudiar la superficie de un sustrato de mica, e intentar alcanzar la máxima resolución, ¿atómica? Modo altura constante. ¿De qué depende la resolución?

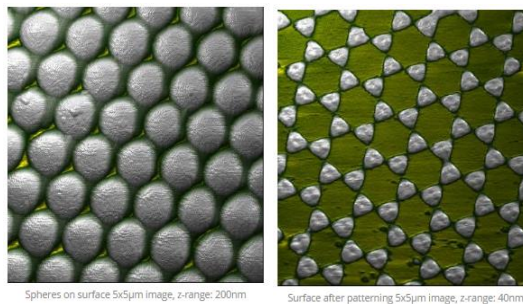


- 3) Fabricar grillas de calibración por *sputtering* sobre un sustrato de silicio y/o mica sobre el que se deposita oro a través de una grilla de TEM. Si está cubierta de un film de carbón hay que retirar el film antes de hacer el *sputtering*



- 4) 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*)
- 5) Nanolitografía Dip Pen (DPN) que es un método de extracción directa para suministrar diversas especies moleculares sobre una sola superficie en un experimento.
- 6) Litografía de nanoesferas de poliestireno y sputtering

Fuente: Nanosurf

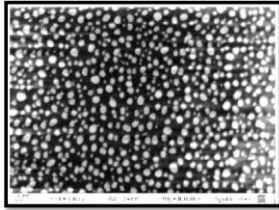


Spheres on surface 5x5µm image, z-range: 200nm

Surface after patterning 5x5µm image, z-range: 40nm

- 7) *Micropatterning* usando litografía de contacto con moldes (apunte)
- 8) Micromoldeado (apunte)
- 9) Estudio de percolación de films nanoestructurados (guía de Gabriela Capeluto en la página de la materia)

9 segundos *sputtering*



21 segundos *sputtering*

