



# **Máster en Física de la Materia Condensada y Nanotecnología**

TESINA DE MASTER

## **Ruido en la interacción punta–muestra**

Juan Francisco González Martínez

Director de tesina: Jaime V. Colchero Paetz

Madrid–Oviedo–Murcia 2009–2010

**Abstract**

In the present work we study the noise related to dynamic scanning force microscopy (DSFM) experiments in the tip-sample interaction. Although thermal noise is the most important source of noise, we show in our experiment that there is additional noise present in DSFM measures. This signal proves to be significative enough to obtain an image with new information about the sample. Making use of different techniques (force spectroscopy, Kelvin probe microscopy, 3D modes, etc), we analyze this noise. The sample used here is graphite where a layer of an amphiphile substance has been added. Experiments show that the different chemical nature of this components (the substrate and the chemical layer) induce a different magnitude of noise from that associated to thermal noise. Then this signal gives us information about the chemical properties of the surface.

**Resumen**

En el presente trabajo, estudiamos el ruido asociado a los experimentos de microscopía dinámica de fuerzas (DSFM) en la interacción punta-muestra. El ruido térmico es la fuente más importante de ruido aunque nuestros experimentos muestran que existe una fuente de ruido adicional presente en las medidas de DSFM. A partir de esta señal de ruido es posible realizar imágenes que contienen información sobre la muestra. Empleando diferentes técnicas (espectroscopía de fuerzas, modos 3D (x,y), microscopía de sonda Kelvin, etc), analizamos este ruido. La muestra estudiada es grafito donde se ha crecido una capa de una sustancia anfifílica. Los experimentos demuestran que la diferente naturaleza química entre estos componentes induce una magnitud de ruido diferente de la asociada al ruido térmico. Por tanto, este ruido adicional aporta información sobre las propiedades químicas de la superficie.

# Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Índice</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1 Introducción</b>  | <b>4</b>  |
| 1.1 Fuentes de ruido . . . . .                                     | 4         |
| 1.2 Límites teóricos y experimentales . . . . .                    | 5         |
| <b>2 Teoría de ruido térmico en DSFM</b>                           | <b>6</b>  |
| 2.1 Modelo matemático para el sistema empleado en DSFM . . . . .   | 6         |
| 2.2 Fluctuación térmica de la posición del fleje . . . . .         | 6         |
| 2.3 Respuesta en frecuencia a las fluctuaciones térmicas . . . . . | 7         |
| <b>3 Experimentos</b>  | <b>10</b> |
| 3.1 Esquema experimental . . . . .                                 | 10        |
| 3.1.1 Técnica DSFM . . . . .                                       | 10        |
| 3.1.2 Técnica Kelvin . . . . .                                     | 12        |
| 3.2 ¿Cómo medimos? . . . . .                                       | 13        |
| 3.2.1 Selección de muestras . . . . .                              | 14        |
| <b>4 Resultados experimentales</b>                                 | <b>16</b> |
| 4.1 Imágenes de ruido . . . . .                                    | 16        |
| 4.2 Imágenes de espectroscopía de fuerza . . . . .                 | 17        |
| 4.3 Modos 3D (x,y) . . . . .                                       | 19        |
| 4.4 La técnica Kelvin y el ruido . . . . .                         | 21        |
| <b>5 Conclusiones</b>  | <b>23</b> |
| <b>Bibliografía</b>  | <b>24</b> |

# 1 Introducción

Desde su invención hace más de dos décadas, el microscopio de fuerzas atómicas (SFM, *Scanning Force Microscopy*) se ha convertido en una herramienta esencial en la investigación de materiales a escala nanométrica. El amplio abanico de posibilidades que ofrece para el estudio de superficies, desde la investigación de la morfología a las propiedades químicas y físicas, lo convierten en uno de los instrumentos más versátiles de la física de superficies. Más aún, cuando éste puede emplearse en la manipulación de la materia y la fabricación de dispositivos a escala nanométrica. Muchas son las técnicas afines a este tipo de microscopio desarrolladas desde su creación: DSFM (Dynamic Scanning Force Microscopy, microscopía dinámica de fuerzas de barrido), microscopía de fuerzas magnéticas, microscopía de fuerzas electrostáticas, KPM (Kelvin Probe Microscopy, microscopía de sonda Kelvin), etc. No obstante, en el desarrollo de este trabajo nos centraremos en la técnica DSFM, que aunque puede considerarse un subconjunto reducido de las técnicas de microscopía SFM, es una de las más usadas, puesto que en ella la interacción entre punta y muestra es mínima. En DSFM, se produce una oscilación forzada del fleje, mientras se mide y controla la respuesta dinámica del sistema a través de otras magnitudes como son la amplitud de oscilación, la frecuencia de resonancia o el desfase entre la señal de salida y la de entrada. A partir de esta técnica surgen pues, diferentes variaciones: modo de no contacto, *tapping*, contacto intermitente, modulación en frecuencia y modulación en amplitud<sup>1</sup>.

Independientemente de la técnica usada, el microscopio de fuerzas, como instrumento científico, ve mermada su precisión por el ruido que establece un límite a su resolución. Establecer los límites de las técnicas en microscopía es hoy en día un problema de difícil resolución práctica [1]. El estudio del ruido en DSFM será, precisamente, el objeto de esta tesina de máster.

## 1.1 Fuentes de ruido

En esta sección, vamos a introducir los diferentes componentes que contribuyen al ruido. Cada elemento que constituye el SFM genera una señal de ruido: el fleje, la punta, los amplificadores de señal, el láser, etc. Seleccionando las principales fuentes de ruido del sistema, podemos realizar la siguiente clasificación:

- Ruidos intrínsecos del sistema físico: la mayor parte de ellos pueden caracterizarse a través del parámetro RIN<sup>2</sup> (*relative intensity noise*), que es aditivo, y, por tanto, más sencillo de manipular en cálculos.
  - *Shot noise*: aparece debido a las fluctuaciones estadísticas del fotodetector. Esto es, si consideramos un haz formado por  $n$  fotones, tendremos una fluctuación de  $\Delta n = \sqrt{n}$  fotones.
  - Intensidad del láser: un problema muy común en los diodos láser es la emisión espontánea. Es interesante el hecho de que el propio diodo láser, como fuente térmica, es un amplificador de ruido.
  - Inestabilidades mecánicas: éstas pueden ser inherentes al sistema, o bien, pueden producirse por un mal ajuste de éste (fijación del fleje, soportes, etc).

<sup>1</sup>Ver, por ejemplo, la referencia [2] para algunas aplicaciones y [3] para un estudio de la interacción punta-muestra en modo de no contacto. Para un enfoque general de las técnicas, ver [4]. En el caso de DSFM, en particular, ver [5], [6] y [7].

<sup>2</sup>El RIN suele tratarse como una definición del ruido. Si  $P$  es la potencia óptica del láser, tenemos que  $\text{RIN} \equiv \langle \Delta P^2 \rangle / \langle P^2 \rangle$ . Dado que al incidir en el fotodetector se genera una corriente, dada por  $i = \eta P$ , siendo  $\eta$  un factor de conversión, tenemos que  $\text{RIN} \equiv \langle \Delta i^2 \rangle / \langle i^2 \rangle$ . Para más detalles, consultar [8].

- Ruido térmico: de todas las fuentes de ruido mencionadas anteriormente, en general, el ruido térmico establece el límite fundamental de las técnicas en SFM<sup>3</sup>. Este límite es una consecuencia directa del teorema de equipartición, que en el caso que nos interesa, donde sólo consideramos un grado de libertad, toma la siguiente forma,

$$\frac{1}{2}k\langle z_{th}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (1)$$

siendo  $k$  la constante elástica del fleje y  $\langle z_{th}^2 \rangle$  el desplazamiento cuadrático medio del final del fleje debido a la excitación térmica. En DSFM, la interacción punta muestra se puede registrar como un desplazamiento de la frecuencia de resonancia, por lo que es interesante averiguar en qué medida el ruido afecta a las medidas de frecuencia. En la teoría actual ([9]-[10]), se asume que la densidad térmica de ruido para una medida de frecuencia viene dada por ,

$$\frac{\Delta \nu_{th}}{\nu_0} = \sqrt{\frac{k_B T \Delta_{bw}}{\pi k \langle z^2 \rangle \nu_0 Q}} \quad (2)$$

donde  $Q$  es el factor de calidad,  $\nu_0$  la frecuencia de resonancia,  $\langle z^2 \rangle$  la amplitud de oscilación (valor cuadrático medio o *root mean square*, rms) y  $\Delta_{bw}$  el ancho de banda en el que se realizan las medidas. Obsérvese que la teoría predice una divergencia en el caso  $\langle z^2 \rangle \rightarrow 0$ , y que la densidad térmica de ruido es proporcional a  $\sqrt{\Delta_{bw}}$ . Estos resultados no son satisfactorios, desde un punto de vista físico, y por ello, es necesario hacer una revisión de esta teoría.

## 1.2 Límites teóricos y experimentales

Hasta ahora hemos descrito los conceptos sobre el ruido que afecta y limita al SFM. Con el fin de evitar divergencias innecesarias necesitamos hacer una revisión de dicha teoría. Pero, una vez hecho esto, aún debemos resolver la cuestión de si tales límites teóricos coinciden con los límites experimentales. Una parte de nuestra tarea será comprobar si los límites propuestos por la teoría, lo son, también en la práctica, para la técnica DSFM.

---

<sup>3</sup>La temperatura a partir de la que los límites cuánticos son relevantes,  $T_Q = \hbar\omega_0/k_B \approx 1\mu\text{K}$ , está muy por debajo de los rangos de temperatura típicos en SFM.

## 2 Teoría de ruido térmico en DSFM

Una descripción detallada de la técnica DSFM puede encontrarse en la bibliografía [8]. Aquí, sólo haremos una descripción breve de la técnica, para poder revisar los límites antes citados.

### 2.1 Modelo matemático para el sistema empleado en DSFM

El fleje del SFM puede considerarse como un oscilador armónico amortiguado, gobernado por la relación clásica,

$$m\ddot{z}(t) + \gamma\dot{z}(t) + kz(t) = F(t) \quad (3)$$

donde  $k$  es la constante elástica del fleje,  $m$  es su masa efectiva,  $\gamma$  el amortiguamiento del sistema y  $F(t)$  la fuerza externa aplicada. Estableciendo las definiciones usuales,  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ ,  $\mathcal{Q} = m\omega_0/\gamma = k/(\omega_0\gamma)$  y asumiendo una fuerza externa armónica del tipo  $F(t) = z_0\omega_0^2 \cos(\omega t)$  (siendo  $z_0 = F_0/k$  el desplazamiento por la fuerza estática), tenemos,

$$\ddot{z}(t) + (\omega_0/\mathcal{Q})\dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = z_0\omega_0^2 \cos(\omega t) \quad (4)$$

Tomando como solución  $z(t) = \text{Re}\{A(\omega)e^{i\omega t}\}$ , obtenemos, para el régimen estacionario, una amplitud ( $A(\omega)$ ) y una ganancia mecánica asociada ( $G(\omega)$ )

$$A(\omega) = \frac{z_0}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\omega/(\omega_0\mathcal{Q})}; \quad G(\omega) = \left(1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\omega/(\omega_0\mathcal{Q})\right)^{-1} \quad (5)$$

Es conveniente escribir esta amplitud compleja en coordenadas cartesianas reales,

$$X(\omega) = z_0 \left[ \frac{1 - (\omega/\omega_0)^2}{(1 - (\omega/\omega_0)^2)^2 + (\omega/(\omega_0\mathcal{Q}))^2} \right]; \quad Y(\omega) = z_0 \left[ \frac{\omega/(\omega_0\mathcal{Q})}{(1 - (\omega/\omega_0)^2)^2 + (\omega/(\omega_0\mathcal{Q}))^2} \right] \quad (6)$$

considerando  $X(\omega)$  e  $Y(\omega)$  las componentes de la oscilación (en fase y fuera de fase). La respuesta dinámica del sistema será entonces  $z(t) = |A(\omega)| \cos(\omega t + \varphi(\omega))$ , siendo la fase  $\varphi(\omega)$  el retraso entre la excitación y la respuesta,

$$\varphi(\omega) = -\pi/2 + \arctan\left(\frac{X(\omega)}{Y(\omega)}\right) \quad (7)$$

### 2.2 Fluctuación térmica de la posición del fleje

Además de la señal  $z(t)$  *coherente* inducida por la excitación externa del fleje, es necesario tener en cuenta la contribución *incoherente*,  $z_{th}$ , producida por las fluctuaciones térmicas. Una vez que el movimiento del fleje se traduzca en señales eléctricas, el fotodetector añadirá un ruido instrumental,  $n(t)$ . Por tanto, la señal total que se introduce en el sistema de detección DSFM viene dado por:  $V_{DSFM}(t) = e(z(t) + z_{th}(t) + n(t))$ , siendo  $e$  una constante que describe la sensibilidad de la electrónica del fotodetector. Tratemos de ver cómo esta señal pasa a través del sistema de detección DSFM y cuál es su influencia en el ruido que finalmente se medirá en la salida en frecuencia (ver figura 1).

La densidad de ruido en el movimiento del fleje puede obtenerse a través del Teorema de Equipartición. Asumiendo que la fluctuación térmica del fleje tiene una densidad espectral constante,  $a_{th}$ , podemos afirmar que esta densidad y la ganancia mecánica del fleje determinan la respuesta espectral del ruido en el fleje<sup>4</sup>,  $z_{th} = a_{th}G(\nu)$ . A partir del Teorema de

<sup>4</sup>En lo que sigue, emplearemos la frecuencia  $\nu$ , en Hz, cuyo uso es más habitual en el laboratorio, en lugar de  $\omega = 2\pi\nu$ , en rad/s.

Equipartición,

$$\frac{1}{2}k_B T = \int_0^\infty \frac{k}{2} z_{th}^2(v) dv = \frac{k}{2} a_{th}^2 v_0 \int_0^\infty \frac{dv}{v_0((1 - (v/v_0)^2)^2 + (v/(v_0 Q))^2)} \quad (8)$$

El valor de la segunda integral es  $Q\pi/2$ , por lo que

$$a_{th} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi k v_0 Q}} \quad (9)$$

Esta expresión determina la relación para la fluctuación–disipación de nuestro sistema físico [11]. La densidad de ruido térmico establece el acoplamiento entre el baño térmico y el sistema SFM. Como vemos, depende del factor de calidad del sistema, y de ahí, de las propiedades de disipación. Cuanto mayor sea el factor de calidad, menor será la fuerza inducida por las fluctuaciones térmicas.

La fluctuación térmica de la posición final del fleje obtenida experimentalmente, puede calcularse a partir de la densidad de ruido,

$$\Delta z_{th}(v_c, \Delta_{bw}) = a_{th} \sqrt{\int_{v_c - \Delta_{bw}/2}^{v_c + \Delta_{bw}/2} dv |G(v)|^2} \quad (10)$$

donde  $\Delta_{bw}$  es el ancho de banda y  $G(v)$  la ganancia definida por (5). Para frecuencias mucho menores que la de resonancia, tenemos  $G(v) = 1$ , por lo que,

$$\Delta z_{th}(v_c, \Delta_{bw}) \approx a_{th} \sqrt{\Delta_{bw}} \quad (11)$$

En cambio, si nos situamos en la frecuencia de resonancia, tenemos que  $G(v) = Q$ , y de ahí,

$$\Delta z_{th}(v_c, \Delta_{bw}) \approx \sqrt{\frac{2k_B T Q \Delta_{bw}}{\pi k v_0}} \quad (12)$$

La ecuación (11) puede considerarse correcta para las aplicaciones estáticas del SFM. Sin embargo, en la ecuación (12), debe satisfacerse que el ancho de banda en el que medimos sea más pequeño que la anchura de la curva de resonancia, una condición que en general, no es correcta. Tengamos en cuenta que en ultra alto vacío (UHV) es posible alcanzar valores de  $Q$  relativamente grandes ( $Q \approx 1000$ ). Aplicando la relación (12), es posible encontrar experimentalmente  $\Delta_{bw}$  y  $Q$  tales que (12) contradiga los resultados del Teorema de Equipartición. Por ejemplo, si  $\Delta_{bw} > \pi v_0 / (2Q)$ , tendremos  $\Delta z_{th} > \sqrt{k_B T / k}$ , lo que nos lleva, de nuevo, a replantearnos la validez general de la ecuación (12).

### 2.3 Respuesta en frecuencia a las fluctuaciones térmicas

En este apartado vamos a encontrar una expresión alternativa para (2), que nos permita solventar los problemas mencionados en las anteriores secciones.

Para calcular el ruido en frecuencia, partiremos de la relación

$$\Delta v_{th} = \left| \frac{\partial v}{\partial \varphi} \right| \Delta \varphi_{th} = \left| \left( \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)^{-1} \right| \Delta \varphi_{th} \quad (13)$$

Tomando  $\partial \varphi(v_0) / \partial v = -2Q / v_0$ , sólo nos queda por determinar el valor del ruido en la fase,  $\Delta \varphi_{th}$ . En lo que sigue, asumimos que en DSFM operamos siempre en la frecuencia de resonancia. Por tanto,  $\langle x(t) \rangle_t = 0$  y  $\langle y(t) \rangle_t = \langle Q z_0 + z_{th}(t) / \sqrt{2} \rangle = Q z_0$ , es decir, la amplitud de oscilación en la resonancia. El cálculo del error en la fase no es trivial, puesto que la fase no es una

función lineal de  $x(t)$  e  $y(t)$ , y además, es singular en el origen. Para el cálculo correcto de la fase es necesario aplicar mecánica estadística, tomando como hipótesis de partida una distribución gaussiana para las variables  $x(t)$  e  $y(t)$ . En lo que sigue, consideraremos que sobre el fleje se aplica una oscilación finita, que nos permita evitar el origen del espacio de fases de nuestro sistema. Tenemos entonces que  $\langle \varphi(t) \rangle_t = -\pi/2$  y la fluctuación en la fase,  $\Delta\varphi_{th} = \sqrt{\langle \varphi^2(t) \rangle_t - \langle \varphi(t) \rangle_t^2} = \sqrt{\langle \arctan^2(x(t)/y(t)) \rangle_t}$ . Usando la relación  $\langle f^2(s_0 + s) \rangle = f^2(s_0) + |f'(s_0)|^2 \langle s^2 \rangle$ , y tomando  $f(s) = \arctan(s)$ ,  $s = x(t)/y(t)$  y  $s_0 = \langle x(t)/y(t) \rangle = 0$ , tenemos,

$$\Delta\varphi_{th} = \sqrt{\frac{\langle x^2(t) \rangle_t}{\langle y^2(t) \rangle_t}} \quad (14)$$

Ahora bien, en las aplicaciones usuales, las fluctuaciones térmicas de las componentes  $x$  e  $y$  no están correlacionadas, por lo que ambas mostrarán la misma fluctuación. Puesto que  $\langle z_{th}^2(t) \rangle_t = \langle x_{th}^2(t) + y_{th}^2(t) \rangle_t = \langle x_{th}^2(t) \rangle_t + \langle y_{th}^2(t) \rangle_t$ , tenemos,  $\langle x_{th}^2(t) \rangle_t = \langle y_{th}^2(t) \rangle_t = \langle z_{th}^2(t) \rangle_t / 2$ , por lo que,

$$\Delta x_{th}(v_c, \Delta_{bw}) = \Delta y_{th}(v_c, \Delta_{bw}) = \Delta z_{th}(v_c, \Delta_{bw}) / \sqrt{2} \quad (15)$$

Usando esta relación y que  $\langle y^2(t) \rangle_t = (Qz_0)^2 + z_{th}^2/2$ , encontramos para el ruido medido en la fase, alrededor de una frecuencia  $v_c$  con un ancho de banda  $\Delta_{bw} = 1/\tau$ ,

$$\Delta\varphi_{th} = \sqrt{\frac{\Delta z_{th}^2(v_c, \Delta_{bw})}{2(Qz_0)^2 + \Delta z_{th}^2(v_c, \Delta_{bw})}} \quad (16)$$

Para amplitudes de oscilación lo suficientemente grandes, el ruido en la fase viene dado por  $\Delta z_{th}/(\sqrt{2}Qz_0)$ , que puede interpretarse como una variación de la fase, debida a fluctuaciones térmicas de magnitud  $z_{th}/\sqrt{2}$  en la componente  $x$  cuando la componente  $y$  tiene una amplitud de oscilación  $Qz_0$ . Para pequeñas amplitudes, la ecuación (16) ofrece el valor  $\Delta\varphi_{th} = 1$ . Sin embargo, ya hemos comentado que cerca del origen del espacio de fases, la fase no está bien definida matemáticamente, por lo que las relaciones (14) y (16) no son apropiadas. Desde un punto de vista físico, esperaríamos que la fase siguiera una distribución uniforme, es decir, una distribución de probabilidad normalizada, tal que  $p(\varphi) = 1/(2\pi)$ , con una desviación  $\Delta\varphi = \pi/\sqrt{3}$ , lo que es correcto en el límite de muy pequeñas oscilaciones. La relación correcta para el ruido en la fase no tiene una relación funcional sencilla con la amplitud de oscilación, pero podemos proponer la siguiente aproximación,

$$\Delta\varphi_{th} = \sqrt{\frac{\pi^2 \Delta z_{th}^2(v_c, \Delta_{bw})}{2(\pi Qz_0)^2 + 3\Delta z_{th}^2(v_c, \Delta_{bw})}} \quad (17)$$

que sí es correcta para los límites de grandes y pequeñas amplitudes. Usando ahora (13), tenemos para el ruido total en la frecuencia,

$$\Delta v_{th} = \frac{v_0}{2Q} \sqrt{\frac{\pi^2 \Delta z_{th}^2(v_c, \Delta_{bw})}{2(\pi Qz_0)^2 + 3\Delta z_{th}^2(v_c, \Delta_{bw})}} \quad (18)$$

Ahora podemos considerar los límites para las diferentes amplitudes y anchos de banda. Para anchos de banda lo suficientemente pequeños y grandes amplitudes de oscilación, tenemos,

$$\Delta v_{th} = \frac{v_0}{2Q} \sqrt{\frac{k_B T Q \Delta_{bw}}{\pi k v_0 z_0^2}} \quad (19)$$

muy semejante a la ya conocida (2). Esta aproximación no suele ser válida, como ya hemos discutido; lo usual, experimentalmente, es tener anchos de banda mayores que el ancho de la curva de resonancia. De ahí que, mientras el ruido instrumental sea despreciable, la

aproximación correcta sería una aproximación para grandes anchos de banda, donde todo el ruido térmico es “visto” por el sistema de detección DSFM. De ahí que el ruido total en frecuencia venga dado por,

$$\Delta v_{th} = \frac{v_0}{2Q} \left( 3/\pi^2 + 2z_0^2/z_{th}^2 \right)^{-1/2} \quad (20)$$

Tomando límites para grandes y pequeñas amplitudes, observamos que la frecuencia característica que determina el ruido térmico en frecuencia es, esencialmente, la anchura  $v_0/Q$  de la curva de resonancia. Si se oscila “coherentemente” el ruido de frecuencia disminuye inversamente con la amplitud de oscilación del fleje en resonancia ( $\Delta v_{th} \sim v_0 z_{th} / (2Q z_0)$ ).

## 3 Experimentos

### 3.1 Esquema experimental

En lo que sigue, vamos a detallar el papel de las técnicas y elementos que usamos en nuestro trabajo. Hay que señalar que además de éstas, hemos empleado otras técnicas (los modos 3D (x,y) y la espectroscopía de fuerzas) que serán descritas en la sección de resultados experimentales.

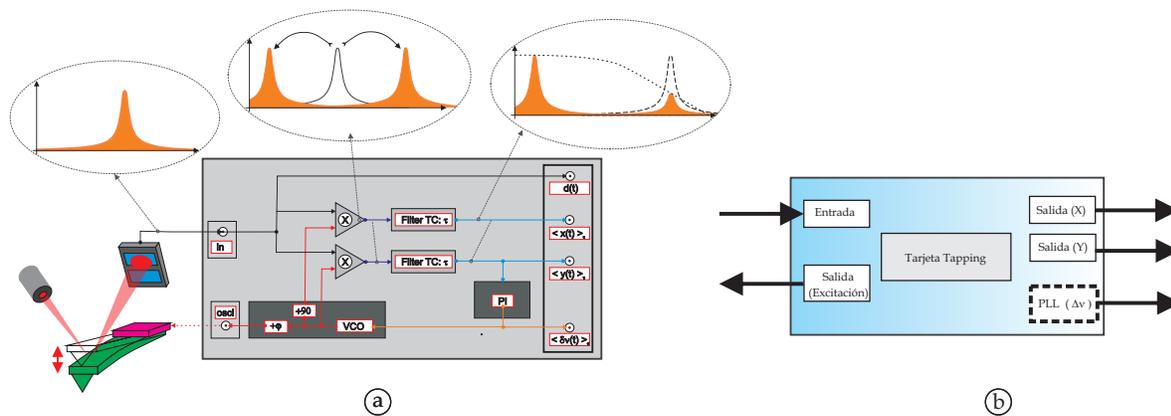
#### 3.1.1 Técnica DSFM

Dentro de la técnica DSFM, empleamos los métodos que se detallan a continuación.

- **Detección del movimiento de la micropalanca (Lock-in DSFM).** Mediante esta técnica analizamos el movimiento dinámico de la micropalanca, en particular, obtenemos datos de la amplitud y la fase. Para estudiar la dinámica del movimiento se utiliza una electrónica especial basada en técnicas “Lock-in”. La figura 1 muestra esquemáticamente el funcionamiento de una tarjeta Lock-in.

La señal de la deflexión de la micropalanca se introduce en la unidad de detección y se amplifica mediante un filtro paso alto, antes de ser multiplicada por dos señales de referencia en cuadratura con una frecuencia  $\nu_{\text{ref}}$  que, por ahora, se asume diferente a la frecuencia  $\nu_0$  de la señal experimental de entrada (normalmente, en DSFM  $\nu_0 = \nu_{\text{ref}}$ ). Tras esta multiplicación, las señales se desplazan a las frecuencias  $\nu_0 - \nu_{\text{ref}}$  y  $\nu_0 + \nu_{\text{ref}}$ . Posteriormente, estas señales pasan por un filtro paso bajo para eliminar la componente de alta frecuencia  $\nu_0 + \nu_{\text{ref}}$ , lo que nos da dos señales promediadas:  $\langle x(t) \rangle_t$  e  $\langle y(t) \rangle_t$ . Si el factor de calidad es bajo, como ocurre en aire ( $Q \approx 100$ ) y en líquidos ( $Q \approx 4$ ), las señales  $\langle x(t) \rangle_t$  e  $\langle y(t) \rangle_t$  pueden usarse directamente en la técnica DSFM. Asumiendo la validez de la aproximación armónica para la dinámica del fleje, la señal  $\langle x(t) \rangle_t$  es proporcional al desplazamiento de la frecuencia, y la señal  $\langle y(t) \rangle_t$  lo es a la amplitud de oscilación que se usa como parámetro de control.

A partir de aquí, entra en juego el PLL (*Phase Locked Loop*), que nos permite fijar la frecuencia, y mantener la fase ajustada.



**Figura 1:** (a) Esquema para el método Lock-in DSFM y representación del modelo general de la tarjeta de tapping-DSFM. (b) Representación de la tarjeta de tapping-DSFM para esquemas de las siguientes secciones. El PLL se representa mediante una línea discontinua, ya que en algunos experimentos no será necesario que esté activo.

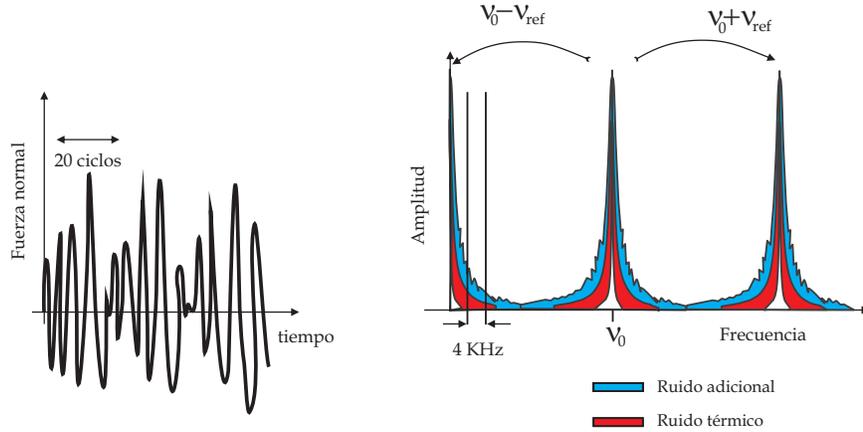
- **Detección PLL (Phase Locked Loop). Medidas de variación de frecuencia.** Este es el modo para DSFM en UHV. El PLL puede estar activo (como en UHV, donde el sistema se encuentra en resonancia y se miden las variaciones de frecuencia) o puede estar inactivo (como ocurre, en general, en aire). En nuestro caso, aunque realizamos medidas en aire, mantendremos el PLL activo, lo que nos permitirá mantener el sistema punta-muestra siempre en resonancia.

Para valores altos del factor de calidad (como ocurre en UHV), la anchura de la curva de resonancia es menor que el desplazamiento de frecuencia debido a la interacción punta-muestra. Además, valores altos de  $Q$  implican que la amplitud de oscilación necesita un tiempo mayor para que el sistema alcance el estado estacionario. Por esa razón, el modo de operación en el que se usa la amplitud como señal de alimentación no es operativo. Se demuestra que la fase y la frecuencia de resonancia responden mucho más rápido a variaciones de la información punta-muestra que la amplitud.

Para implementar las técnicas PLL, usamos un controlador *PI* (*proporcional-integral*) que ajusta la frecuencia del voltaje de un oscilador controlado numéricamente de tal forma que la componente  $\langle x(t) \rangle_t$  se anula; la fase de la oscilación se mantiene pues, en  $-\pi/2$  y el sistema se queda en resonancia. De ahí que la salida del controlador *PI* sea directamente proporcional al desplazamiento de frecuencia y la podamos aprovechar en las aplicaciones de DSFM. El controlador *PI* representa aquí un filtro con un ancho de banda definido. La constante de tiempo de los filtros de los multiplicadores, así como el ancho de banda y la ganancia del controlador *PI* deben escogerse de tal forma que el ciclo sobre el sistema sea estable. Por simplificar, podemos considerar que el montaje del controlador *PI* no modifica la física del sistema, y que, por tanto, se comporta como un controlador ideal que transmite, de forma instantánea, la variaciones de  $\langle x(t) \rangle_t$  al oscilador. La respuesta en tiempo de todo el sistema se determina a partir de la constante de tiempo de los filtros tras las etapas de multiplicación, por lo que se introduce un retraso de orden  $\tau$ .

- **Medición de ruido.** Para medir experimentalmente el ruido de la interacción punta-muestra, usaremos un Lock-in externo, al que alimentaremos con la señal de fase. El Lock-in externo, operando para medir ruido, se ajusta para medir con una señal de referencia  $\nu_{\text{ref}} \sim 2.5 - 4$  KHz, y un ancho de banda  $\Delta\nu_{\text{bw}} \sim 0.5 - 2$  KHz. Estos valores se obtienen analizando la fuerza normal, como puede verse en la figura 2. Para poder obtener la resolución adecuada es necesario que el experimento sea lento, pues la medida de ruido es intrínsecamente lenta. Las medidas que hemos realizado tenían una duración media en torno a las 30 horas. El SFM empleado en las medidas se mantuvo estable en dichos periodos de tiempo, no mostrando un *drift* que “estropease” las imágenes.

Hay que señalar aquí, que hemos escogido como señal de referencia en el Lock-in DSFM, la fase en lugar de la amplitud, pese a que también podíamos haber escogido esta última (ver figura 1). Esto se debe a que la amplitud es una señal que está en torno a los 2-3 V de continua, un valor lo suficientemente grande como para saturar el Lock-in. Por ello, es difícil medir las pequeñas variaciones asociadas al ruido, ya que están sobreimpuestas a un valor continuo muy grande. Lo más conveniente es emplear la fase, puesto que el PLL nos asegurará que el valor de la misma estará en torno al 0 y las posibles variaciones no saturarán al Lock-in. Por otro lado, sería posible emplear la señal de amplitud si usáramos un filtro paso alto, con lo que eliminaríamos la señal de continua y sólo nos quedaríamos con las variaciones rápidas del ruido. Este tipo de medidas quedan pendientes para futuros experimentos, ya que sería interesante comparar la relación entre el ruido medido en amplitud y fase.



**Figura 2:** Inspección de la fuerza normal en el osciloscopio y selección de fase en el Lock-in, respectivamente.

### 3.1.2 Técnica Kelvin

La técnica Kelvin nos permite obtener el potencial de superficie de la muestra<sup>5</sup>. Las imágenes obtenidas del potencial de superficie nos dan información sobre los diferentes materiales presentes y el estado electrónico de las estructuras superficiales de la muestra.

En la configuración KPM, el microscopio se comporta como una sonda que nos permite medir la diferencia de potencial entre la superficie y la punta de nuestro SFM. El sistema fleje-punta actúa como un electrodo de referencia, formando, junto con la superficie, un condensador. La energía electrostática de un condensador depende cuadráticamente de la diferencia de potencial aplicada  $U$ :

$$W_{el}(d) = \frac{1}{2}C(d)U^2 \quad (21)$$

donde  $C(d)$  es la capacidad, en nuestro caso, entre punta y muestra (dos materiales que son conductores). Dado que la distancia entre punta y muestra varía, la capacidad correspondiente también lo hará. La fuente de energía es el campo eléctrico<sup>6</sup> entre los materiales conductores. Esta energía  $W(d)$  determina la existencia de una fuerza,  $\mathbf{F}_{el}(d) = -\nabla W_{el}(d)$  que podemos medir en SFM. Además, puesto que tanto la punta conductora como la muestra están caracterizadas, en general, por diferentes potenciales de superficie, cuando ambos elementos interactúan (sin estar en contacto), entre ambas superficies se establece un potencial de contacto ( $U_{CP}$ ) que se suma al que se aplica externamente al sistema punta-muestra:

$$U_{ef} = U_{bias}^{ext} - U_{CP} \quad (22)$$

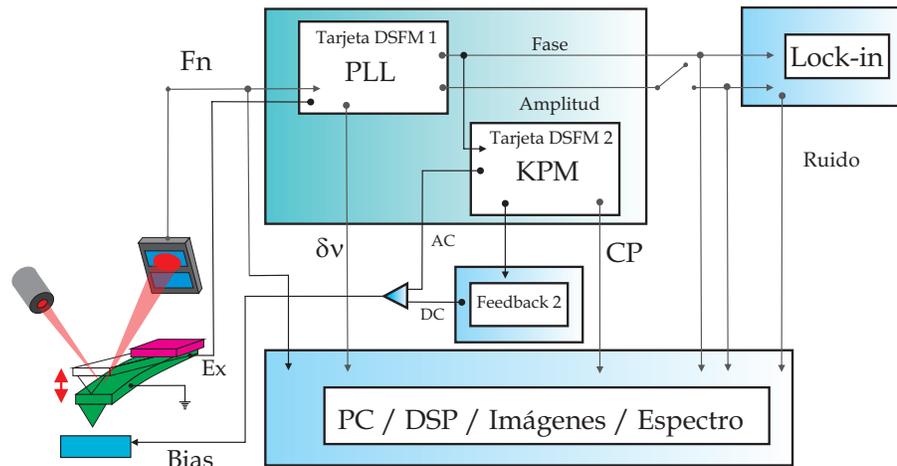
apareciendo así, una fuerza electrostática. Para realizar medidas electrostáticas se aplica un voltaje entre punta y muestra, formado por un DC-bias  $V_{DC}$  y un voltaje AC,  $V_{AC} = \text{sen } \omega_2 t$ , con una frecuencia  $\omega_2$ . En nuestros experimentos  $\omega_2 \approx \omega_0/10$ , siendo  $\omega_0$  la frecuencia de resonancia<sup>7</sup>.

Un esquema típico para nuestras medidas combinadas de DSFM, KPM y ruido puede verse en la figura 3.

<sup>5</sup>Ver [12] para una interpretación de los resultados obtenidos mediante la técnica Kelvin, así como [13] y [14] para estudios de electrostática y Kelvin.

<sup>6</sup>En el caso más simple de un condensador plano, tenemos que  $\mathbf{E} = (U/d)\mathbf{e}_n$ , donde  $U$  es la diferencia de potencial entre las placas del condensador,  $d$  la distancia entre placas y  $\mathbf{e}_n$  el vector normal a la superficie.

<sup>7</sup>Ajustando la frecuencia de alterna a  $\omega_2$ , se mejora la sensibilidad y se realizan medidas simultáneas de topografía y potencial de contacto.

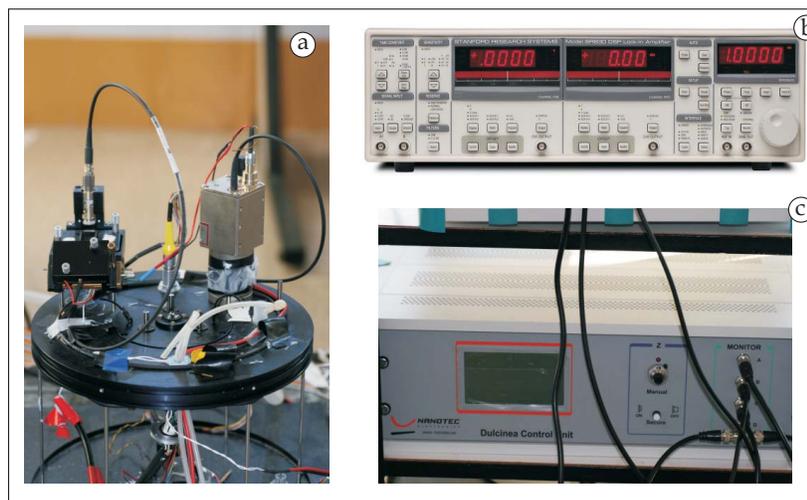


**Figura 3:** Esquema experimental. Se muestra cómo la señal de fuerza normal ( $F_n$ ), obtenida a partir del SFM, se lleva al PLL (Phase Locked Loop) y de aquí al Lock-in, desde donde podremos obtener la señal de ruido a analizar.

### 3.2 ¿Cómo medimos?

Hasta ahora hemos descrito las técnicas generales. A continuación describimos el proceso de medida:

- Preparación inicial del experimento.** Es importante colocar la punta con antelación y permitir que el sistema se estabilice mecánica y térmicamente. Hemos usado flejes de Silicio, con una constante de fuerza de 2 N/m y una frecuencia de resonancia en torno a los 80 KHz. El microscopio que hemos usado es un modelo de Nanotec (Cervantes AFM system), acompañado de una unidad DSP (Dulcinea) y el software para tratamiento de datos (WSxM® [15]). El láser usado es de fibra óptica, cuyo ruido es menor que el correspondiente al láser de diodo. Para la adquisición de los datos de ruido, hemos empleado el DSP Amplificador Lock-in de Stanford Research Systems, modelo SR830 [16] (ver figura 4).



**Figura 4:** Instrumentos empleados en las medidas: (a) Microscopio SFM, (b) Lock-in y (c) Dulcinea DSP.

- **Preparación de la muestra.** Como veremos en los resultados, hemos elegido un sustrato de grafito (HOPG<sup>8</sup>) de entre un conjunto de superficies posibles. Esta muestra requiere ser exfoliada, con el fin de obtener una superficie lo más limpia posible. Sobre dicha superficie procedemos a depositar las moléculas que nos permitirán realizar nuestro experimento. La muestra así preparada se fija sobre un porta metálico mediante pintura de plata, por lo que es necesario esperar a su secado (con el fin de evitar inestabilidades).
- **Aplicación de las diferentes técnicas.** Se toman imágenes simultáneas de topografía, ruido, fuerza normal, fase, Kelvin, frecuencia y amplitud. En este paso, también englobamos la preparación del Lock-in, seleccionando la frecuencia a partir de la inspección de los datos obtenidos en la fuerza normal. Los modos 3D, se aplican al final de cada proceso, ya que es en estos donde es posible que la punta sufra más daños por entrar en contacto con la superficie.

### 3.2.1 Selección de muestras

Nuestro objetivo en este trabajo es tratar de medir el ruido en la interacción punta-muestra. Elegir la superficie no es trivial. Para evitar que exista ruido adicional asociado a la topografía, decidimos escoger un sustrato cuya superficie estuviera, esencialmente, formada por planos y fuese sencilla de preparar para cada experimento. Así pues, se escogió como sustrato el grafito ya que, de esta forma, conseguimos:

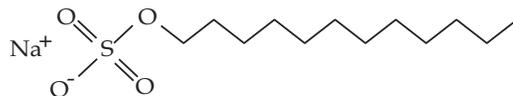
- evitar que las irregularidades de la superficie afectaran a la señal de ruido (morfología rugosa, demasiados desniveles, etc),
- una superficie regular sobre la que crecer una capa de moléculas, con propiedades químicas diferentes a las del sustrato,
- un sustrato fácil de preparar, ya que el grafito sólo requiere ser exfoliado y este proceso es sencillo. Además, el grafito es comúnmente empleado en los experimentos de SFM y sus propiedades son conocidas.

Dado que si sólo disponemos de grafito la interacción no variaría por efecto de la composición química, decidimos añadir un componente químicamente diferente al experimento. En la bibliografía pueden encontrarse diversos experimentos con materiales de diversa hidrofobicidad (o hidrofiliidad) [17]. Como sabemos, el grafito es un material hidrófobo<sup>9</sup>. Así pues, podríamos obtener una variación en la interacción introduciendo un material cuyo comportamiento químico fuera diferente, es decir, que formara estructuras hidrófilas. En nuestro caso, hemos elegido el dodecilsulfato sódico (SDS,  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ), que es un compuesto anfifílico, cuya estructura molecular le permite crear estructuras con propiedades hidrófilas [18]: micelas, capas de compuesto y estructuras tubulares, fácilmente reconocibles en topografía. La diferente naturaleza química de las superficies formadas por SDS y la de aquellas formadas por planos grafito, mostrará una interacción diferente. Dicha interacción generará una señal que podremos recoger en nuestros datos de fase y frecuencia<sup>10</sup>.

<sup>8</sup> Highly Ordered Pyrolytic Graphite, grafito pirolítico altamente ordenado.

<sup>9</sup> Algo que puede comprobarse midiendo el ángulo de contacto de la superficie.

<sup>10</sup> La relación entre las propiedades fisicoquímicas de la muestra y los datos de fase y frecuencia es estándar en DSFM.

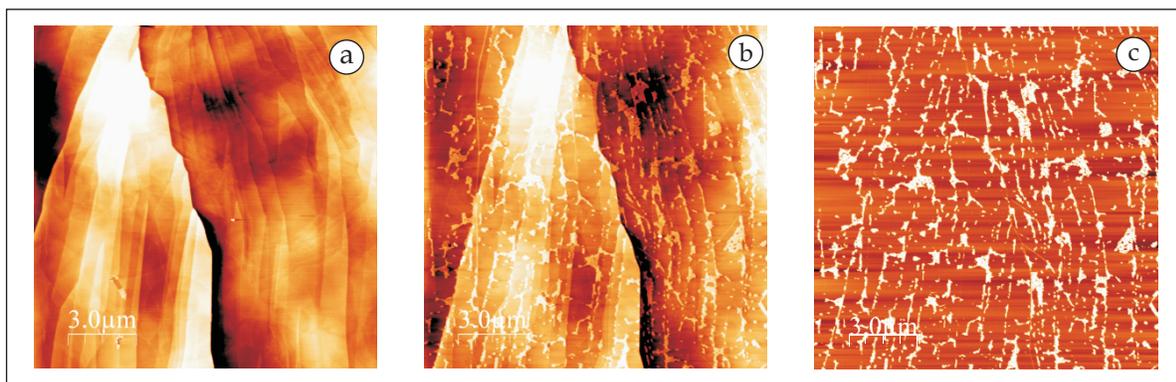


**Figura 5:** Molécula de SDS, con la cabeza polar (hidrófila) y el extremo apolar (hidrófobo). La longitud de la molécula es de 1.65 nm.

Se ha calculado la concentración necesaria para crecer una monocapa de SDS mediante un modelo simple<sup>11</sup>. Para ello, calculamos el volumen efectivo de una molécula de SDS,

$$V_{\text{eff}} = \frac{Mm}{\rho N_A} \approx 1 \text{ nm}^3 \quad (23)$$

siendo  $Mm$ , la masa molecular del SDS (288.38 g/mol),  $\rho$  su densidad (1.01 g/mL) y  $N_A$  el número de Avogadro. Supongamos, además, que sobre la monocapa de SDS tenemos el disolvente formando una película de 100  $\mu\text{m}$  de espesor. Las moléculas de SDS se esparcirán por el disolvente, de tal forma que tendremos un molécula de SDS por cada  $10^5$  de disolvente. Por tanto, para obtener la monocapa necesitaremos una concentración de  $10^{-5}$  g/L. La preparación del SDS se realiza a partir de una muestra más concentrada que se diluye convenientemente con agua ultrapura. La deposición sobre la superficie de grafito se realiza mediante *drop casting*, que es el método que mejores resultados ha ofrecido<sup>12</sup>. Parte del agua se retiraba con posterioridad, empleando para ello papel absorbente.



**Figura 6:** Imágenes topográficas: (a) muestra de HOPG recién exfoliada ( $\Delta z = 24$  nm), (b) después de depositar SDS ( $\Delta z = 24$  nm); (c) imagen de frecuencia de (b) ( $\Delta z = 657$  Hz) donde se observa el contraste entre zonas de diferente material. La imagen correspondiente de (a) no se muestra ya que es completamente plana. Obsérvese que tanto en (a) como en (b) estamos en la misma zona de la muestra.

En la figura 6 puede observarse la topografía de la misma zona antes y después de formar la película de SDS sobre la superficie de grafito. El SDS tiende a formar micelas, que pueden tener geometría esférica y cilíndrica. El SDS también puede agruparse en forma de bicapas y, en ese caso, asumimos que los extremos hidrófilos quedan orientados hacia el exterior, en contacto con el grafito que es hidrófobo. Los extremos apolares, hidrófobos, del SDS quedan orientados hacia el interior de las estructuras. En la figura 6b se observan algunas de las estructuras posibles. La altura de estas estructuras se sitúa en torno a los 2 nm (altura típica para este compuesto [19]), aunque también es posible encontrar otras mayores, al formarse varias capas superpuestas.

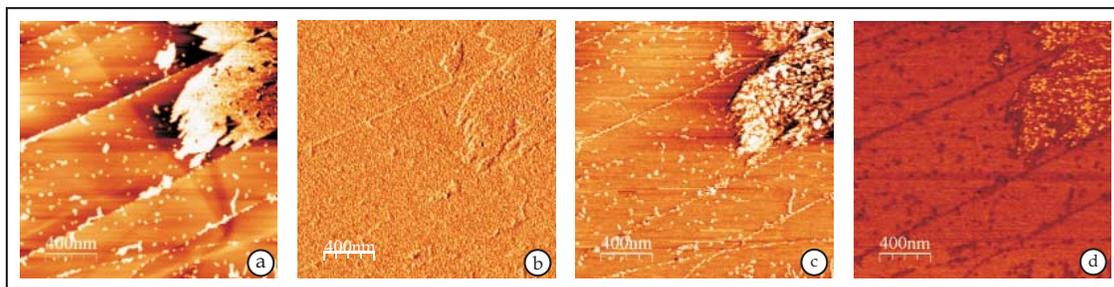
<sup>11</sup>En este modelo no hemos tenido en cuenta el tipo de superficie (hidrófoba o hidrófila, lo que determina si es posible formar gota) sobre la que se crece la película, ni tampoco cómo desaparece el disolvente. Por ello, en los experimentos no aparecerá sólo una monocapa, sino que estarán también presentes bicapas e islas de diferentes espesores.

<sup>12</sup>Deposiciones realizadas con *spin coating* no cubrían la superficie adecuadamente.

## 4 Resultados experimentales

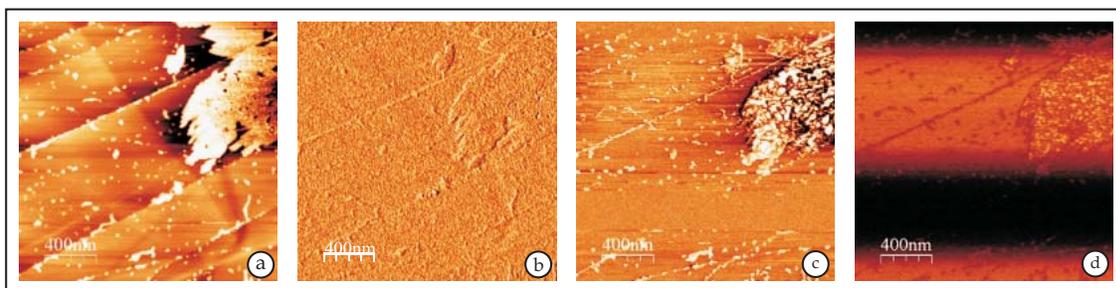
### 4.1 Imágenes de ruido

Vamos a analizar las imágenes obtenidas a partir del ruido. En las figuras 7 y 8 se observa la correlación que existe entre topografía y ruido. Destacamos que en topografía es posible distinguir la altura de los escalones típicos del grafito (cuya altura es de 0.34 nm). En la imagen correspondiente de ruido, se observan los escalones, pero los diferentes niveles de las capas de grafito dan el mismo contraste. En cambio, en la imagen de ruido, las estructuras que asociamos al SDS, tanto las estructuras pequeñas como la isla grande en la parte superior izquierda, se distinguen mejor que los escalones. La imagen de frecuencia nos da más información al respecto, pues este canal se asocia a las propiedades físico-químicas de la superficie. Puesto que observamos contraste en frecuencia, podemos afirmar que tenemos propiedades químicas diferentes sobre nuestra superficie, asociadas a diferentes zonas. Por tanto, el ruido adicional está asociado a la existencia de zonas con química diferente. Curiosamente, mientras las estructuras pequeñas resultan en un ruido menor, las estructuras más altas sobre la isla dan un contraste muy alto, tanto en la imagen de ruido como en la de frecuencia.



**Figura 7:** Imágenes de (a) topografía ( $\Delta z = 2$  nm), (b) amplitud ( $\Delta z = 0.9$  mV), (c) frecuencia ( $\Delta z = 13$  Hz) y (d) ruido ( $\Delta z = 38$  mV), respectivamente.

En la imagen de ruido de la figura 8, encontramos que es posible una situación tal que la señal de ruido sea lo suficientemente pequeña como para que no podamos encontrar una correlación entre topografía y ruido como ocurría en la figura 7. Desde un punto de vista experimental, esta sería una situación conveniente, al poder medir “aparentemente” sin ruido adicional al ruido térmico.



**Figura 8:** Imágenes de (a) topografía ( $\Delta z = 2$  nm), (b) amplitud ( $\Delta z = 0.8$  mV), (c) frecuencia ( $\Delta z = 11$  Hz) y (d) ruido ( $\Delta z = 49$  mV), respectivamente.

En ambas figuras, 7 y 8, se observa como en las imágenes de ruido aparecen zonas de gran contraste sobre la superficie ocupada por SDS. Nuestra interpretación para este hecho es que

existe la posibilidad de que estas zonas de mayor contraste se correspondan con la formación de cuellos líquidos entre punta y muestra<sup>13</sup>. En experimentos futuros, cabría la posibilidad de comprobar esta hipótesis variando la humedad relativa en el experimento, ya que este es un factor del que la formación de cuellos líquidos depende en gran medida.

## 4.2 Imágenes de espectroscopía de fuerza

Con el fin de analizar en profundidad la interacción punta–muestra y el ruido asociado a ella, empleamos la espectroscopía de fuerzas. Esta técnica la aplicaremos a dos puntos diferentes de la muestra, uno con SDS y otro sin SDS, encontrando así los contrastes de las diferentes propiedades químicas. Para aplicar este método, elegimos la zona, aproximamos la punta hasta que entra en contacto con la superficie y después, nos alejamos. Simultáneamente, obtenemos datos de fuerza normal, amplitud, frecuencia y ruido. El procesado de las imágenes se halla realizando un promedio<sup>14</sup>, por lo que se consigue mayor resolución. En el caso de la fuerza normal obtenemos una curva fuerza–distancia, mientras que en los casos de amplitud, frecuencia y ruido, obtenemos su comportamiento al variar la distancia entre punta y muestra. Si agrupamos toda la información obtenida, como se ve en las figuras 9a y 9b, observaremos la interrelación entre las diferentes magnitudes.

Los datos obtenidos pertenecen a los procesos de aproximación y alejamiento de punta y muestra. Para mostrar los resultados, hemos seguido el siguiente criterio: las líneas continuas se corresponden con el proceso de aproximación, mientras que las discontinuas pertenecen al alejamiento. Además, se han marcado mediante diferentes sombreados las interacciones: en marrón claro, (gris) la zona definida por la curva fuerza–distancia que se corresponde con el salto al contacto, es decir, la zona delimitada por el punto donde la fuerza normal se anula en la parte del contacto de la curva fuerza–distancia y el último punto donde la fuerza es nula en la parte de no contacto de dicha curva. En verde claro (gris claro), se ha marcado la zona definida por la curva de amplitud frente a distancia que se corresponde con la zona de reducción de la amplitud de oscilación. Los resultados son:

- **Fuerza normal.** En lo que sigue, consideraremos que la fuerza normal se ha recalibrado en nanómetros, para que pueda compararse con la amplitud. En la figura 9a, se observa cómo se produce un salto entre las curvas fuerza–distancia debido a que la punta se ha indentado en la muestra. Se observa que el salto entre ambas curvas es de, aproximadamente, 2 nm, que coincide con el espesor tabulado para las capas formadas por SDS [19]. En la figura 9b observamos que las curvas fuerza–distancia se comportan de forma más suave tanto al acercar como al retraer. En este caso, se ha producido el contacto sobre la capa de SDS, pero no se ha penetrado. Esto explica el comportamiento de las curvas fuerza distancia.

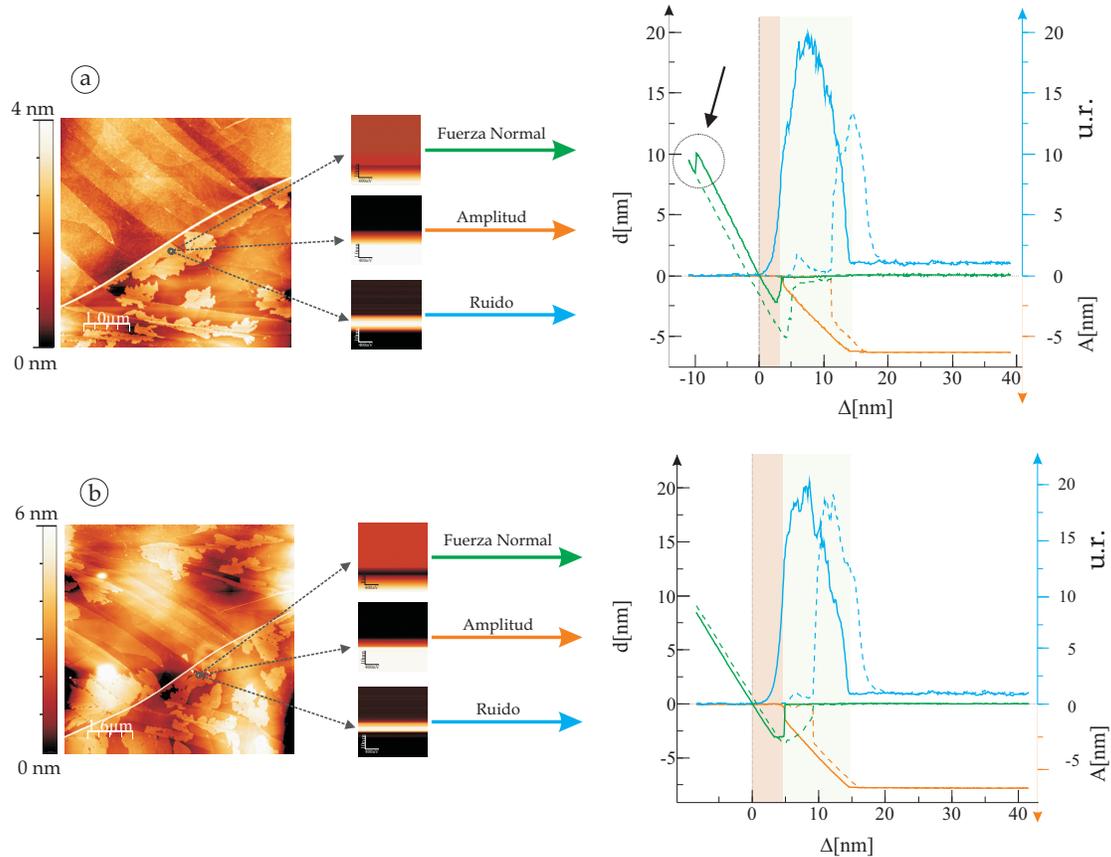
En el caso de la figura 9a, donde indentamos, el salto al contacto es de 3.6 nm mientras que la fuerza de adhesión es 10.4 nN<sup>15</sup>. Para la figura 9b el salto al contacto es de 4.6 nm, mientras que la fuerza de adhesión es de 7 nN.

- **Amplitud.** En las figuras 9a y 9b, la amplitud sigue el comportamiento estándar. Es decir, al disminuir la distancia punta–muestra se reduce la amplitud hasta que se produce el contacto, momento en el que amplitud se anula. Al salir del contacto, se produce el proceso inverso.

<sup>13</sup>Ver [2], para un estudio de formación de cuellos usando SFM.

<sup>14</sup>Para cada línea de las imágenes de fuerza normal, amplitud y ruido mostradas en miniatura en las figuras 9a y 9b se obtienen curvas para un punto fijo  $(x_0, y_0)$  que podemos promediar.

<sup>15</sup>Recordemos que el cálculo de la fuerza de adhesión puede hacerse mediante  $F_{ad} = c_{fleje} \Delta d$ , siendo  $c_{fleje}$  la constante de fuerza del fleje y  $\Delta d$  la deflexión del fleje al alejarnos.



**Figura 9:** Para los gráficos de las curvas, las líneas continuas indican que se acercan punta y muestra mientras que las discontinuas, que se alejan. En la curva hemos señalado con marrón (gris) la zona correspondiente al salto al contacto para la curva fuerza–distancia, mientras que la zona de verde claro (gris claro) se corresponde con la zona de reducción de amplitud. El eje vertical izquierdo representará la deflexión del fleje en nanómetros ( $d$ ), mientras el horizontal será el desplazamiento del piezo ( $\Delta$ ). La curva de fuerza–distancia (color verde) se asocia al eje vertical izquierdo. El eje vertical superior derecho se asocia a la curva de ruido (color azul). El eje vertical inferior derecho se asocia a la curva de amplitud (color naranja). (a) Curvas de espectroscopía para la penetración en la capa de SDS. (b) Curvas de espectroscopía para la zona de SDS, sin penetración.

En el primer caso (figura 9a), la amplitud libre ( $A_{\text{free}}$ ) toma un valor de, aproximadamente, 6.3 nm, pero el salto al contacto ( $A_{\text{jump}}$ ) toma un valor menor que 1 nm, algo atípico y que podría estar relacionado con el proceso de indentación (analizada en detalle, la curva muestra un salto al contacto suave). En el segundo caso (figura 9b),  $A_{\text{free}} \approx 6.3$  nm, como antes, y  $A_{\text{jump}} \approx 1.5$  nm, que sí es un valor estándar.

- **Ruido.** Para poder analizar mejor las señales, se han normalizado los datos de ruido a la señal de ruido térmico, por lo que usaremos *unidades de ruido térmico* (u.r.) en las figuras. De esta forma, el ruido toma el valor de 1 u.r. a grandes distancias.

Cuando nos acercamos, el ruido, que para distancias grandes sólo tiene una componente térmica, aumenta, indicándonos que existen contribuciones adicionales al ruido térmico. Al entrar en contacto el ruido se reduce a 0, mientras que al salir este comienza a aumentar, volviendo a recuperar, lejos de la muestra, el valor del ruido térmico. Observemos que la señal de ruido es mayor antes de entrar en contacto que al salir y que es sólo cerca de las zonas de contacto donde el ruido sufre mayor variación. En las curvas de la figura 9, cerca del contacto, el ruido alcanza valores de 20 u.r., muy por encima del valor del ruido térmico. Estos valores justificarían el contraste obtenido en las imágenes

de ruido de la figura 7 y 8. Posiblemente, este aumento del ruido es debido a la rotura de cuellos líquidos durante el proceso de oscilación de la palanca.

Hay que destacar, además, que la amplitud y el ruido muestran una relación que se hace patente al analizar las curvas de la figura 9: la zona de reducción de amplitud se corresponde con el aumento del ruido. En todos nuestros experimentos se ha observado este comportamiento.

### 4.3 Modos 3D ( $x,y$ )

Los resultados de espectroscopía de fuerza descritos en el apartado anterior han confirmado que la interacción es una función de la distancia punta-muestra y de las propiedades químicas de la superficie. Ahora bien, con lo anterior sólo hemos analizado lo que ocurría en dos puntos diferentes, pero fijos, de la muestra. Sin embargo, por la naturaleza de la interacción, es útil analizar cómo varía la interacción en la superficie a lo largo de zonas diferentes no sólo topográficamente, sino también químicamente. Pero esto sólo es posible si usamos otra técnica: los modos 3D ( $x,y$ ). En este método, se selecciona previamente en topografía una línea horizontal que pase por zonas de diferente composición química (en nuestro caso, grafito y SDS)<sup>16</sup>. Después, a lo largo de esa línea, se realiza en cada punto de la misma un análisis de espectroscopía. Con ello, dispondremos de los datos de fuerza normal, amplitud, frecuencia y ruido no sólo en función de la distancia punta-muestra<sup>17</sup>, sino en función de cada punto ( $x,y$ ) a lo largo de la línea de nuestra superficie.

En las imágenes mostradas en la figura 10 se han representado con diferentes colores las distintas zonas de interacción. Aunque los modos 3D se realizan en alguna dirección ( $x,y$ ), asumiremos que ésta viene dada por la variable  $x$ , por simplicidad. De esta forma, el resultado es un mapa de contorno que muestra la interacción como una función del tipo  $I = I(x, z(x))$ . Como puede observarse, las alturas de las zonas donde la interacción es constante tanto en fuerza normal como en amplitud coincide con el grosor tabulado para la sustancia anfífila aquí tratada (2 nm).

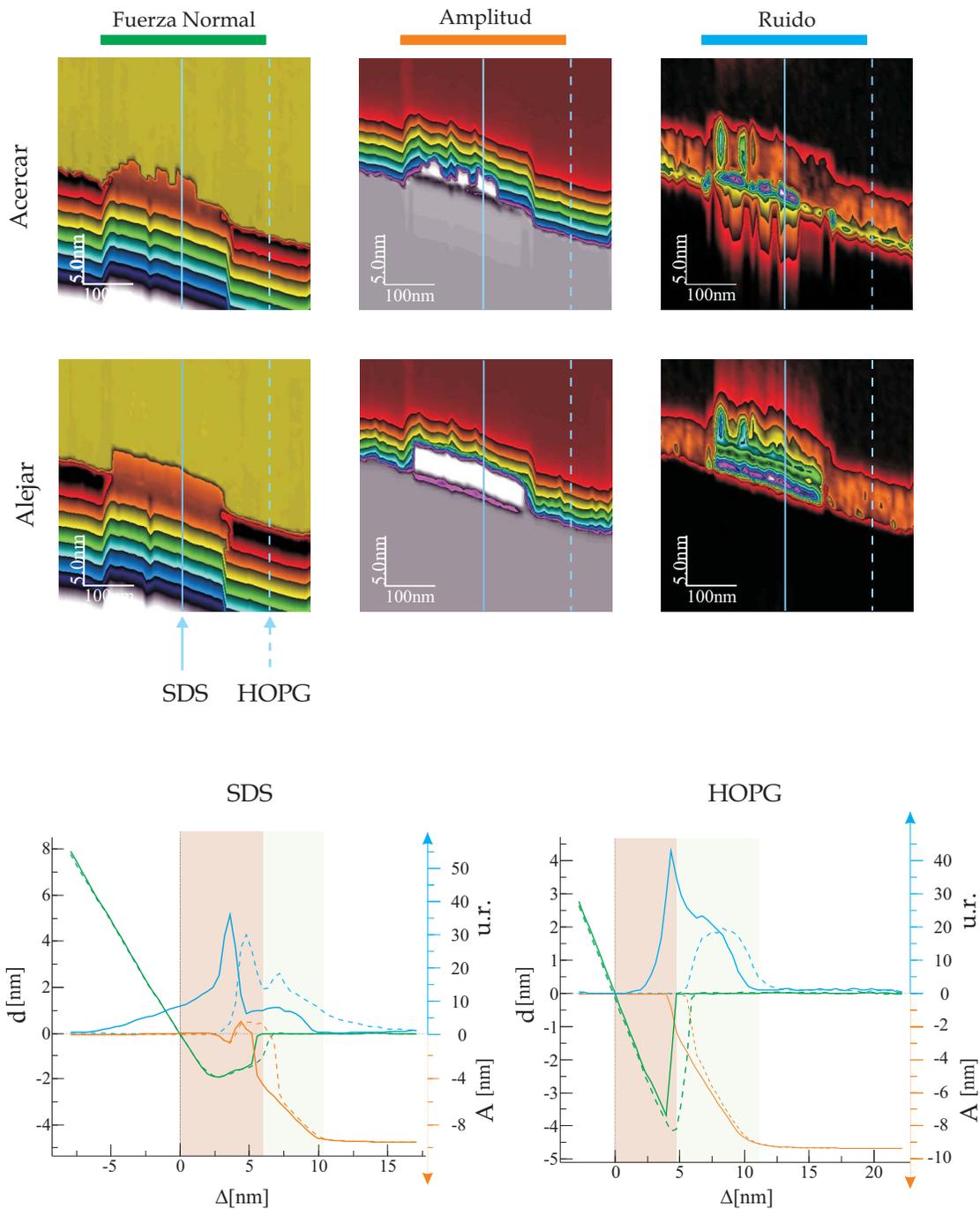
Si recorremos la imagen de la parte superior a la inferior, reconstruiremos las curvas de fuerza normal, amplitud y ruido en el sentido siguiente: según descendemos por la imagen, la distancia punta-muestra disminuye. De esto se concluye que el código de colores nos muestra las alturas sobre la muestra: la zona más clara indica el lugar más alto, mientras que los tonos oscuros indican zonas más bajas. Para obtener la información de estas imágenes, basta con recuperar las curvas almacenadas en cada línea. El resultado final son las curvas para SDS y HOPG de la figura 10. Ya antes habíamos obtenido unas curvas semejantes<sup>18</sup>. Sin embargo, esta técnica nos aporta dos mejoras: sabemos exactamente dónde estamos topográficamente y obtenemos información de la química según nos movemos lateralmente por la superficie. En la figura 10 hemos considerado dos posiciones diferentes, una con SDS y otra con HOPG (simbolizadas con estas siglas en la figura). De la misma forma, hemos considerado los procesos de acercarnos y alejarnos de la muestra<sup>19</sup>. Así pues, analizadas las curvas, tendremos,

<sup>16</sup>Obsérvese que en los datos de la figura 10, las imágenes aparecen rotadas un ángulo de 90°.

<sup>17</sup>No obstante, la técnica no es infalible y existe la posibilidad de que se produzca una determinación errónea de la altura o bien, una inversión de contraste. Ver [20] para un estudio detallado.

<sup>18</sup>Podemos decir que los datos de espectroscopía de fuerza hallados anteriormente se obtienen de modos 3D tipo ( $z,v$ ) en los que esencialmente la variación de voltaje es nula ( $\pm 1$  mV).

<sup>19</sup>Para representar estas curvas de aproximación y alejamiento seguimos el mismo criterio de la sección anterior, a saber, línea continua para la curva de acercamiento y línea discontinua para la curva de alejamiento.



**Figura 10:** Modos 3D (x,y). En el gráfico de las curvas hemos señalado con marrón (gris) la zona correspondiente al salto al contacto (según la curva fuerza-distancia), mientras que la zona de verde claro (gris claro) se corresponde con la zona de reducción de amplitud. Las curvas HOPG y SDS representan la zona de grafito y la zona con SDS, respectivamente, que pueden verse en las imágenes superiores. Las líneas continuas indican que se acercan punta y muestra mientras que las discontinuas, que se alejan. El eje vertical izquierdo representa la deflexión del fleje en nanómetros ( $d$ ), mientras el horizontal es el desplazamiento del piezo ( $\Delta$ ), para todas las curvas. La curva de fuerza-distancia (color verde) se asocia al eje vertical izquierdo. El eje vertical superior derecho se asocia a la curva de ruido (color azul). El eje vertical inferior derecho se asocia a la curva de amplitud (color naranja).

- **Fuerza normal.** Para las curvas en la zona de HOPG, podemos observar un comportamiento parecido al de la figura 9a, aunque al ser la zona con grafito no esperamos nada singular. En cambio, para las zonas con SDS, las curvas fuerza–distancia se deforman, haciéndose más suaves y se observa cómo varía la adhesión. La ausencia de salto entre las curvas fuerza–distancia, nos muestra que no hemos penetrado en la capa de SDS.

Para el HOPG, el salto al contacto es de 4.8 nm mientras que la fuerza de adhesión es 8.2 nN. Para el SDS el salto al contacto es de 5.9 nm, mientras que la fuerza de adhesión es de 4 nN.

- **Amplitud.** En las curvas de HOPG la amplitud sigue el comportamiento estándar. Sin embargo, para SDS hemos encontrado un comportamiento diferente, en el que la amplitud es positiva en vez de negativa antes de anularse tras haber llegado al contacto.

En el caso del SDS,  $A_{\text{free}} \approx 9.3$  nm, y  $A_{\text{jump}} \approx 4$  nm. En el caso del HOPG, tenemos que  $A_{\text{free}} = 9.3$  nm y  $A_{\text{jump}} = 2.2$  nm. De nuevo, como en la figura 9, la zona con grafito muestra un salto al contacto suave, mientras que en la zona con SDS, la amplitud sufre un salto brusco.

- **Ruido.** El ruido sigue un comportamiento semejante al comentado en la figura 9. Sin embargo, observemos que el ruido es más intenso en estos casos (tomando valores de 40 u.r.). Conviene también destacar que el ruido no sigue un comportamiento simple en SDS: la curva correspondiente al acercamiento debería anularse al entrar en contacto, pero esto no ha ocurrido.

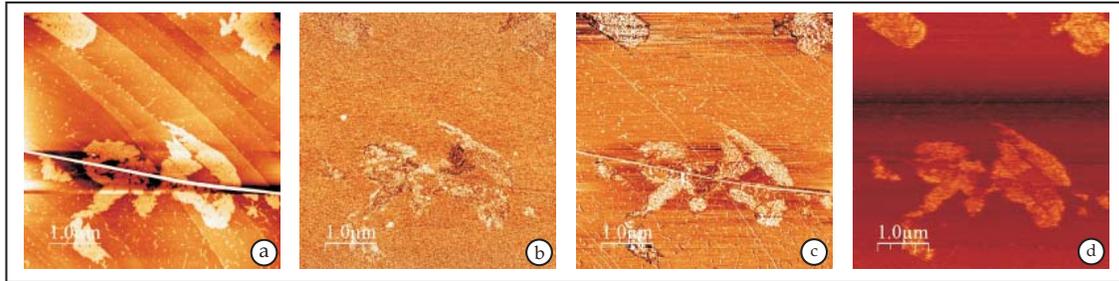
Una posible explicación del comportamiento atípico de la amplitud y de la aparición del ruido adicional cerca de la zona de contacto vendría dada por la interacción del SDS (químicamente diferente del grafito) y la presencia de cuellos líquidos entre punta y muestra.

Así pues, hemos obtenido resultados semejantes a los de la sección anterior, pero con un añadido: podemos ver cómo varían fuerza normal, amplitud y ruido en función de las propiedades químicas de la superficie, con la certeza de que sabemos donde estamos situados en la muestra.

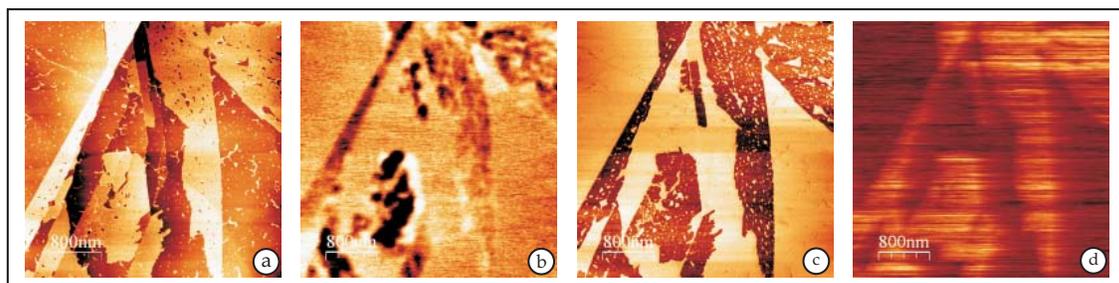
#### 4.4 La técnica Kelvin y el ruido

Las imágenes de las figuras 11 y 12 muestran una selección de los datos obtenidos en los que también se ha empleado la técnica Kelvin. Hemos escogido las señales para topografía, Kelvin, frecuencia y ruido, que son las que mayor contraste e información ofrecían. La imagen de amplitud (no mostrada) es completamente plana, demostrando que el *feedback* para topografía es esencialmente perfecto. En las imágenes correspondientes a topografía podemos ver las islas que el SDS forma sobre la superficie de grafito. En la señal de frecuencia, que se relaciona con las propiedades químicas de la superficie, puede observarse que las zonas ocupadas por SDS se diferencian con claridad del grafito. La señal de ruido, como se ha mostrado en este trabajo, también está relacionada con la química de la superficie, y por ese motivo podemos ver las zonas formadas por SDS en la imagen de ruido. Estas señales, no se ven afectadas por los cambios en topografía: el grafito está formado por escalones y en las imágenes de Kelvin, frecuencia y ruido no se observa ningún contraste asociado al cambio de escalón.

No todas estas técnicas presentan la misma sensibilidad con respecto a las propiedades químicas de la superficie. La técnica Kelvin nos permite obtener información de los potenciales de contacto asociados a las diferentes zonas de la muestra. Por tanto, sería de esperar que zonas cubiertas por SDS mostraran el mismo comportamiento, puesto que se trata del mismo material. Ahora bien, el SDS es una sustancia anfífila y aunque la tendencia de ésta es formar micelas o bicapas (figura 13a), existe la posibilidad de que el extremo apolar quede

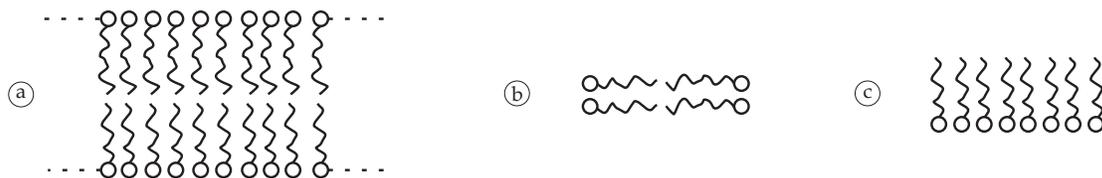


**Figura 11:** Imágenes de (a) topografía ( $\Delta z = 5$  nm), (b) Kelvin ( $\Delta z = 274$  mV), (c) frecuencia ( $\Delta z = 16$  Hz) y (d) ruido ( $\Delta z = 51$  mV), respectivamente. Aquí, ruido y frecuencia ofrecen información semejante sobre la imagen.



**Figura 12:** Imagen de (a) topografía ( $\Delta z = 3$  nm), (b) Kelvin ( $\Delta z = 129$  mV), (c) frecuencia ( $\Delta z = 70$  Hz) y (d) ruido ( $\Delta z = 40$  mV). La imagen de Kelvin muestra contraste dentro de la propia zona de SDS.

expuesto (figuras 13b y 13c). La técnica Kelvin, sensible a los cambios de carga, detectaría esta situación y la mostraría como un cambio de contraste en la imagen aún cuando se tratase de una zona cubierta por el mismo material. Esto explicaría cómo hemos podido obtener la imagen de Kelvin mostrada en la figura 12, donde las islas de SDS no tienen un contraste homogéneo detectando así, diferentes potenciales de superficie. Sin embargo, en las imágenes de frecuencia y ruido, no se detecta ningún cambio: sólo nos muestran el cambio del SDS al grafito. Este comportamiento ya se ha observado en otros sistemas [14].



**Figura 13:** (a) Capas de SDS con los extremos polares encerrando los extremos hidrófobos, (b) capas con extremos polares al descubierto y (c) semi-micelas.

## 5 Conclusiones

A partir de los experimentos realizados podemos concluir que,

- La señal de ruido contiene la información necesaria como para considerarla un nuevo canal de información. El ruido térmico no es suficiente para explicar la procedencia de esta señal, que nos permite obtener imágenes que podemos, incluso, correlacionar con la topografía (en el sentido de que podemos localizar las zonas químicamente diferentes).
- El ruido adicional depende de la química de la muestra, pero no tanto de la topografía. Podemos obtener imágenes con contraste si existen sustancias con propiedades químicas diferentes, pero dichas imágenes no ofrecen información sobre la topografía (por ejemplo, altura de escalones).
- Las imágenes de ruido requieren un día (o más) y para ello es necesario un microscopio que reúna las condiciones adecuadas de estabilidad mecánica y térmica.
- La señal de ruido aumenta cerca de la zona de contacto entre punta y muestra, justo en el rango donde también se produce la reducción de la amplitud de oscilación.
- La señal de ruido adicional condiciona la resolución en el modo de AM-SFM (modulación en amplitud, donde la amplitud es el canal a mantener constante en topografía). Tanto para las imágenes de topografía, como para medidas electrostáticas y magnéticas el límite teórico que se presupone para esta técnica viene determinado por el ruido térmico. Si existe una fuente de ruido adicional, como experimentalmente demostramos, los límites de detección de estas técnicas serán mayores (es decir, la técnica será peor).
- Por lo discutido antes, el modo de amplitud modulada y la existencia de ruido van unidos. Sin embargo, para FM-SFM (modulación en frecuencia), las medidas DSFM son mejores ya que hemos visto que es posible tener señal en frecuencia sin que exista todavía ruido (adicional al ruido térmico). Por tanto, la modulación en frecuencia estaría limitada sólo por el ruido térmico y no por el ruido adicional que vemos, y sería una técnica mucho más competitiva.
- Aunque no se ha demostrado de forma unívoca, proponemos que la formación de cuellos líquidos que se condensan de forma espontánea y caótica entre punta y muestra durante la oscilación (cuando la distancia entre punta y muestra es mínima) son la fuente del ruido adicional. Con el fin de demostrar esta hipótesis, proponemos estudios del ruido donde se controle la humedad.

## Bibliografía

- [1] Peter Fechner, Thomas Boudier, Stéphanie Mangenot, Szymon Jaroslowski, James N. Sturgis y Simon Scheuring, *Biophysical Journal*, Vol. **96**, 3822 - 3831 (2009).
- [2] J. Colchero, A. Storch, M. Luna, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Langmuir*, Vol. **14**, 2230-2234 (1998).
- [3] M. Luna, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Applied Surface Science*, Vol. **157**, 285-289 (2000).
- [4] Franz J. Giessibl, *Reviews of modern physics*, Vol. **75**, (2003).
- [5] Elisa Placios-Lidón, B. Pérez-García y Jaime Colchero, *Nanotechnology*, Vol. **20**, 085707, (2009).
- [6] Bruno Pignataro, Laura Sardone y Giovanni Marletta, *Nanotechnology*, **14**, 245-249 (2003).
- [7] U. Dürig, *New J. Phys.*, **2**, 5.1-5.12 (2000).
- [8] Dror Sarid, *Scanning Force Microscopy, with applications to electric, magnetic and atomic forces*, Oxford University Press, 1994.
- [9] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne y D. Rugar, *J. Appl. Phys.* **69** (2), 668-673 (1991).
- [10] U. Dürig, O. Züger y A. Stalder, *J. Appl. Phys.*, **72**, 1778-1798 (1992).
- [11] C.V. Heer, *Statistical mechanics, kinetic theory and stochastic processes*, Academic Press, 1972.
- [12] Laurent Nony, Adam S. Foster, Franck Bocquet y Christian Loppacher, *Phys. Rev. Letters*, **103**, 036802 (2009).
- [13] A. Gil, Jaime Colchero, J. Gómez-Herrero y A. M. Baró, *Nanotechnology*, Vol. **14**, 332-340, (2003).
- [14] B. Pérez-García, J. Abad, A. Urbina, J. Colchero y E. Palacios-Lidón, *Nanotechnology*, Vol. **19**, 065709, (2008).
- [15] I. Horcas et al. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [16] [Standford Research Systems, Manual del modelo SR830.](#)
- [17] M. Luna, J. Colchero, A. Gil, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Applied Surface Science*, Vol. **157**, 393-397 (2000).
- [18] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, Segunda edición, John Wiley and Sons, 1980.
- [19] Mats Almgren y Shanti Swarup, *J. Phys. Chem.* Vol. **86**, 4212 - 4216 (1982).
- [20] Elisa Placios-Lidón, C. Munuera, C. Ocal, J. Colchero, *Ultramicroscopy*, Vol. **110**, 789800, (2000).