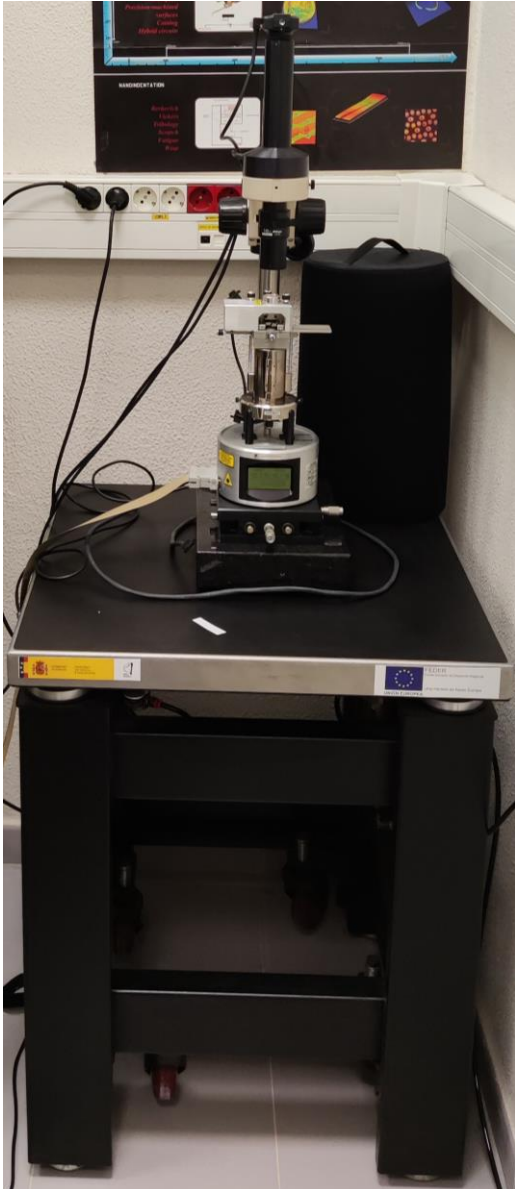


Modernización del Servicio de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) del IMEYMAT (*SPI de Técnicas Microscópicas*)

Manuel Domínguez de la Vega

Principales hitos

- ❖ **Financiación del Subprograma Estatal de Infraestructuras Científicas - Adquisición de Equipamiento Científico-Técnico**
- ❖ **Proyecto Ref. EQC2018-004704-P (Concedido 4/12/2018)**
 - Financiación: 510,170.00 € (617,305.70 € IVA INCLUIDO)**
 - Empresa adjudicataria: Azbil Telstar S.L.U. (Bruker)**
- ❖ **Actuaciones realizadas:**
 - Actualización del microscopio Bruker Multimode IIIa a Multimode 8-HR (Febrero 2021)**
 - Instalación de nuevo microscopio AFM Bruker Dimension ICON (Marzo 2021)**



Tipo: "Sample Scanning"

Modos de trabajo:

Modos topográficos

- Contacto
- Tapping
- PeakForce Tapping+HR+ScanAsyst*

Modos Mecánicos

- Lateral Force Microscopy (LFM)
- Torsional Resonance (TRFM)
- Force Spectroscopy
- Force Volume
- PeakForce QNM*

Modos Eléctricos

- Electric Force Microscopy (EFM)
- Conductive AFM (CAFM)
- Surface Potential/Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)*

Modos Magnéticos

- Magnetic Force Microscopy (MFM)

*Modos de trabajo nuevos

Tamaño de muestra máx.: diámetro 15 mm, grosor 7 mm
Escáneres: 100x100 y 12,5x12,5 μm (X-Y); 3-5 μm (Z)

Modos Electroquímicos

- Scanning ElectroChemical Microscopy (SECM)*
- EC-AFM
- EC-STM

Modos Térmicos

- Nano-TA
- Scanning Thermal Microscopy (SThM)

Otros modos

- Piezoresponse Force Microscopy (PFM)*
- Scanning Tunnel Microscopy (STM)
- PeakForce SThM*
- PeakForce CAFM*
- PeakForce KPFM*
- PeakForce KPFM-HV*
- Medidas con celda de líquidos
- Medidas a Tª variable (R.T.-250°C)

Nuevo Software Nanoscope 9.7



Tipo: “Tip Scanning”

Modos de trabajo:

Modos topográficos

- Contacto
- Tapping
- PeakForce Tapping + ScanAsyst

Modos Mecánicos

- Lateral Force Microscopy (LFM)
- Torsional Resonance (TRFM)
- Force Spectroscopy
- Force Volume
- PeakForce QNM

Modos Magnéticos

- Magnetic Force Microscopy (MFM)
- MFM + campo magnético externo*
(0,8 T máximo en el plano)

Modos Eléctricos

- Electric Force Microscopy (EFM)
- Conductive AFM (CAFM)

*Modos de trabajo nuevos

Tamaño de muestra máx.: 210x210 mm, grosor 15 (40) mm
Posicionamiento Automatizado - Escáner: 100x100 μm (X-Y); 15 μm (Z)

Modos Eléctricos (cont.)

- Surface Potential/Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)
- Scanning Microwave Impedance Microscopy (sMIM)*

Modos Térmicos

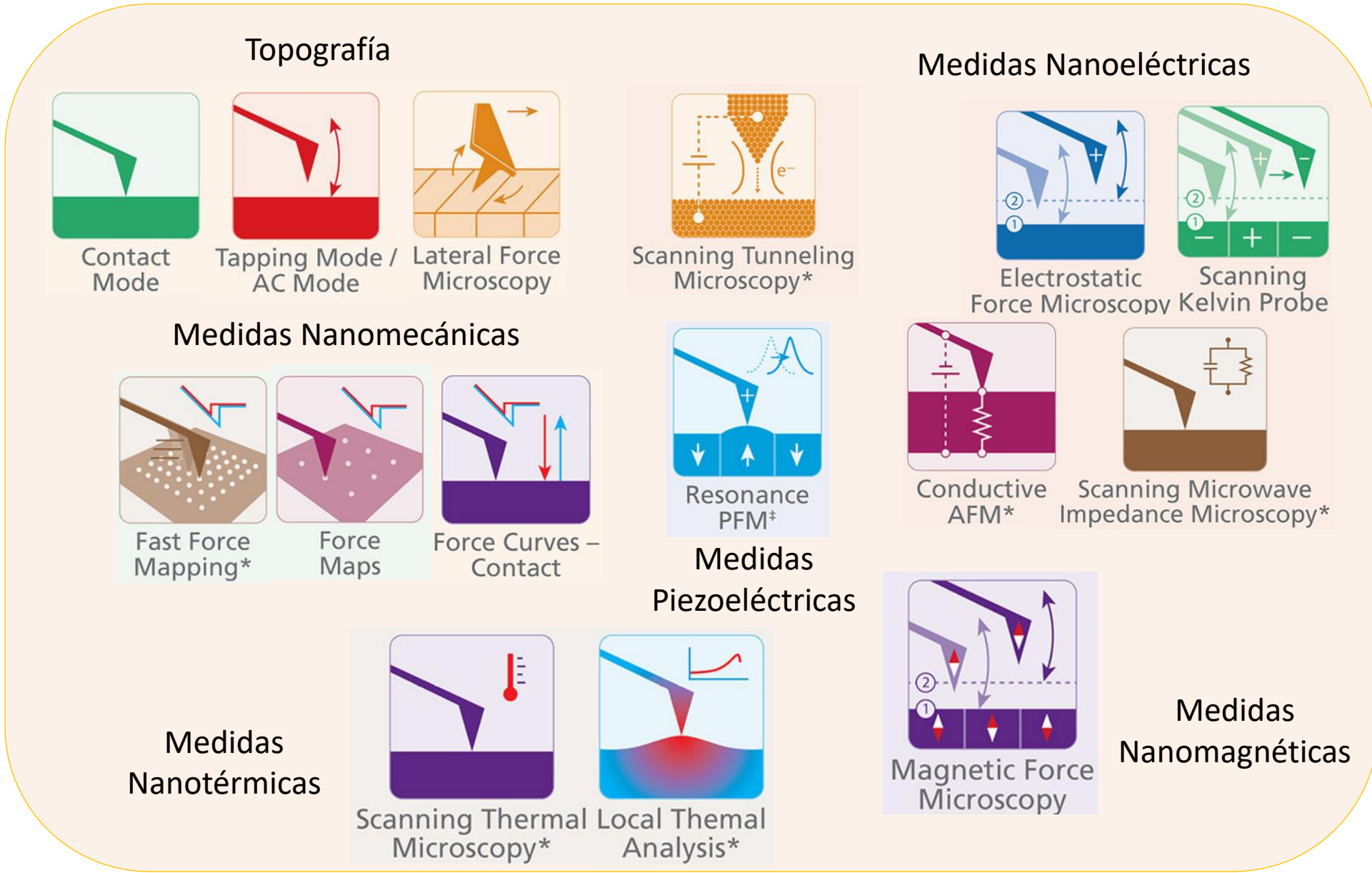
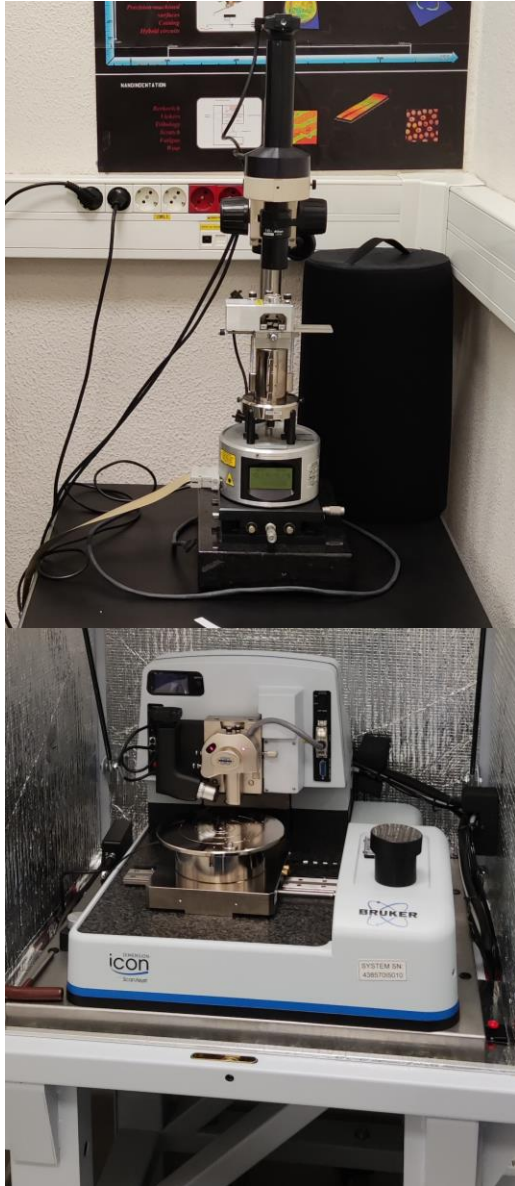
- Nano-TA
- Scanning Thermal Microscopy (SThM)

Otros modos

- Piezoresponse Force Microscopy (PFM)
- Modo DarkLift*
- PeakForce SThM*
- PeakForce sMIM*
- DataCube MFM*
- DataCube sMIM*

Software Nanoscope 9.7

Platina para posicionamiento automatizado
(experimentos automáticos desatendidos)



El **Modo Contacto** es la técnica básica del AFM. En este modo, la punta de la sonda está en contacto físico constante con la superficie de la muestra. Mientras la sonda realiza el barrido de la superficie, la topografía de la muestra induce una variación de la deflexión vertical de la micropalanca. Un bucle de realimentación mantiene esta deflexión en un determinado valor de fuerza de carga, usando la respuesta de la realimentación para generar la imagen topográfica de la superficie de la muestra.

El modo contacto se utiliza ampliamente en la caracterización de materiales, aplicaciones biológicas y caracterización superficial en general, puesto que es la base de otras técnicas SPM que requieren de contacto directo entre la punta y la muestra. Su mayor inconveniente es el desgaste que supone para la punta y para la muestra.

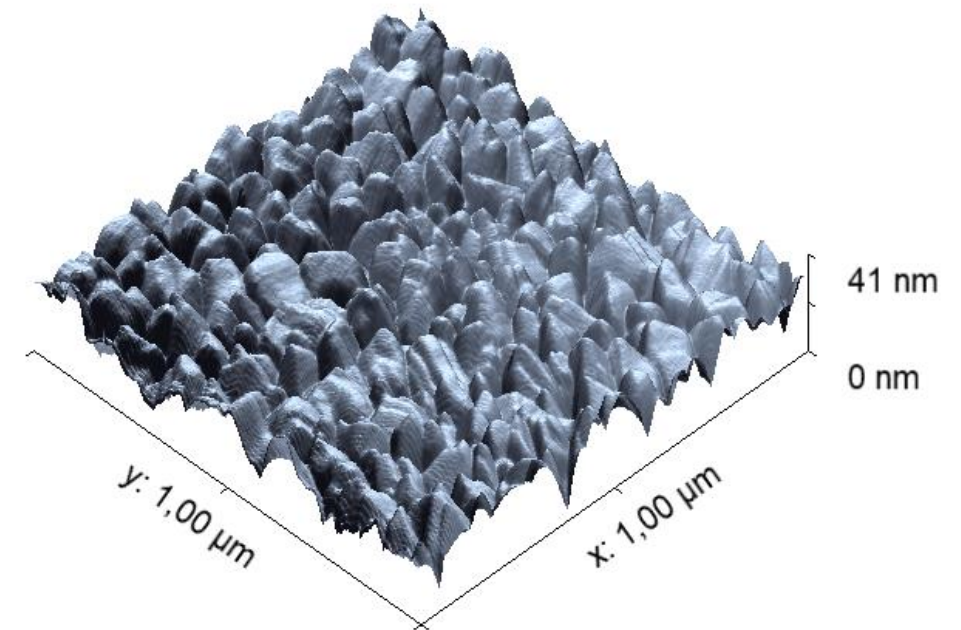
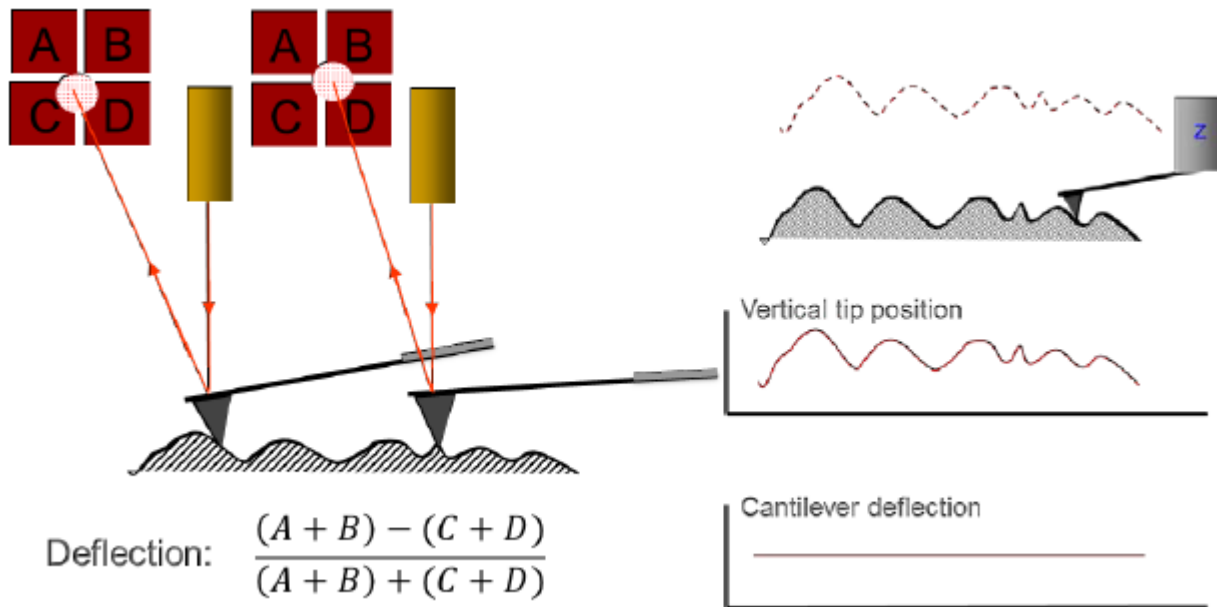
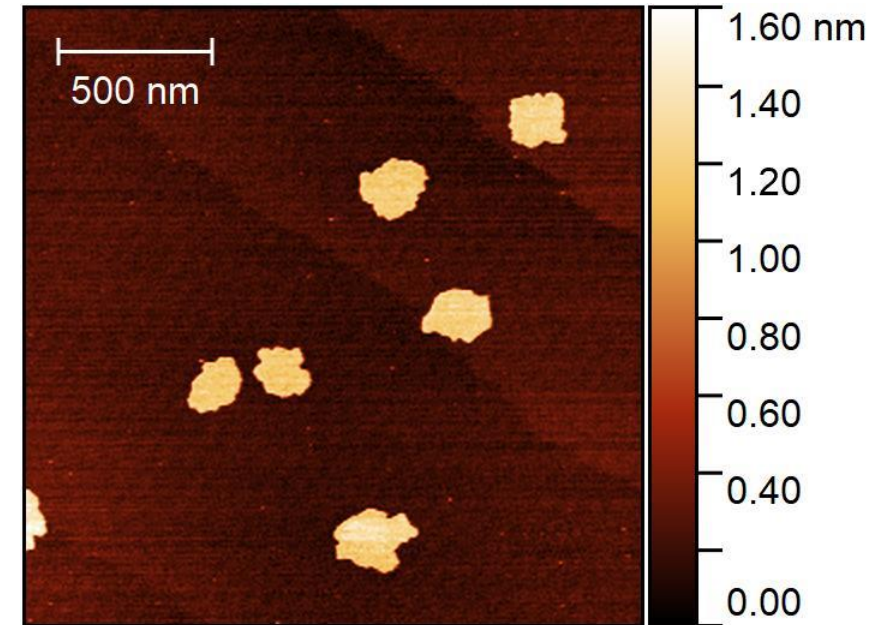
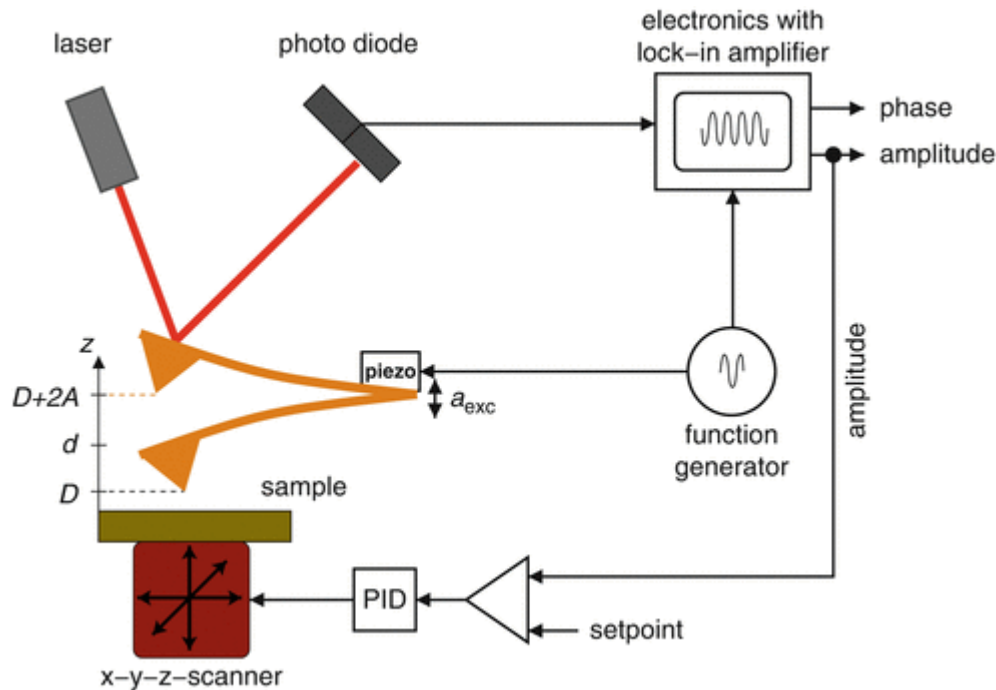


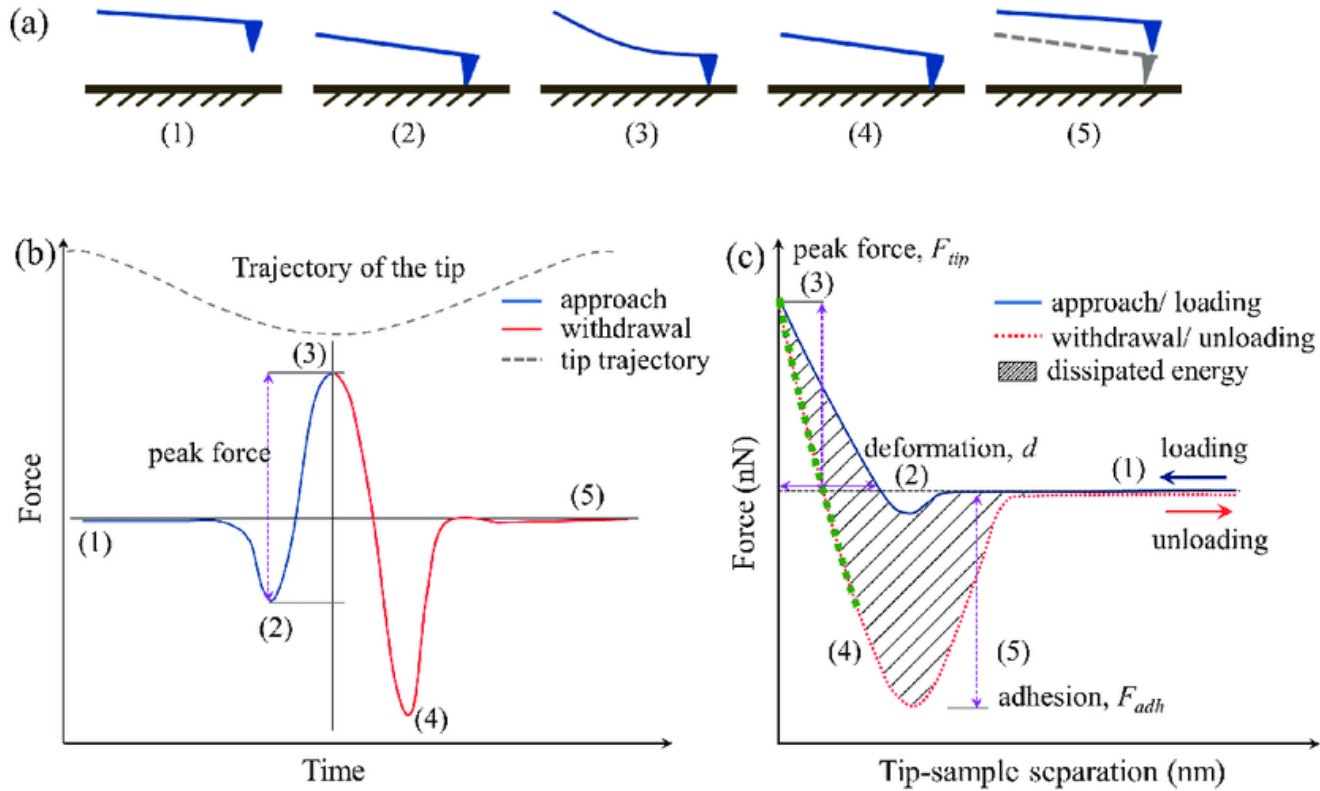
Lámina delgada de TiO_2 obtenida mediante deposición por inmersión, tratada a 800°C
(10.1016/j.apsusc.2018.01.058)

El desarrollo del **modo *Tapping*** permitió que los investigadores pudieran obtener imágenes de muestras demasiado frágiles para soportar las fuerzas laterales inherentes al modo contacto, así como utilizar velocidades de barrido mucho mayores que las que se podían obtener en modo *sin contacto*. El modo *Tapping* es una técnica patentada por Bruker que permite obtener mapas topográficos tocando levemente la superficie de la muestra con una sonda oscilante. La amplitud de oscilación de la micropalanca varía en función de la topografía de la superficie de la muestra, de forma que su imagen topográfica se obtiene monitorizando estas variaciones y cerrando el bucle de realimentación en z para minimizarlas.

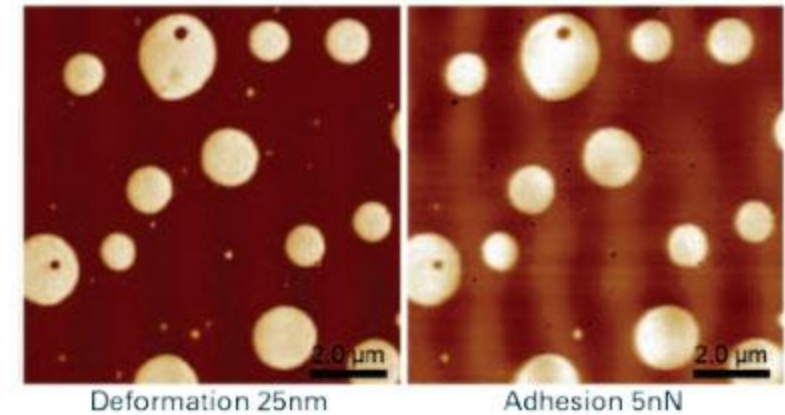
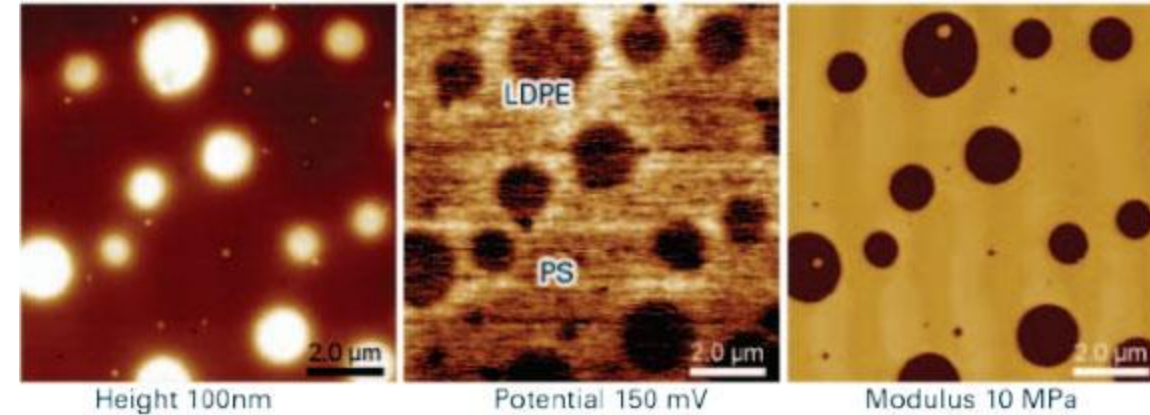
Además de su utilización en topografía, el modo *Tapping* es la base de otros modos avanzados, como la Microscopía de Fuerza Eléctrica (EFM) y la Microscopía de Fuerza Magnética (MFM).



Nanopartículas de Grafeno depositadas sobre mica
(10.1007/s11051-015-3024-3)



El modo **PeakForce Tapping** es un modo de trabajo exclusivo de Bruker que proporciona imágenes de alta resolución a la vez que extiende las capacidades de medida de los microscopios AFM para obtener mapas de distintas propiedades a escala nanométrica.



En el modo **PeakForce Tapping**, la sonda toca periódicamente la superficie de la muestra, con una frecuencia de hasta 8 kHz en el modo HR, y la fuerza de interacción (pN) se mide a partir de la deflexión de la micropalanca. La combinación con el modo **QNM (Quantitative Nanomechanical Mapping)** permite obtener mapas de propiedades nanomecánicas: **módulo de Young, adhesión, disipación y deformación**, mientras se obtiene la imagen topográfica con resolución atómica.

Las medidas de las curvas fuerza-distancia, que son la base del AFM, permiten el estudio de las fuerzas atractivas y repulsivas que actúan sobre una sonda mientras se acerca y se aleja de la superficie de la muestra. Se pueden obtener datos adicionales si se funcionaliza la punta de la sonda con moléculas (orgánicas, por ejemplo). Estas medidas sirven para caracterizar a escala nanométrica la respuesta adhesiva y elástica de las superficies, las fuerzas de enlace, realizar estudios de coloides así como de sensores químicos.

Las curvas fuerza-distancia constituyen la base de otros modos de trabajo como el mapeo volumétrico de fuerza (**Force Volume Mapping**), espectroscopía de fuerzas (**Force Spectroscopy**) o las medidas cuantitativas nanomecánicas (QNM). Ambas técnicas son de uso intensivo en la caracterización de polímeros y en investigaciones biomecánicas. El modo **FastForce Volume (FFV)** de Bruker extiende las capacidades de la técnica tradicional usando velocidades de rampa de más de 100 Hz mientras se mantiene las fuerzas en el rango de los pN. Esto acelera la obtención de imágenes hasta 10 veces, reduciendo el gap con las frecuencias usadas en PeakForce Tapping.

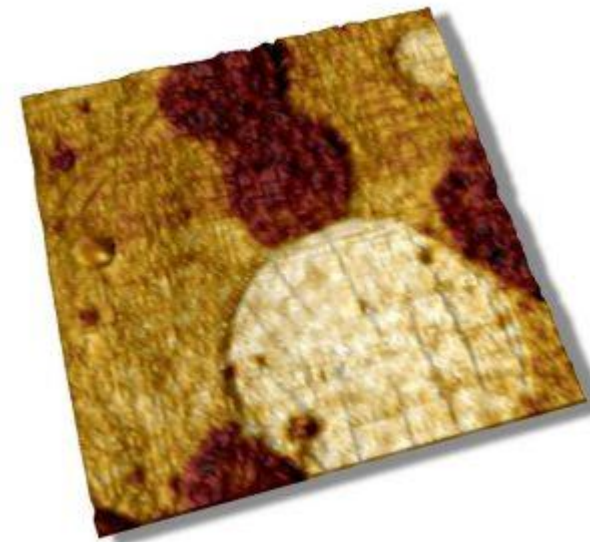
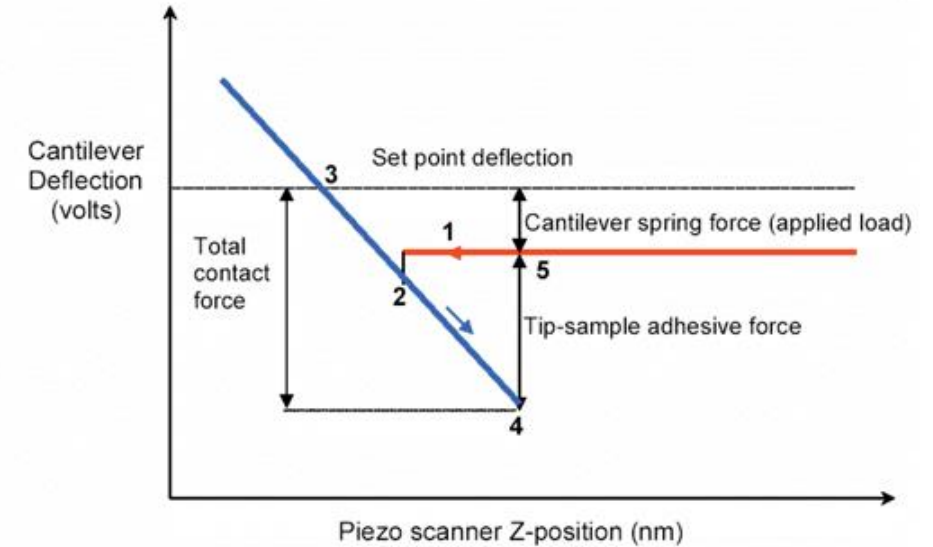
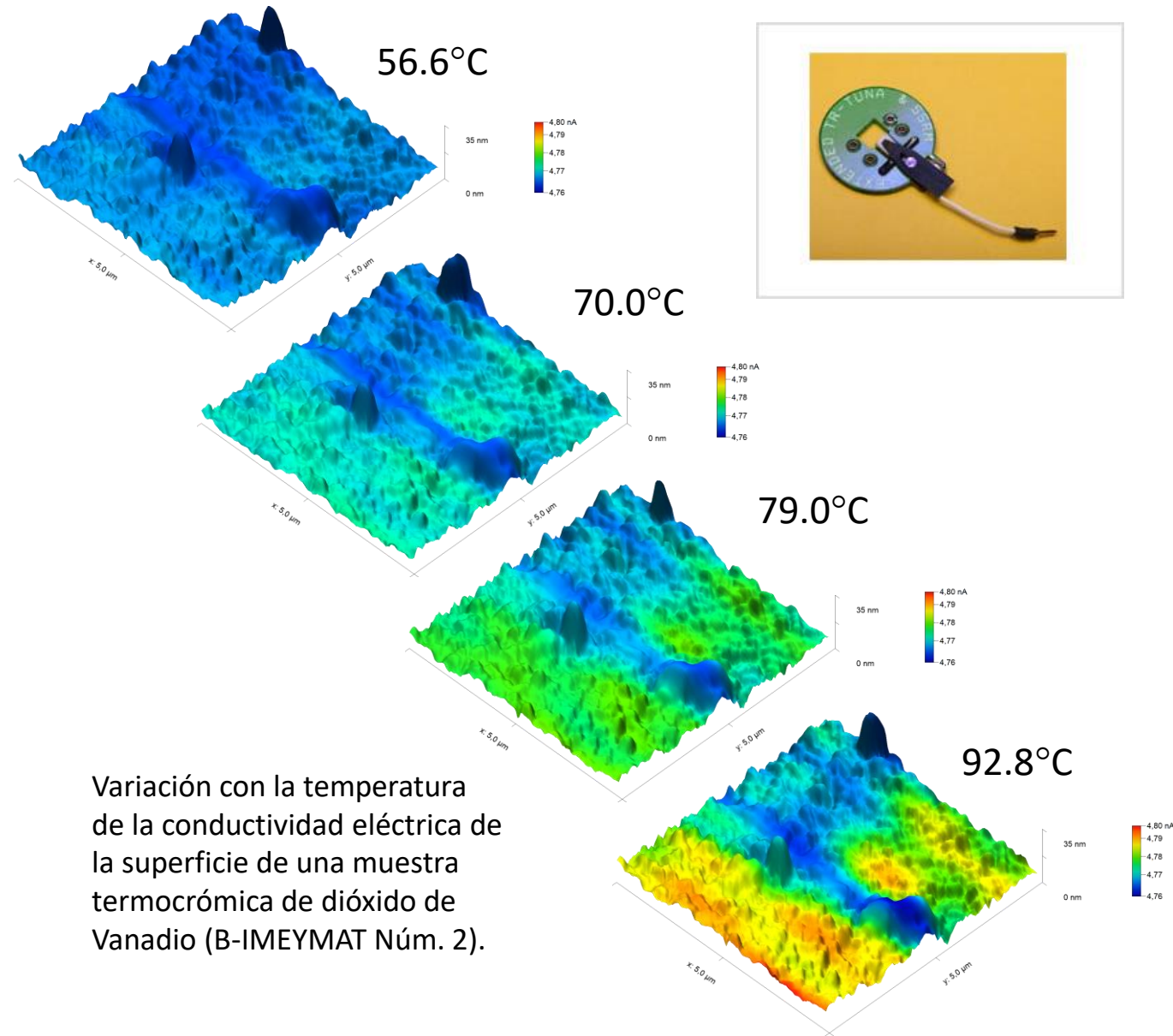


Imagen de FFV de una mezcla ternaria de polímeros (PS, PP, PE) obtenida con una velocidad de rampa de 122 Hz. Las áreas brillantes son de PS (módulo ≈ 2.9 GPa), las oscuras de PE (módulo ≈ 1.8 GPa) y la matriz de PP (módulo ≈ 1.9 GPa).

El mapeo simultáneo de la corriente y la topografía en el **modo C-AFM** permite un amplio rango de estudios, incluyendo la caracterización de defectos eléctricos y la investigación de polímeros conductores, semiconductores, nanotubos e incluso ciertos materiales orgánicos (semi)conductores.

El modo C-AFM es un modo de imagen secundario derivado del modo Contacto que permite caracterizar la variación de la conductividad en materiales de media a baja conductividad. Se utiliza para medir y mapear corrientes desde 2 pA hasta 1 μ A mientras se obtiene simultáneamente la información topográfica de la superficie de la muestra. En este modo, se pueden obtener curvas I-V en cada pixel (**I-V Spectroscopy**).

La combinación con el escáner para medidas a temperatura variable (de temperatura ambiente hasta 250°C) permite extender aún más los estudios nanoeléctricos.



El mapeo de la resistencia eléctrica en el **modo SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy)** permite llevar a cabo la correlación entre la densidad de portadores 2D y la propia topografía de la muestra. El modo SSRM trabaja en modo, en conjunción con un amplificador de amplio rango que permite medir la dispersión de la resistencia eléctrica de la superficie.

En el AFM Dimension Icon, tanto esta técnica como la de C-AFM, junto con el **modo DataCube** introduce toda una nueva aproximación a la caracterización nanoeléctrica, creando un cubo de datos eléctricos que, además, se puede correlacionar con el cubo de datos nanomecánicos que se adquiere simultáneamente. Esta aproximación tiene la ventaja de evitar el modo contacto, extendiendo las medidas eléctricas a muestras blandas y frágiles, así como aumentando la vida útil de las puntas. El modo DataCube se puede combinar con otros modos de trabajo: PFM, MFM, sMIM, etc.

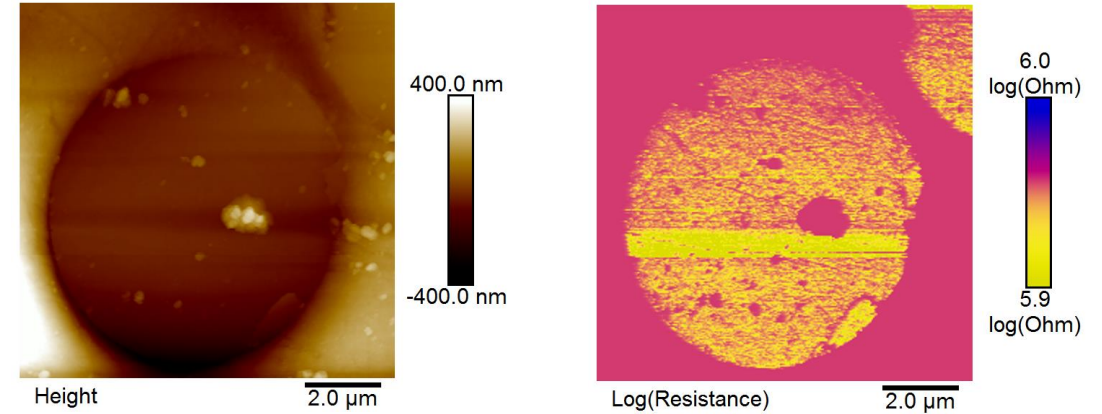
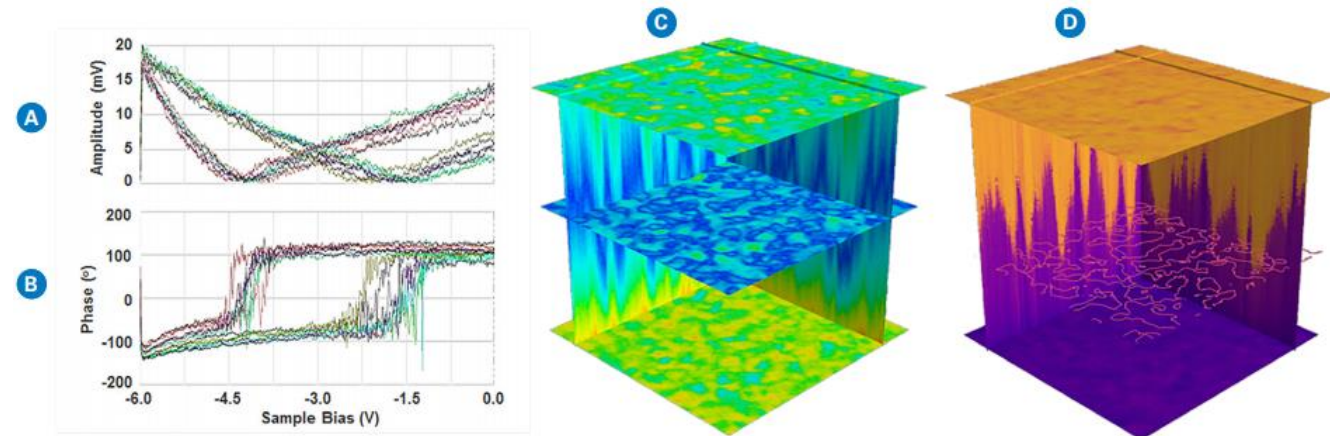


Imagen topográfica (izquierda) e imagen de SSRM (derecha) de una muestra de fibras de carbono recubiertas de diamante dopado, embebidas en resina epoxi (J. Millán).



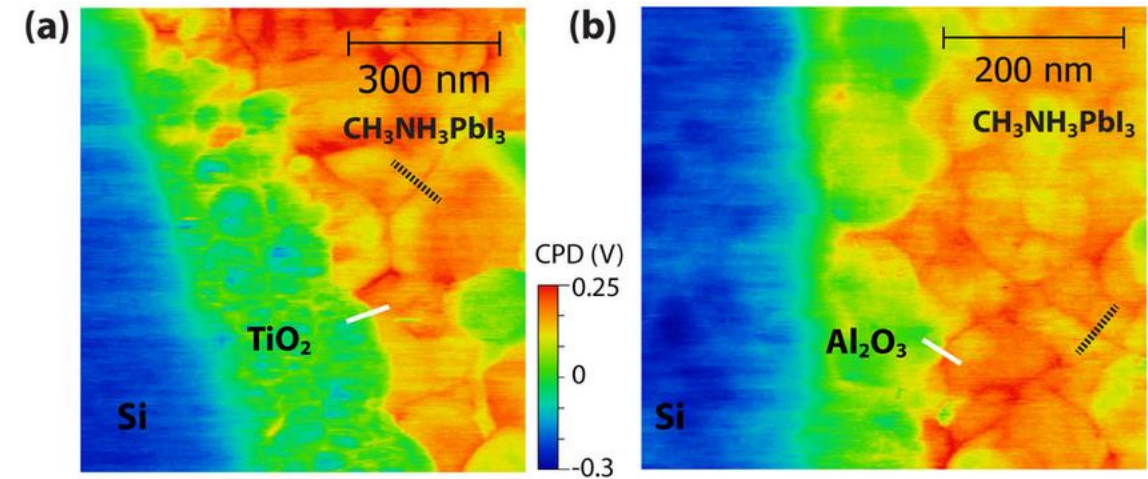
Estudio DCUBE-PFM de una lámina piezoeléctrica de BiFeO₃. (a) Espectro de dos dominios. (b) Espectro de Fase correspondiente. (c) y (d) son cubos de datos de la amplitud y la fase, respectivamente. La superficie de barrido es de 1x1 μm.

Resulta de gran interés analizar el potencial de superficie de nanoestructuras, puesto que esta propiedad afecta fuertemente a los fenómenos químicos y físicos a nivel local, desde estudios de corrosión en aleaciones hasta efectos fotovoltaicos en células solares y fotocatalizadores.

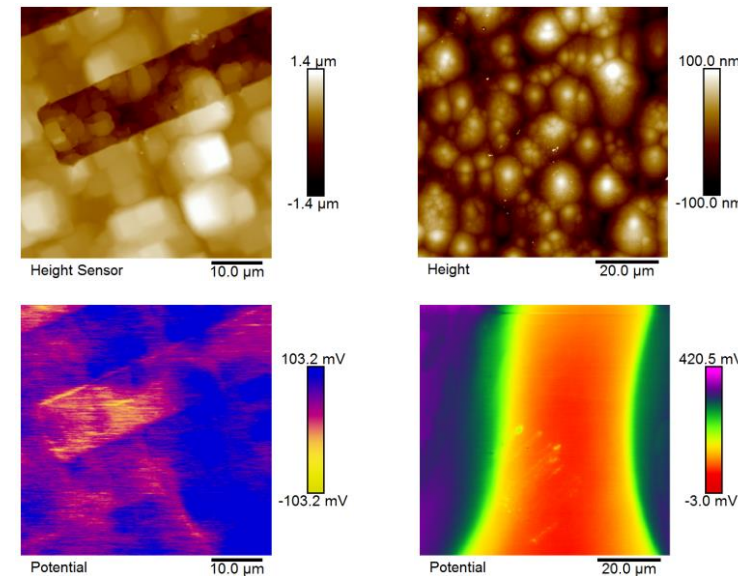
La **Microscopía de Fuerza con Sonda Kelvin** (KPFM), también denominada **Microscopía de Potencial de Superficie** (SPoM) permite obtener mapas simultáneos de alta resolución del potencial de superficie y de la topografía en una amplia variedad de muestras.

Existen dos modos básicos de funcionamiento del modo KPFM basados en el modo *Tapping*:

- AM-KPFM, en el que el mapa de potencial de superficie se obtiene a partir de la variación de la amplitud de oscilación de una sonda conductora.
- FM-KPFM, en la que la magnitud utilizada en la realimentación es la variación de la frecuencia de oscilación.
- Además, la combinación de estos modos con PeakForce Tapping permite aumentar la precisión y resolución de estas medidas, así como combinarlas con los modos nanomecánicos.



Imágenes KPFM de la sección transversal de celdas solares basadas en perovskitas (10.1038/srep08704).

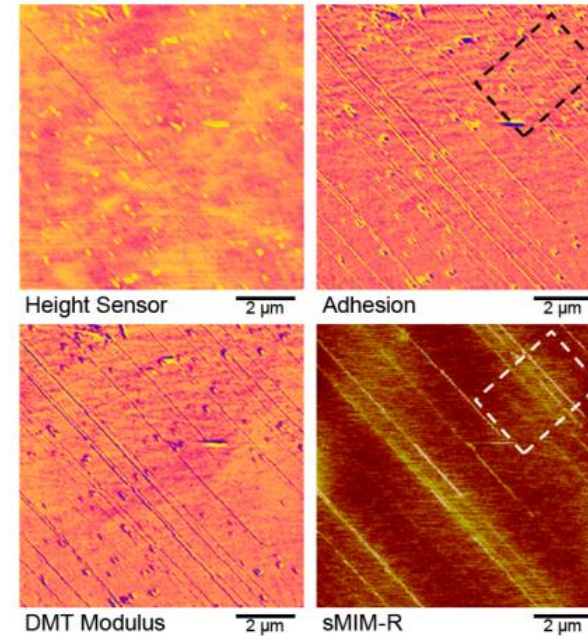


Imágenes topográficas (arriba) y de KPFM (abajo) de muestras basadas en diamante dopado (B. Soto y G. Alba).

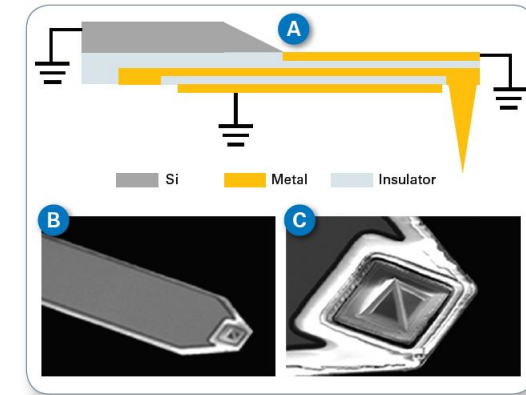
La **Microscopía de Barrido de Impedancia de Microondas (sMIM)** es una **técnica AFM pionera** de la que no existe otro equipo similar en España y sólo unos pocos en Europa. Esta técnica permite caracterizar eléctricamente los materiales y dispositivos **sin la necesidad de hacer contacto eléctrico entre la muestra y el sustrato**. Funciona reflejando la señal de microondas emitida por la zona en la interfaz punta-muestra, que permite revelar las propiedades electrodinámicas de la superficie de la muestra y de regiones por debajo de ella, gracias a la penetración de la señal en el campo cercano.

Mediante la **polarización AC** de la muestra estudiada, sMIM también proporciona **perfiles de portadores (curvas dC/dV)** con capacidades similares a las que permite la técnica tradicional de microscopía de barrido de capacitancia (SCM). De la misma manera, sMIM puede ofrecer **mapeos de propiedades resistivas no lineales (curvas dR/dV)**. Todo ello permite estudiar superficies de composición compleja o dispositivos en un amplio rango dinámico: dominios metálicos, semiconductores y aislantes.

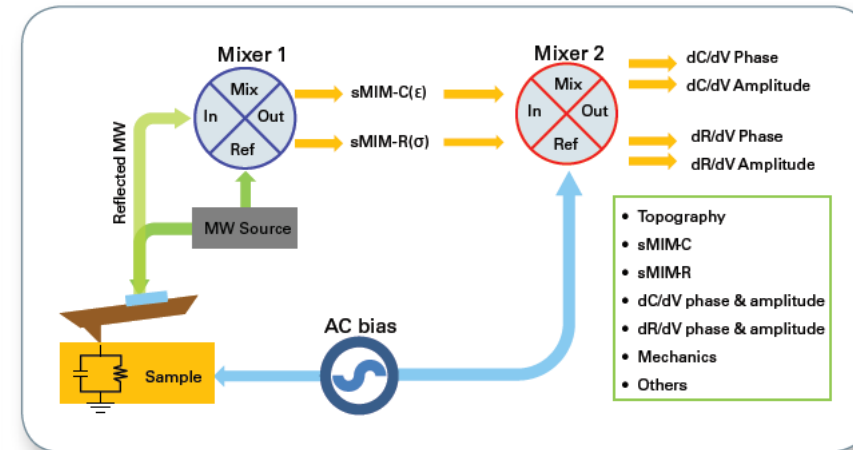
Al ser un método de campo cercano, la resolución sólo está limitada por el radio de la punta de la sonda, y puede alcanzar resoluciones laterales menores de 30 nm en el mapeo eléctrico, haciéndola superior a otros modos eléctricos de AFM.



Nanotubos de Carbono (NTC) alineados en el plano en una matriz aislante.

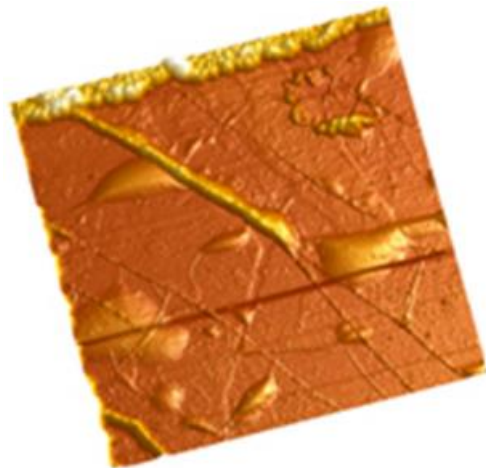


Sonda de sMIM.



Esquema de medida sMIM + polarización AC.

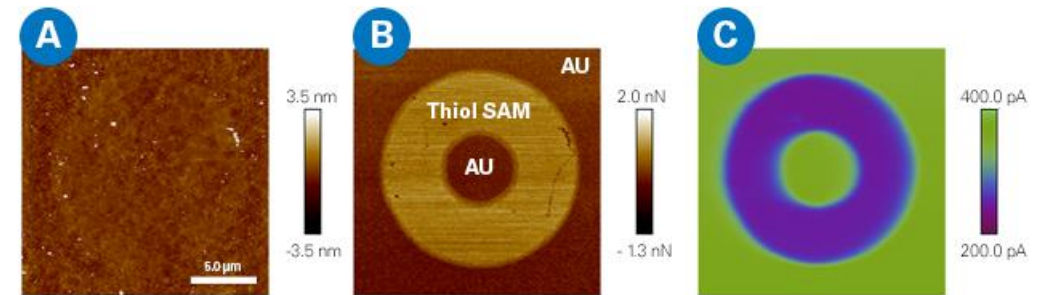
Las investigaciones en energías renovables demandan la caracterización a escala nanométrica de dispositivos de almacenamiento como las baterías de Li, cuya capacidad depende fuertemente de su nanoestructura. Los modos electroquímicos (**EC-AFM** y **EC-STM**) proporcionan una solución compatible con una amplia variedad de disolventes. El uso de materiales inertes como el teflón y el Kel-F en la fabricación de las celdas electroquímicas permiten estudios a largo plazo in situ de electrodos bajo control electroquímica y con disolventes volátiles. De hecho, el paquete EC-AFM fue diseñado especialmente para la investigación en baterías de Li.



Apariencia de ampollas y bordes de escalón hinchados bajo la capa de la interfaz de un electrolito sólido (SEI) sobre grafito.

La combinación **PeakForce SECM** permite, por primera vez, la medida de la actividad electroquímica por debajo de 100 nm de resolución. Esto abre la puerta a novedosas aplicaciones que abarcan desde la catálisis y la corrosión a la investigación en paneles solares y baterías. Para ello, se combina el control de la fuerza en el rango de los pN del PeakForce Tapping con una sonda electroquímica exclusiva de Bruker.

Así se puede obtener simultáneamente el mapa electroquímico, eléctrico, y mecánico en líquidos con una resolución espacial mejor de 100 nm.

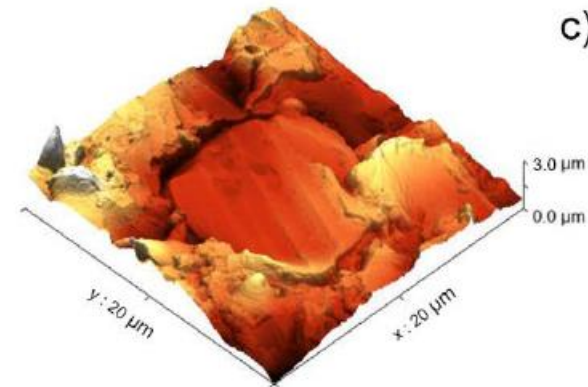
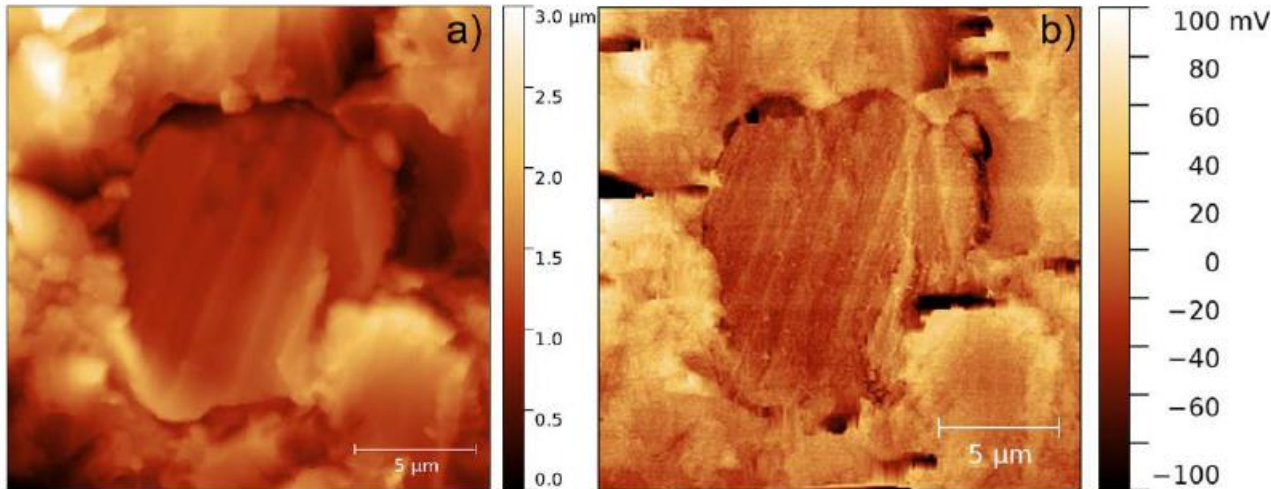


Imágenes PeakForce SECM de micro-contactos impresos de monocapas autoensambladas (SAM) de CH_3 -tiol sobre un sustrato de Au. (A) Topografía, (B) Imagen PeakForce QNM de adhesión y (C) Actividad electroquímica a una distancia de 40 nm de la muestra (10.1088/1361-6528/aa5839).

Los métodos térmicos, tales como la calorimetría diferencial de barrido (SCM), el análisis termomecánico (TMA) y el análisis mecánico dinámico (DMA) son técnicas bien establecidas para caracterizar las temperaturas de transición de los materiales. Sin embargo, una seria limitación de estos métodos térmicos convencionales radica en que sólo producen una respuesta promediada del comportamiento térmico de la muestra, no pudiendo proporcionar información de defectos localizados ni de las propiedades térmicas de recubrimientos o películas de pocas micras de espesor.

La **Microscopía de Barrido Térmico (Scanning Thermal Microscopy, SThM)** permite caracterizar térmicamente con alta resolución la superficie de las muestras usando como base cualquier microscopio de barrido con sonda. Su combinación con los modos topográficos y mecánicos amplía aún más las capacidades de la técnica.

Por otro lado, el módulo de **Análisis Nano-Térmico (Nano Thermal Analysis, Nano-TA)** proporciona la herramienta apropiada para estudiar temperaturas de transición en superficies de materiales poliméricos y amorfos o de cualquier propiedad dependiente de la temperatura a nivel nanométrico.



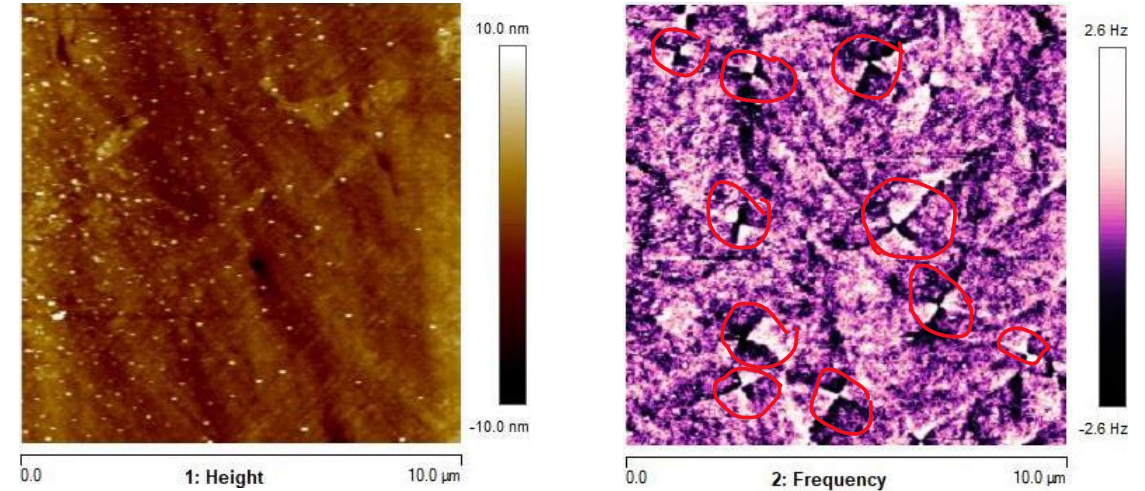
Imágenes AFM de una muestra con micropartículas de Al dispersadas en una matriz de resina acrílica. a) Imagen topográfica. b) Imagen térmica (SThM). c) Imagen 3D (10.3390/polym12081642).

El estudio de las fuerzas magnéticas a escala nanométrica es objeto de gran interés para la caracterización de materiales de grabación magnética, superconductores, y nanopartículas magnéticas, entre otros.

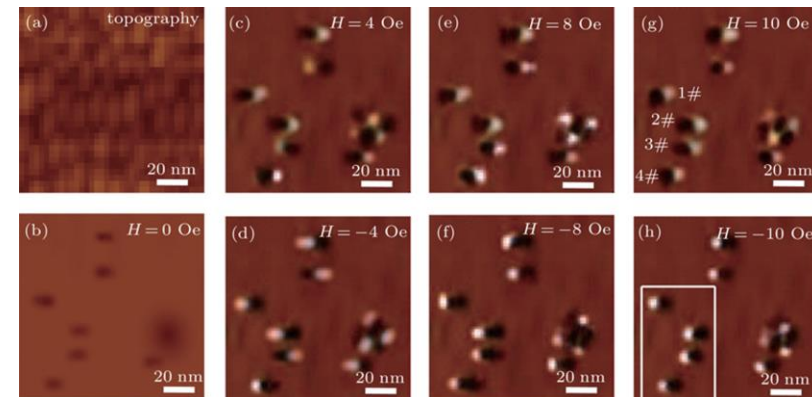
La **Microscopía de Fuerza Magnética (MFM)** es una técnica secundaria, derivada del modo *Tapping*, que permite obtener mapas del gradiente de fuerza magnética a cierta distancia de la superficie de la muestra, mientras se obtienen sus datos topográficos.

La MFM se apoya en una técnica de doble barrido, que combina el *modo elevado (LiftMode)* y el *modo intercalado (InterLeave)*. El sistema alterna líneas de barrido en la superficie de la muestra con otras realizadas a una cierta altura de la misma, para separar las medidas topográfica de las de fuerza magnética.

La MFM permite obtener tanto imágenes de estructuras de dominios magnéticos de origen natural como de aquellos deliberadamente grabados. La adición de un electroimán al microscopio AFM Bruker ICON ($B_{\max} = 0,8 \text{ T}$) permitirá además estudiar la evolución con el campo aplicado de las estructuras de dominios.



Imágenes AFM de una lámina delgada formada por multicapas de Co separadas por SiO_2 ($5 \times [1.5 \text{ nm Co}/5 \text{ nm SiO}_2]$). Izquierda: topografía de la superficie; derecha: imagen MFM que muestra la estructura de dominios magnéticos. Las estructuras magnéticas señaladas en esta figura corresponden a la presencia de antivórtices (H. Bakkali, no publicado).



(a) Topografía
(b-h) Imágenes MFM obtenidas a los campos magnéticos indicados, de nanopartículas de Fe_3O_4 . (Z.-H. Li et al, CPB 2019, 28, 077504)

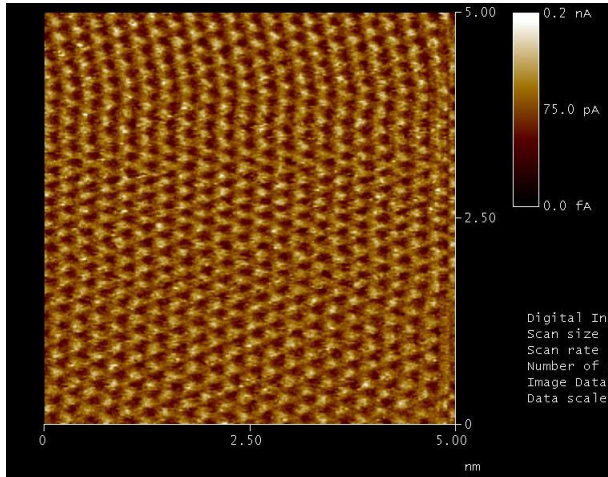


Imagen **STM (Scanning Tunneling Microscopy)** de una muestra de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)

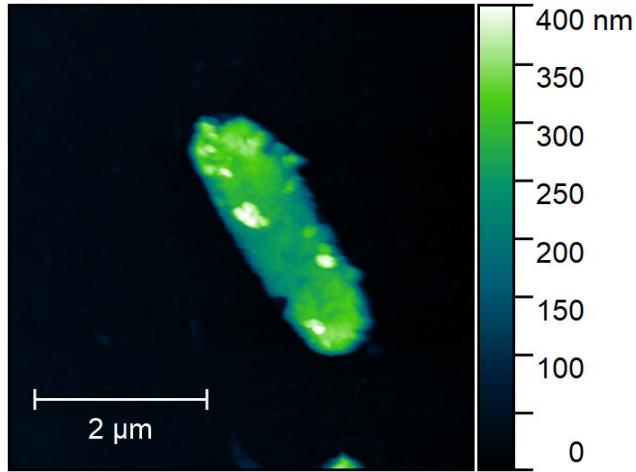
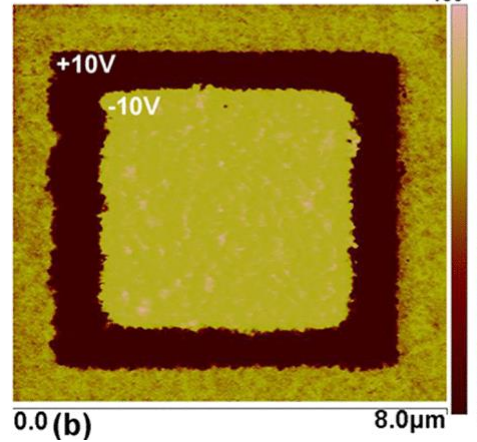
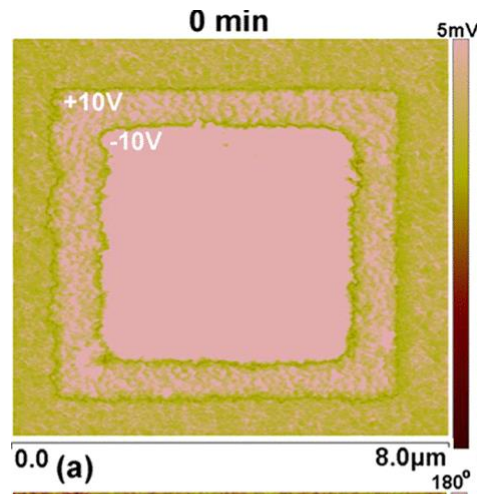
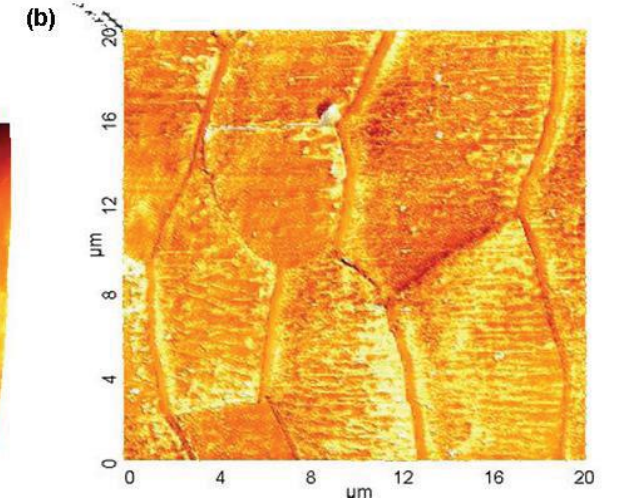
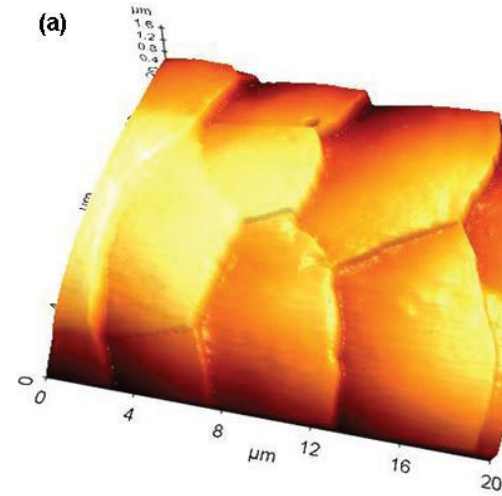


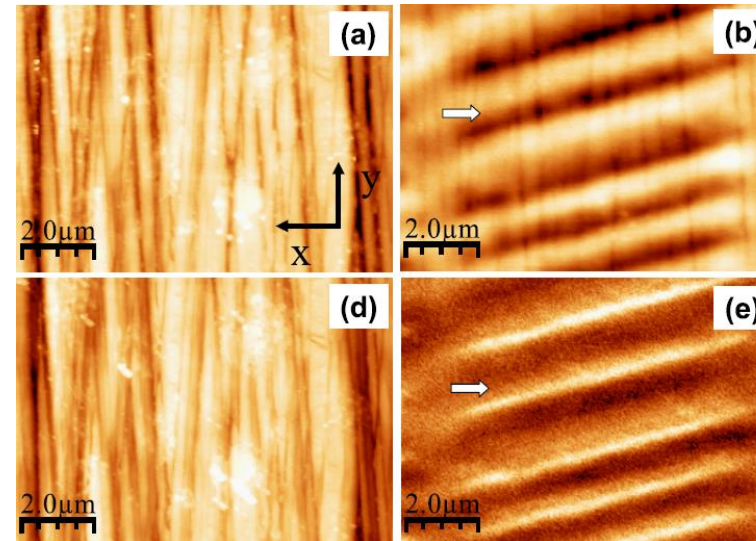
Imagen **TM-AFM** de una célula de *Escherichia Coli* obtenida en la celda de líquido.



Imágenes de **Microscopía de Fuerza Piezoeléctrica (PFM)**, (a) amplitud y (b) fase. Muestra: estructura de P(VDF/TrFE)/Al (10.1063/1.4931998).



(a) Topografía y (b) imagen de **Microscopía de Fuerza Lateral (LFM)** de un cabello humano.



Comparación entre los modos **TM-MFM (b)** y **MFM de Resonancia de Torsión (TR-MFM) (e)** de la superficie de un disco duro. Las imágenes (a) y (d) corresponden a la topografía del disco.

Usuarios expertos:

- M. Domínguez (responsable científico): 17 años de experiencia
- H. Bakkali (ex – técnico PTA): 12 años de experiencia

Capacidad formativa:

- Asignaturas en el Máster de Nanociencia y Tecnología de Materiales (Microscopía de Materiales y Nanoscopía de Materiales)
- Cursos de Formación para estudiantes de Doctorado (Programa de Doctorado Nanociencia y Tecnología de Materiales)
- Junio/2019 – Curso de AFM en la Universidad Abdelmalek Essaadi, Tánger (Programa Erasmus+)
- Novedad: Curso de Entrenamiento para nuevos usuarios

Eventos futuros:

- Reunión de usuarios europeos de AFM Bruker (Puerto Real, marzo 2022)

Tarifa A			Tarifa B			Tarifa C		
Estándar	Usuario frecuente >15h/mes	Usuario autónomo (sin técnico)	Estándar	Usuario frecuente >15h/mes	Usuario autónomo (sin técnico)	Estándar	Usuario frecuente >15h/mes	Usuario autónomo (sin técnico)
20€/h	10€/h	5€/h	30€/h	15€/h	7,50€/h	40€/h	20€/h	10€/h
Elaboración de informes								
170 €/muestra								

(1) Se considerará usuario frecuente aquel que utilice el servicio al menos 15 horas al mes.

(2) Se considerará usuario autónomo a aquel que haya completado con éxito el curso de entrenamiento ofertado por el SPI AFM/STM. Este curso de entrenamiento tiene un coste de 100 €.

*Las tarifas excluyen el precio de las puntas de AFM. El usuario podrá aportar sus propias puntas, siempre que sean compatibles con el microscopio y la técnica o modo de trabajo requerido. Alternativamente, las puntas necesarias para la realización de los experimentos podrán ser adquiridas en el propio SPI (sujeta a disponibilidad). En este caso, las puntas quedarían en posesión del usuario, previo pago de su coste. Como orientación, se indican a continuación algunos precios de puntas ofertados por el fabricante del microscopio (Bruker) para distintos modos de trabajo:

Modos de trabajo	Tipo de punta (referencia Bruker)	Precio por unidad
Topografía - Contacto (AFM)	DNP-10	25€
Topografía - Contacto intermitente o tapping (T-AFM)	TESP-V2	36€
Magnético (MFM)	MESP-V2	64€
Conductivo (C-AFM)	SCM-PIC-V2	46€

Para otros tipos de puntas de prestaciones mejoradas o para otros modos de trabajo avanzados, se deben consultar los precios de adquisición de las sondas previamente al técnico o al responsable científico del servicio periférico.

Contacto: Prof. Dr. Manuel Domínguez (Ext. 6324, 6941); correo-e: afm.imeymat@uca.es

CAU: <https://cau-imeymat.uca.es/cau/grupoServicios.do?id=o05>