

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de publicación internacional
WO 2020/178468 A1

(43) Fecha de publicación internacional
10 de septiembre de 2020 (10.09.2020) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación internacional de patentes:
G01Q 30/04 (2010.01) *G01Q 60/34* (2010.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2020/070154

(22) Fecha de presentación internacional:
03 de marzo de 2020 (03.03.2020)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201930196 04 de marzo de 2019 (04.03.2019) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano 117, 28006 Madrid (ES).

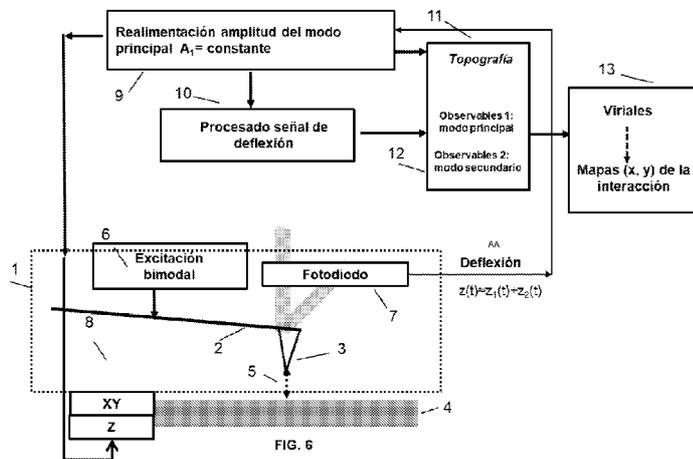
(72) Inventores: **GARCÍA GARCÍA, Ricardo**; Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **ÁLVAREZ AMO, Carlos**; Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **GARCÍA GISBERT, Víctor**; Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **DE DIOS SERRANÍA, Gustavo A.**; Tribalyte Ideas, Gta. Quevedo 8, 6º2, 28015 Madrid (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,

(54) Title: BIMODAL METHOD AND SYSTEM FOR QUANTIFYING LONG-RANGE INTERACTIONS AND PROPERTIES IN FORCE MICROSCOPY

(54) Título: MÉTODO Y SISTEMA BIMODAL PARA CUANTIFICAR INTERACCIONES Y PROPIEDADES DE LARGO ALCANCE EN MICROSCOPIA DE FUERZAS



- 6 Excitation bimodale
- 7 Photodiode
- 9 Réalimentation en amplitude du mode principal A1=constante
- 10 Traitement du signal de déflexion
- AA Déflexion
- 11 Topographie
- 12 Éléments observables 1: mode principal.
Éléments observables 2: mode secondaire
- 13 Viriels ---cartes (x, y) de l'interaction

(57) Abstract: The present invention relates to a bimodal method for quantifying long-range interactions and properties in force microscopy, which is based on the simultaneous amplitude modulation and excitement of at least two vibration modes of a microlever of a microscope, which uses the movements of the amplitude and phase of the excited modes to quantify nanomechanical properties of samples under study. The invention also relates to a force microscopy system configured to carry out the method.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un método bimodal para cuantificar interacciones y propiedades de largo alcance en microscopía de fuerzas, basado en modular en amplitud y, de forma simultánea, excitar al menos dos modos de vibración de la



WO 2020/178468 A1

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

DESCRIPCIÓN

MÉTODO Y SISTEMA BIMODAL PARA CUANTIFICAR INTERACCIONES Y PROPIEDADES DE LARGO ALCANCE EN MICROSCOPIA DE FUERZAS

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca en ámbito de las técnicas de investigación mediante microscopía de fuerzas, estando aplicadas dichas técnicas a muestras basadas en todo tipo de materiales, orgánicos e inorgánicos, ya sea en un medio líquido, gaseoso o en el vacío. La invención tiene aplicación en campos tales como el desarrollo de dispositivos electromagnéticos o en tecnologías de almacenamiento de energía.

Más concretamente, la invención se refiere a un método de utilización de un microscopio de fuerzas mediante la modulación de su amplitud, excitando simultáneamente al menos dos modos de vibración de una micropalanca. El método permite calcular diversas propiedades cuantitativas relacionadas con interacciones de largo alcance, tales como propiedades magnéticas, electrostáticas o interacciones de tipo Van der Waals de los materiales analizados. Asimismo, el método de la invención permite su aplicación en tiempo real, durante la propia medición.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La microscopía de fuerzas es la técnica más empleada para la caracterización de propiedades a escala nanométrica. Como consecuencia de su gran resolución (lateral y vertical), los microscopios de fuerzas (AFM, por las siglas en inglés), se han introducido tanto en laboratorios de investigación como en departamentos de control de calidad en diversos sectores industriales (microelectrónica, polímeros, alimentación, farmacia, etc.).

Una de las singularidades del microscopio de fuerzas es su capacidad para proporcionar mapas tanto de propiedades topográficas como de propiedades mecánicas de corto alcance (contacto). Entre las propiedades de corto alcance se encuentran las fuerzas de adhesión, el módulo de Young o diferentes parámetros mecánicos relacionados con la flexibilidad del material bajo estudio. Así, en este ámbito se ha desarrollado una gran variedad de métodos, tales como por ejemplo los métodos de volumen de fuerza (o "force volume", en inglés) (H.J. Butt, B. Capella, M. Kappl, "Force Measurements with the Atomic Force Microscope: Technique, Interpretation and Applications" Surf. Sci. Rep. 59

1-152 (2005)), métodos “Peak Force Tapping” (como, por ejemplo, el descrito en la solicitud de patente US 2012/0131702 A1), métodos de multifrecuencia (R. García and E.T. Herruzo, “*The emergence of multifrequency AFM*”, *Nature Nanotechnology* 7, 217-226 (2012)) o los métodos paramétricos (A. Raman, S. Trigueros, A. Cartagena, A.P.Z. Stevenson, M. Susilo, E. Nauman and S. Antoranz Contera, “*Mapping nanomechanical properties of live cells using multi-harmonic atomic force microscopy*”, *Nature Nanotechnology* 6, 809–814 (2011)).

Los citados métodos son muy utilizados para caracterizar las propiedades nanomecánicas de polímeros, biomoléculas, células, materiales híbridos o nanoestructuras. Sin embargo, los métodos anteriores no pueden caracterizar las interacciones de largo alcance, por ejemplo fuerzas magnéticas, de forma cuantitativa y a escala nanométrica con la misma rapidez, generalidad y precisión que las propiedades de corto alcance.

15

La presente invención se basa en el uso de métodos de multifrecuencia de microscopía de fuerzas bimodal. En esta línea, algunas técnicas previamente propuestas en el estado de la técnica se describen en los documentos de patente US 7958563 B2 y US 7921466 B2. La microscopía de fuerzas bimodal es un método de microscopía de fuerza que opera excitando simultáneamente dos modos de vibración (resonancias) de una micropalanca (o “cantiléver”, como es conocida comúnmente en el estado de la técnica) de un microscopio de fuerzas. Estos modos pueden ser, por orden de frecuencia de menor a mayor, el primero y el segundo, el primero y el tercero o, en general, dos cualesquiera. Los modos pueden ser tanto flexurales como torsionales. Esta excitación simultánea permite la duplicación de canales de información. Los métodos bimodales anteriores y los derivados con posteridad han permitido determinar propiedades nanomecánicas de la muestra tales como el módulo de Young (R. García, R. Proksch, “*Nanomechanical mapping of soft matter by bimodal force microscopy*”, *Eur. Polym. J.* 2 49, 1897–1906 (2013); E.T. Herruzo, A.P. Perrino, R. García, *Nature Communications* 5, 3126 (2014); C.A. Amo, A.P. Perrino, A. F. Payam, R. García, “*Mapping Elastic Properties of Heterogeneous Materials in Liquid with Angstrom-Scale Resolution*” *ACS Nano* 11, 8650–8659 (2017)). Una condición para determinar las propiedades nanomecánicas mediante los métodos anteriores requiere que la punta del microscopio de fuerzas y la muestra permanezcan en contacto durante una fracción de la oscilación.

35

Dentro de las técnicas basadas en microscopía bimodal, se han propuesto también diferentes métodos para calcular algunas propiedades cuantitativas relacionadas con

interacciones de largo alcance y, más concretamente, de interacciones de tipo Van der Waals. En este contexto, se han propuesto algunos métodos bimodales para medir la constante de Hamaker asociada a interacciones de Van der Waals de tipo $1/d^2$ (es decir, inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia d). En uno de dichos métodos, sobre los dos modos excitados actúan sendos lazos de realimentación en sus frecuencias (E T. Herruzo and R García, “*Theoretical study of the frequency shift in bimodal FM-AFM by fractional calculus*”, Beilstein J. of Nanotechnol. 3, 198-206 (2012)). Esta implementación es bastante precisa, pero tiene varias limitaciones. Por una parte, el empleo de una realimentación en la frecuencia para controlar la topografía presenta muchas inestabilidades. Por otra parte, las realimentaciones en frecuencia exigen circuitos electrónicos más complejos, lo que ralentiza el proceso de medida. En una implementación diferente, la constante de Hamaker fue deducida mediante un proceso iterativo y ajuste gráfico (C.Y. Lai, S. Perri, S. Santos, R. García, M. Chiesa, “*Rapid quantitative chemical mapping of surfaces with sub-2 nm resolution*”, Nanoscale 8, 9688-9694 (2016)). Este método es, por una parte, muy lento pues sólo dispone de una ecuación para determinar dos parámetros (se necesita ajustar una curva para distintos valores de la amplitud). Por otra parte, no puede generalizarse a otros tipos de interacciones de largo alcance, como por ejemplo las constantes de interacción magnética o electrostática.

En general, en las técnicas de microscopía bimodal descritas anteriormente, cuando se produce un cambio en una propiedad física (que se manifiesta en un cambio en los observables) y, debido a la realimentación que proporciona la topografía, ello conduce a un cambio en la distancia entre la punta y la muestra. De esta forma, si se aumenta el número de ecuaciones que relacionan la fuerza y los observables, también se podrá determinar más propiedades de la muestra como el parámetro de la interacción de largo alcance. Por interacciones de largo alcance se entienden aquellas interacciones que se pueden expresar de la forma:

$$F_{int} = -\frac{\alpha}{d^n}, d > 0, \quad (E.1)$$

donde n es un número entero o con una dependencia exponencial del tipo:

$$F_{int} = -F_a e^{-\beta d}, d \geq 0, \quad (E.2)$$

donde α y β son cantidades positivas que representan los parámetros de la interacción de largo alcance, y d es la distancia entre la punta del microscopio y la superficie del material. F_a es el valor máximo de la interacción ($F_a > 0$). Una fuerza de interacción que sea un sumatorio de las expresiones anteriores también se considera una fuerza de largo

alcance. La Figura 1 del presente documento muestra la dependencia de tres tipos de interacciones de largo alcance caracterizadas, respectivamente, por exponentes $n=2$, $n=4$ y $\beta=5 \text{ nm}^{-1}$.

- 5 En las condiciones de funcionamiento del microscopio bimodal, es conocido que se satisfacen ciertas condiciones en el virial de la fuerza de interacción, V , y en la energía disipada (J. R. Lozano y R. García, “*Theory of multifrequency atomic force microscopy*”, Physical Review Letters 100(7), 0761024 (2008)., J. R. Lozano y R. García, “*Theory of phase spectroscopy in bimodal atomic force microscopy*”, Physical Review B 79, 0141104
10 (2009)). Además, si la amplitud de vibración del segundo modo, A_2 , es mucho menor que la amplitud de vibración del primer modo, A_1 (es decir, $A_2 \ll A_1$), el cambio en la frecuencia f de resonancia del segundo modo Δf_2 está relacionado directamente con una integral del gradiente de la fuerza del primer modo (S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff y E. Meyer, “Systematic achievement of improved atomic-scale contrast
15 via bimodal dynamic force microscopy”, Physical Review Letters 103(22) (2009); (E T. Herruzo and R. García, “*Theoretical study of the frequency shift in bimodal FM-AFM by fractional calculus*”, Beilstein J. of Nanotechnol. 3, 198-206 (2012)).

20 Cuando las frecuencias de excitación coinciden o son muy próximas a las frecuencias de resonancia de los modos excitados, se satisfacen las siguientes ecuaciones para los viriales de los modos de interés V_i ($i=1, 2$):

$$V_1 = (k_1 A_1 A_{01} / 2Q_1) \cos \phi_1 , \quad (\text{E.3})$$

$$V_2 = (k_2 A_2 A_{02} / 2Q_2) \cos \phi_2 , \quad (\text{E.4})$$

25 donde k_i , Q_i , A_i , A_{0i} , ϕ_i son, respectivamente, las constantes de fuerza, factores de calidad, amplitudes, amplitudes libres y desfases de la fuerza de excitación respecto a la oscilación de la micropalanca del modo i . El subíndice 1 indica el modo de frecuencia más baja (principal) y el subíndice 2 indica el modo de frecuencia más alta (secundario). Una realización de excitación bimodal muy común hace coincidir la frecuencia del modo inferior con la frecuencia de resonancia del primer modo de la micropalanca, mientras
30 que la frecuencia del modo superior coincide con el valor de la frecuencia de resonancia del segundo modo.

La Figura 2 muestra una imagen de una micropalanca de las empleadas en microscopía de fuerzas (modelo PPP-NCHAud, Nanosensors). La Figura 3 muestra el espectro de
35 frecuencias de la micropalanca mostrada en la Figura 2. El espectro muestra los valores de las frecuencias de los dos primeros modos flexurales de la micropalanca. La Figura 3b muestra el espectro térmico del primer modo y la Figura 3c el espectro térmico del

segundo modo. La Figura 4 muestra la oscilación vertical de una micropalanca cuando se excitan simultáneamente los dos primeros modos de resonancia, siendo la amplitud del segundo modo mucho menor que la amplitud del primer modo.

- 5 En el actual estado de la técnica, hasta ahora no se han podido obtener relaciones analíticas entre los observables del microscopio y las fuerzas de largo alcance para modelos de fuerza de interacción de largo alcance con exponentes $n > 2$. Esta limitación impide que se puedan obtener de forma mapas de la topografía y de las interacciones de largo alcance. Existe por tanto, en el presente campo técnico, la necesidad de resolver
- 10 esta limitación lo que aumentaría considerablemente las capacidades de los microscopios de fuerzas bimodales implementados según las técnicas conocidas. Adicionalmente, desarrollar alternativas en esta tecnología que permitan prescindir del uso de múltiples lazos de realimentación, resultaría igualmente deseable, por los motivos antes expuestos.
- 15 La presente invención proporciona una solución a dicha necesidad, mediante un novedoso método bimodal para cuantificar interacciones y propiedades de largo alcance en microscopía de fuerzas, y de un sistema que implementa dicho método.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

20

Según lo descrito en el apartado precedente, un primer objeto de la presente invención se refiere a un método de utilización de un microscopio bimodal de fuerzas mediante la modulación de su amplitud, excitando simultáneamente al menos dos modos de vibración de la micropalanca del microscopio, siendo uno de ellos el modo principal que permite

25 seguir la topografía y siendo el otro el modo secundario, caracterizado por tener una frecuencia más elevada que la del modo principal.

La invención se basa, preferentemente, en la aplicación del teorema del virial de forma independiente a los modos excitados, para obtener dos ecuaciones integrales de la

30 fuerza de interacción y de su gradiente. Las citadas integrales pueden resolverse analíticamente mediante, por ejemplo, la teoría de residuos. El proceso anterior permite relacionar los observables medidos directamente por el microscopio, con los parámetros característicos de las interacciones de largo alcance (sin contacto) de la muestra. En el

35 método de la invención se emplean, preferentemente, los valores de la amplitud y la fase del modo principal y las variaciones de la amplitud y la fase del modo secundario para cuantificar los parámetros que caracterizan la interacción.

Así, el presente método permite calcular diversas propiedades cuantitativas relacionadas con interacciones de largo alcance tales como propiedades magnéticas, electrostática, de Van der Waals de los materiales. El método puede aplicarse en tiempo real durante la medición, o posteriormente a la adquisición de los datos experimentales.

5

Preferentemente, dicho primer objeto de la invención se realiza mediante un método bimodal para cuantificar propiedades de interacciones de largo alcance en microscopía de fuerzas, que comprende modular la amplitud del modo principal y de excitar forma simultánea al menos dos modos de vibración de una micropalanca de un microscopio de fuerzas donde, ventajosamente, se emplean los desplazamientos de la amplitud y la fase del modo secundario, además de los valores de la amplitud y la fase del modo principal, para determinar los viriales de los modos excitados y, a partir de ellos, cuantificar los parámetros de la interacción de largo alcance.

10

Más concretamente, el método de la invención comprende la realización de las siguientes etapas:

15

a) disponer, en la cabeza de un microscopio de fuerzas, una micropalanca con una punta, adaptada para interactuar con una muestra bajo estudio, y donde dicha micropalanca presenta, al menos, dos modos de vibración, siendo uno de dichos modos un modo principal y, el otro, un modo secundario;

20

b) disponer un primer actuador para hacer vibrar de forma variable a la micropalanca y un segundo actuador regulable para proporcionar un desplazamiento relativo de la micropalanca respecto, al menos, una región de la muestra, a una distancia sobre la misma;

25

c) generar una o más señales de excitación a través del primer actuador, sumando dichas señales de excitación para hacer vibrar a la micropalanca;

d) calibrar uno o más de los siguientes parámetros asociados a la operación de la micropalanca:

- constante de fuerzas de los modos principal y secundario;

30

- factor de calidad de los modos principal y secundario;

- inversa de la sensibilidad óptica del fotodiodo del microscopio de fuerzas, para los modos principal y secundario;

- radio, R, de la punta de la micropalanca;

35

f) fijar un bucle de realimentación de la amplitud del modo principal de vibración, que mantiene constante dicha amplitud, modificando la distancia de deflexión entre la punta del microscopio la superficie de la muestra;

g) detectar, mediante una unidad de procesamiento, la señal de deflexión de la micropalanca;

h) registrar, mediante la unidad de procesamiento, las señales correspondientes a los modos de vibración, simultánea o posteriormente a la adquisición de una imagen de la topografía de la muestra;

i) transformar, mediante una unidad de procesamiento, los datos procesados en uno o más observables obtener, a partir de los mismos, mapas paramétricos de las interacciones de largo alcance de la muestra.

10 Es importante resaltar, una vez más, el hecho de que el método de la invención, según lo planteado en las líneas anteriores, permite una obtención completa de los mapas paramétricos de la muestra bajo estudio mediante una única realimentación en amplitud del primer modo principal de vibración. Por tanto, en una realización preferente de la invención, el método de la invención excluye cualquier etapa adicional en la que se
15 utilicen dos realimentaciones en el método completo, como por ejemplo una realimentación en frecuencia del modo secundario. Gracias al planteamiento de la presente invención, el método descrito se puede realizar de forma rápida y sencilla, sin merma de precisión.

20 En una realización preferente de la invención, el método comprende, asimismo, una etapa e) de comprobación según las siguientes subetapas:

e.1) comprobar que la amplitud de vibración del modo secundario de la micropalanca es inferior a la amplitud de vibración, del modo principal;

e.2) comprobar que la deflexión estática de la micropalanca es inferior al
25 valor de la amplitud A_1 ;

e.3) comprobar que la energía disipada en la muestra por periodo de vibración es inferior a la energía cinética media por periodo.

30 En otra realización preferente de la invención, el conjunto formado por la punta y la micropalanca se sitúa sobre una muestra heterogénea para medir los parámetros de las interacciones de largo alcance entre la punta y la muestra.

35 En otra realización preferente de la invención, en la etapa (c) la micropalanca es excitada según un modo principal y un modo secundario de vibración. Más preferentemente, a señal resultante que llega a la micropalanca viene expresada según la siguiente relación matemática dependiente del tiempo t :

$$F_{exc} = F_{exc1} + F_{exc2} = F_{01} \cos 2\pi f_1 t + F_{02} \cos 2\pi f_2 t;$$

donde F_{oi} y f_i son, respectivamente, la señal de excitación y la frecuencia de excitación del modo i que son transferidas al actuador que excita la vibración de la micropalanca.

5 En otra realización preferente de la invención, en la etapa (h) en que se transforman los datos mostrados en los mapas paramétricos de propiedades de la muestra, se utilizan los desplazamientos de la amplitud y la fase del modo secundario, los valores de la amplitud y la fase del modo principal para determinar los viriales de los modos principal V_1 y secundario V_2 y, a partir de ellos, cuantificar los parámetros de la interacción de largo alcance de la muestra.

10

En otra realización preferente de la invención, los datos sobre los desplazamientos de la amplitud y fase del modo secundario y los valores de la amplitud y fase del modo principal se convierten, mediante un cálculo analítico, en los mapas paramétricos e la de la interacción de largo alcance de la muestra.

15

En otra realización preferente de la invención, la interacción de largo alcance comprende una fuerza de interacción de Van der Waals, que se modela de acuerdo a una expresión del tipo $-\alpha/d^2$, y el parámetro de la interacción α se calcula mediante la ecuación

$$\alpha = \sqrt{\frac{27}{8}} A_1 V_1 \left(\frac{A_2^2 V_1}{A_1^2 V_2 - A_2^2 V_1} \right)^{3/2} .$$

20

En otra realización preferente de la invención, para una geometría de interfase del tipo esfera-plano, la constante de Hamaker se calcula mediante la ecuación:

$$H = \frac{6\alpha}{R} .$$

25

En otra realización preferente de la invención, la interacción de largo alcance se modela de acuerdo a una expresión del tipo α/d^4 , y el parámetro de la interacción α se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{V_1 A_1^3 \left(\left(\frac{z_c}{A_1} \right)^2 - 1 \right)^2}{4 \left(\frac{z_c}{A_1} \right)^2 + 1} ,$$

donde la distancia media z_c entre la punta y la muestra vienen dadas por:

30

$$y = \frac{V_1 A_2^2}{V_2 A_1^2} ; \quad z_c = A_1 \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{\frac{3+12y+\sqrt{120y^2+80y^2+25}}{\sqrt{1-y}}} .$$

En otra realización preferente de la invención, en la etapa (h) se modelan las interacciones como expresiones de tipo α/d^n en los mapas paramétricos de las propiedades de la interacción muestra, y se utilizan los cambios en la amplitud y fase del modo secundario y los valores de la amplitud y fase del modo principal para determinar los viriales de los modos principal y secundario y, a partir de ellos, los valores del parámetro α de la interacción.

En otra realización preferente de la invención, en la etapa (h) se modelan las interacciones como expresiones de tipo $F_a \cdot \exp(-\beta d)$ en los mapas paramétricos de las propiedades de la interacción muestra, se utilizan los cambios en la amplitud y la fase del modo secundario y los valores de la amplitud y la fase del modo principal para determinar los viriales de los modos principal y secundario y a partir de ellos los valores del parámetro β de la interacción.

En otra realización preferente de la invención, para fuerzas de interacción del tipo $F_a \cdot \exp(-\beta d)$, el parámetro de la interacción β se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\beta = 2 \sqrt{2} \sqrt{\frac{A_1^2 V_2 - A_2^2 V_1}{A_1^4 V_2 - 2A_1^2 A_2^2 V_1 + 2A_1^2 A_2^2 - A_2^4 V_1}}$$

En otra realización preferente de la invención, la medida se realiza teniendo la muestra inmersa en un líquido, en un medio gaseoso o en vacío.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un sistema de microscopía de fuerzas que, ventajosamente, comprende:

- un microscopio de fuerzas equipado con una micropalanca en la que encuentra dispuesta una punta adaptada para interactuar con una muestra bajo estudio, donde dicha micropalanca presenta, al menos, dos modos de vibración, siendo uno de dichos modos un modo principal y, el otro, un modo secundario;

- un primer actuador configurado para hacer vibrar de forma variable a la micropalanca

- un segundo actuador configurado para proporcionar un desplazamiento relativo de la micropalanca respecto, al menos, una región de la muestra, a una distancia sobre la misma;

- un medio de generación de una o más señales de excitación a través del primer actuador;

- un bucle de realimentación de la amplitud A_1 del modo principal de vibración, adaptado para mantener constante dicha amplitud A_1 mediante la modificación de la distancia de deflexión entre la punta del microscopio y la superficie de la muestra;

- una unidad de procesamiento de la señal de deflexión de la micropalanca, equipada con medios hardware y/o software configurados para realizar un método según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

A continuación se presenta una descripción breve de cada una de las figuras usadas para completar la descripción de la invención que sigue. Dichas figuras se relacionan con el estado de la técnica o con realizaciones preferentes de la invención, que se presentan como ejemplos no limitativos de la misma.

La Figura 1 muestra la dependencia de tres tipos de interacciones de largo alcance caracterizadas, respectivamente, por exponentes $n=2$, $n=4$ y $\beta=5 \text{ nm}^{-1}$. Las curvas están normalizadas a su valor máximo que se establece para una distancia $d_0=0.168 \text{ nm}$.

La Figura 2 muestra una imagen de una de las micropalancas empleadas en microscopía de fuerzas en configuraciones bimodales. En este caso corresponde al modelo PPP-NCHAu (Nanosensores, Alemania). En la imagen es visible el reflejo de la luz del dispositivo óptico utilizado para medir la deflexión de la señal.

La Figura 3 muestra una parte del espectro de frecuencias en aire de la micropalanca mostrada en la Figura 2. Los picos que aparecen en la imagen señalan las frecuencias de los dos primeros modos flexurales (a). Detalles del espectro térmico se muestran para el primer modo (b) y para el segundo modo (c). El espectro se ha obtenido a partir del ruido térmico.

La Figura 4 muestra un ejemplo de la señal de excitación del primer modo (a), del segundo modo (b) y la deflexión de la micropalanca ante la excitación simultánea de los dos primeros modos, y donde la amplitud de vibración del segundo modo es mucho menor que la amplitud de vibración del primer modo.

La Figura 5 muestra un esquema de los elementos más relevantes del método objeto de esta invención.

5 La Figura 6 muestra un esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerzas bajo la excitación de dos modos de vibración para la medida de interacciones de largo alcance donde el modo principal está modulado en amplitud y el segundo modo no tiene ninguna realimentación.

10 La Figura 7 muestra un esquema del método objeto de la presente invención, según una forma de realización de la invención.

La Figura 8 muestra cuatro gráficas que representan los resultados del presente método, aplicado al análisis de una muestra de MoS₂ depositada sobre una superficie de óxido de silicio (SiO₂), determinándose simultáneamente: la topografía (a), el virial principal (b), el virial secundario (c) y el mapa de la constante de Hamaker de cada material (d).

15

La Figura 9 muestra una gráfica comparativa, de los histogramas de la constante de Hamaker obtenidas sobre SiO₂ y sobre MoS₂. Los datos han sido extraídos de la Fig. 8d.

20

La Figura 10 muestra un esquema del método objeto de la presente invención, según una forma de realización preferente de la invención.

La Figura 11 muestra un esquema del método objeto de la presente invención, según una forma de realización preferente de la invención.

25

La Figura 12 muestra un esquema del método objeto de la presente invención, según una forma de realización preferente de la invención.

30 Descripción de las referencias numéricas de las Figuras:

(1)	Microscopio de fuerzas
(2)	Micropalanca
(3)	Punta de la micropalanca
(4)	Muestra
(5)	Distancia entre la punta y la muestra

(6)	Excitación bimodal, señales de excitación
(7)	Fotodiodo
(8)	Desplazamiento de la micropalanca
(9)	Realimentación de amplitud del modo principal
(10)	Registro de la señal de deflexión
(11)	Generación de la topografía de la muestra
(12)	Observables
(13)	Mapas paramétricos

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Según lo descrito en los apartados precedentes, la presente invención se refiere a un método bimodal para cuantificar propiedades de interacciones de largo alcance en microscopía de fuerzas, estando dicho método basado en la modulación de la amplitud de un primer modo de excitación y en la determinación, de forma independiente, de los viriales de la interacción asociados a los modos principal y secundario. En citado método se emplean, por tanto, la amplitud del modo principal, los desplazamientos de la frecuencia y la fase del modo secundario, y los viriales de ambos modos para cuantificar los parámetros de interacciones de largo alcance.

La Figura 5 muestra un esquema de los elementos principales de la presente invención para caracterizar interacciones de largo alcance. La Figura 6 describe el funcionamiento de un microscopio de fuerzas (1) bajo la excitación de dos modos de vibración, mientras una micropalanca dispuesta en la cabeza del microscopio (1) se desplaza sobre la superficie de la muestra a estudiar, y donde se establecen una serie de condiciones para cada uno de los modos. El modo de frecuencia más bajo se controla, preferentemente, mediante un lazo de realimentación que mantiene su amplitud a un valor fijo, mientras que el modo de frecuencia más alta (secundario) evoluciona libremente, de acuerdo con la intensidad de la interacción de largo alcance.

Más concretamente, el método bimodal para cuantificar propiedades de interacciones de largo alcance en microscopía de fuerzas de la invención comprende, preferentemente, la realización de las siguientes etapas:

a) Disponer, en la cabeza de un microscopio de fuerzas (1), una micropalanca (2) con una punta (3) en su extremo, adaptada para interactuar con una muestra (4) bajo

estudio, y donde dicha micropalanca (2) presenta, al menos, dos modos de vibración, siendo uno de dichos modos un modo principal y, el otro, un modo secundario.

b) Disponer un primer actuador (no mostrado en las figuras) para hacer vibrar de forma variable a la micropalanca (2) y un segundo actuador regulable (no mostrado en las figuras) para proporcionar un desplazamiento relativo de la micropalanca (2) respecto, al menos, una región de la muestra (4), a una distancia (5) sobre la misma.

c) Generar señales de excitación (6) a través del primer actuador para hacer vibrar los modos principal y secundario de la micropalanca (2), mediante una fuerza de excitación F_{exc} de tipo:

$$F_{exc} = F_{exc1} + F_{exc2} = F_{01} \cos 2\pi f_1 t + F_{02} \cos 2\pi f_2 t \quad (E.5)$$

donde F_{0i} , y f_i son, respectivamente, la fuerza de excitación y la frecuencia de excitación del modo i que excitan la vibración de la micropalanca (2).

d) Calibrar los siguientes parámetros asociados a la operación de la micropalanca (2):

- constante de fuerzas (k_1 , k_2), de los modos principal y secundario;
- factor de calidad (Q_1 , Q_2) de los modos principal y secundario;
- inversa de la sensibilidad óptica del fotodiodo (7) del microscopio de fuerzas (1), para los modos principal y secundario;
- radio, R , de la punta (3) de la micropalanca (2).

e) Opcionalmente, realizar una o más de las siguientes etapas de comprobación:

e.1) Comprobar que la amplitud de vibración, del modo secundario de la micropalanca (2) es inferior a la amplitud de vibración, del modo principal (preferentemente, $A_2 \leq 0.1 A_1$).

e.2) Comprobar que la deflexión estática de la micropalanca (2) es despreciable frente al valor de la amplitud A_1 (siendo, al menos, preferentemente un orden de magnitud inferior).

e.3) Comprobar que la energía disipada en la muestra (4) por periodo de vibración es inferior a la energía cinética media por periodo (siendo, al menos, preferentemente un orden de magnitud inferior).

f) Fijar un bucle de realimentación (9) de la amplitud, A_1 , del modo principal de vibración, que mantiene constante dicha amplitud A_1 , modificando (8) la distancia (5) (deflexión) entre la punta (3) del microscopio (1) y la superficie de la muestra (4).

g) Detectar, mediante una unidad de procesamiento (10), la señal de deflexión de la micropalanca (2);

h) registrar (10), mediante la unidad de procesamiento, las señales correspondientes a los modos de vibración, simultánea o posteriormente a la adquisición de una imagen de la topografía de la muestra (4);

i) transformar (11), mediante una unidad de procesamiento, los datos procesados en uno o más observables (12) y obtener, a partir de los mismos, mapas paramétricos (13) de las interacciones de largo alcance de la muestra (4).

5 En el presente método bimodal para cuantificar propiedades de interacciones de largo alcance en microscopía de fuerzas, la amplitud, A_1 , y la fase del primer modo, ϕ_1 , y las variaciones de la amplitud y la fase del segundo modo se convierten, mediante un cálculo analítico, simultánea o posteriormente a la adquisición de una imagen topográfica, en mapas paramétricos (13) que expresan las propiedades de la interacción de largo
10 alcance de la muestra (4).

Según el método bimodal para cuantificar propiedades de interacciones de largo alcance en microscopía de fuerzas objeto de la presente invención, el sistema punta (3)-micropalanca (2) se sitúa sobre una muestra (4) heterogénea para medir diversas
15 propiedades de largo alcance como los parámetros de interacciones magnéticas, electrostáticas o la constante de Hamaker, H , de su interfase.

Según una posible forma de realización preferente de la invención, en la etapa (h) del método en que se transforman los datos mostrados en los mapas paramétricos (13) de
20 propiedades de la muestra (4), se utiliza la amplitud A_1 y la fase del primer modo, ϕ_1 , los cambios de la amplitud y el desfase del modo secundario, para calcular los viriales V_1 y V_2 asociados a los modos principal y secundario de una interacción de largo alcance del tipo:

$$F = -\frac{\alpha}{d^n} \tag{E.6}$$

25 y, a partir de los parámetros anteriores, se determina la constante de interacción α y la distancia media punta-muestra z_c .

Si la amplitud del modo secundario es mucho menor que la del modo principal ($A_1 \gg A_2$) y se desprecia la deflexión estática, la distancia punta (3)-muestra (4) depende
30 exclusivamente de la deflexión del modo principal:

$$d(t) \approx z_c + z_1(t). \tag{E.7}$$

Las expresiones del virial para los modos principal y secundario de una fuerza que sigue la ecuación (E.6) vienen dadas por:

$$35 \quad V_1 = \frac{\alpha}{2\pi A_1^{n-1}} 2\pi i \frac{h_1^{(n-1)}(y_1) + h_2^{(n-1)}(y_1)}{(n-1)!}, \tag{E.8}$$

$$V_2 = -n\alpha \frac{A_2^2}{A_1^{n+1}} 2\pi i \frac{h_3^{(n)}(y_1)}{n!}, \quad (\text{E.9})$$

donde se han usado las expresiones intermedias:

$$h_1(y) = \frac{(-i)2^{n-1}y^n}{(y-y_2)^n}, \quad (\text{E.10})$$

$$h_2(y) = \frac{(-i)2^{n-1}y^{n-2}}{(y-y_2)^n}, \quad (\text{E.11})$$

$$5 \quad h_3(y) = \frac{(-i)2^n y^{n-1}}{(y-y_2)^n}, \quad (\text{E.12})$$

$$y_1 = -\frac{z_c}{A_1} + \sqrt{\left(\frac{z_c}{A_1}\right)^2 - 1}, \quad (\text{E.13a})$$

$$y_2 = -\frac{z_c}{A_1} - \sqrt{\left(\frac{z_c}{A_1}\right)^2 - 1}. \quad (\text{E.13b})$$

Los superíndices (n) indican derivada de orden n e "i" es la unidad imaginaria.

10 Según otra posible forma de realización de la invención, en la etapa (h) del método en que se transforman los datos mostrados en los mapas paramétricos de propiedades de la muestra, se utiliza la amplitud A_1 y la fase del primer modo, ϕ_1 , los cambios de la amplitud y el desfase del modo secundario para calcular los viriales V_1 y V_2 de una interacción de largo alcance del tipo exponencial:

$$15 \quad F = -F_a e^{-\beta d} \quad (\text{E.14})$$

Las expresiones del virial son:

$$V_1 = -F_a e^{-\beta z_c} A_1 I_1(\beta A_1) I_0(\beta A_2) \quad (\text{E.15})$$

$$V_2 = -F_a e^{-\beta z_c} A_2 I_1(\beta A_2) I_0(\beta A_1) \quad (\text{E.16})$$

con $I_m(x)$ la función de Bessel modificada de primera especie, para m entero.

20

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UN EJEMPLO DE REALIZACION DE LA INVENCION

En una realización preferente de la invención, se excitan los dos primeros modos flexurales de la micropalanca (2) (si bien, en otros ejemplos de realización, se puede excitar cualquier combinación de modos flexurales y torsionales). Asimismo, en la etapa 25 (a) del método, el sistema formado por la punta (3) y la micropalanca (2) se sitúa sobre una muestra heterogénea (4), que puede presentar cambios en las interacciones de largo alcance.

30 En la etapa (d) del método, el radio, R, de la punta (3) se calibra utilizando una muestra (4) de nanopartículas de radio conocido donde, a partir de la medida aparente del tamaño

de las nanopartículas que da el microscopio (1) y, conocido el radio de las nanopartículas se obtiene el radio, R, de la punta (3). El radio de la punta se puede obtener también a partir de otros métodos, como puede ser el método de Sergio Santos (Sergio Santos, Li Guang, Tewfik Souier, Karim Gadelrab, Matteo Chiesa, and Neil H. Thomson “A method
5 to provide rapid in situ determination of tip radius in dynamic atomic force microscopy” Review Science Instruments, 83, 043707 (2012)). Alternativamente, el radio se puede calibrar si se dispone de una muestra cuya constante de Hamaker es conocida.

El método de la invención permite medir ciertas propiedades que dependerán del modelo
10 de fuerza de interacción (parámetros α , β , constante de Hamaker de la interfase). Para ello, se determinan al menos dos observables, esto es, magnitudes directamente medidas por el microscopio (1), de forma simultánea e independiente. Los valores numéricos se obtienen mediante fórmulas analíticas. Todo ello maximiza la velocidad de funcionamiento del microscopio de fuerzas (1).

15 El método de la invención hace uso de, al menos, dos ecuaciones independientes que relacionan analíticamente los parámetros físicos de la interacción y los observables del microscopio (1). Las ecuaciones mencionadas permitirán la determinación de los parámetros de la interacción de largo alcance. Esto permite la caracterización de las
20 interacciones de largo alcance de una muestra (4), de una forma reproducible, en tiempo real y con una alta resolución lateral. Las fórmulas son analíticas y no tienen problemas de convergencia asociados a métodos iterativos numéricos.

En una realización preferente del método de la invención que se ilustra en la Figura 7, en
25 la etapa (h) del método, se utilizan los cambios en la amplitud A_2 y la fase del modo secundario ϕ_2 , y los viriales del modo principal V_1 y del secundario V_2 para determinar el parámetro α de una de las interacciones de largo alcance más comunes en microscopía de fuerzas,

$$F = -\frac{\alpha}{d^2}. \quad (\text{E.18})$$

30 Las ecuaciones para α y para la distancia z_c media entre la punta (3) y la muestra (4) resultan ser:

$$\alpha = \sqrt{\frac{27}{8}} A_1 V_1 \left(\frac{A_2^2 V_1}{A_1^2 V_2 - A_2^2 V_1} \right)^{3/2}, \quad (\text{E.19})$$

$$z_c[n = 2] = \frac{\sqrt{2}}{2} A_1 \sqrt{\frac{2 + \frac{V_1/A_1^2}{V_2/A_2^2}}{1 - \frac{V_1/A_1^2}{V_2/A_2^2}}}. \quad (\text{E.20})$$

Para el caso específico de una interacción de Van der Waals entre una punta (3) semiesférica de radio R y una muestra (4) plana, la relación entre el parámetro de la interacción α y la constante de Hamaker de la interfase H está dada por

$$H = \frac{6\alpha}{R} . \quad (\text{E.21})$$

5

Adicionalmente, en la etapa (h) del método en que se transforman los datos obtenidos en los mapas paramétricos de la constante de Hamaker de la muestra (4). Una demostración del método para determinar la constante de Hamaker para diferentes materiales se presenta en las figuras 8 y 9, a modo de ejemplo no limitativo de realización preferente de la invención.

10

En otra realización del método de la invención que se ilustra en la Figura 10, en la etapa (h) del método, se utilizan los cambios en la amplitud A_2 y la fase del modo secundario ϕ_2 , y los viriales del modo principal V_1 y del secundario V_2 para determinar el parámetro α de fuerzas dipolares magnéticas:

15

$$F = -\frac{\alpha}{d^4} . \quad (\text{E.22})$$

Partiendo de la ecuación (E.22) es posible igualmente resolver de un modo analítico las ecuaciones (E.8) y (E.9). Primero se introduce la variable que será utilizada para simplificar las ecuaciones:

20

$$y = \frac{V_1 A_2^2}{V_2 A_1^2} , \quad (\text{E.23})$$

de donde se pueden obtener los siguientes resultados:

$$z_c = A_1 \frac{\sqrt{2} \sqrt{3+12y+\sqrt{120y^2+80y^2+25}}}{4 \sqrt{1-y}} , \quad (\text{E.24})$$

$$\alpha = \frac{V_1 A_1^3 \left(\left(\frac{z_c}{A_1} \right)^2 - 1 \right)^{\frac{7}{2}}}{4 \left(\frac{z_c}{A_1} \right)^2 + 1} . \quad (\text{E.25})$$

25

En otra realización del método de la invención que se ilustra en las Figuras 11 y 12, en la etapa (h) del método, se utilizan los cambios en la amplitud A_2 y la fase del modo secundario ϕ_1 , y los viriales del modo principal V_1 y del secundario V_2 para determinar el parámetro β de unas fuerzas del tipo descrito por la ecuación (E.14). Para ello, las ecuaciones (E.15) y (E.16) pueden aproximarse como

30

$$V_1 = -F_a e^{-\beta z_c} \frac{\beta A_1^2}{16} (8 + \beta^2 (A_1^2 + 2A_2^2)) , \quad (\text{E.26})$$

$$V_2 = -F_a e^{-\beta z_c} \frac{\beta A_2^2}{16} (8 + \beta^2 (A_2^2 + 2A_1^2)) \quad (E.27)$$

De las ecuaciones anteriores se deduce:

$$\beta = 2 \sqrt{2} \sqrt{\frac{A_1^2 V_2 - A_2^2 V_1}{A_1^4 V_2 - 2A_1^2 A_2^2 V_1 + 2A_1^2 A_2^2 - A_2^4 V_1}} \quad (E.28)$$

- 5 donde se han utilizado los desarrollos de Taylor para las funciones de Bessel modificada de primera especie:

$$I_0(x) = 1 + \frac{x^2}{4} + o(x^4) \quad (E.29)$$

$$I_1(x) = \frac{x}{2} + o(x^3) \quad (E.30)$$

con $x = \beta \cdot A_j$, y bajo las condiciones $A_1 \gg A_2$ y $\beta \cdot A_j < 3$, con $j=1, 2$ y $0 < \beta \cdot A_j < 3$.

10

La distancia (5) media entre la punta (3) y la muestra (4) se controla manteniendo constante la amplitud del modo principal, A_1 , mientras la micropalanca (3) se desplaza a lo largo y ancho de la muestra (4).

REIVINDICACIONES

1.- Método bimodal para cuantificar propiedades de interacciones de largo alcance sobre una muestra (4) con un microscopio de fuerzas (1),

5 **caracterizado por que** comprende la realización de las siguientes etapas:

a) disponer, en la cabeza del microscopio de fuerzas (1), una micropalanca (2) con una punta (3), adaptada para interactuar con una muestra (4) bajo estudio, y donde dicha micropalanca (2) presenta, al menos, dos modos de vibración, siendo uno de dichos modos un modo principal y, el otro, un modo secundario;

10 b) disponer un primer actuador para hacer vibrar de forma variable a la micropalanca (2) y un segundo actuador regulable para proporcionar un desplazamiento relativo de la micropalanca (2) respecto, al menos, una región de la muestra (4), a una distancia (5) sobre la misma;

c) generar una o más señales de excitación (6) a través del primer actuador, sumando dichas señales de excitación (6) para hacer vibrar a la micropalanca (2);

d) calibrar uno o más de los siguientes parámetros asociados a la operación de la micropalanca (2):

- constante de fuerzas (k_1 , k_2), de los modos principal y secundario;

- factor de calidad (Q_1 , Q_2) de los modos principal y secundario;

20 - inversa de la sensibilidad óptica del fotodiodo (7) del microscopio de fuerzas (1), para los modos principal y secundario;

- radio, R, de la punta (3) de la micropalanca (2);

f) fijar un bucle de realimentación (9) de la amplitud A_1 del modo principal de vibración, que mantiene constante dicha amplitud A_1 , modificando (8) la distancia (5) de deflexión entre la punta (3) del microscopio (1) y la superficie de la muestra (4);

25 g) detectar, mediante una unidad de procesamiento (10), la señal de deflexión de la micropalanca (2);

h) registrar (10), mediante la unidad de procesamiento, las señales correspondientes a los modos de vibración, simultánea o posteriormente a la adquisición de una imagen de la topografía de la muestra (4), y utilizar los desplazamientos de la amplitud y la fase del modo secundario, los valores de la amplitud y la fase del modo principal para determinar los viriales de los modos principal V_1 y secundario V_2 y, a partir de dichos viriales, cuantificar los parámetros de la interacción de largo alcance de la muestra (4);

35 i) transformar (11), mediante una unidad de procesamiento, los datos registrados en el paso anterior en uno o más observables (12) y obtener, a partir de los mismos, mapas paramétricos (13) de las interacciones de largo alcance de la muestra (4).

2.- Método según la reivindicación anterior que comprende, asimismo, una etapa e) de comprobación según las siguientes subetapas:

e.1) comprobar que la amplitud de vibración del modo secundario de la micropalanca (2) es inferior a la amplitud de vibración, del modo principal;

5 e.2) comprobar que la deflexión estática de la micropalanca (2) es inferior al valor de la amplitud A_i ;

e.3) comprobar que la energía disipada en la muestra (4) por periodo de vibración es inferior a la energía cinética media por periodo.

10 3.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el conjunto formado por la punta (3) y la micropalanca (2) se sitúa sobre una muestra (4) heterogénea, para medir los parámetros de las interacciones de largo alcance entre la punta y la muestra.

15 4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa (c) la micropalanca (2) es excitada según un modo principal y un modo secundario de vibración.

20 5.- Método según la reivindicación anterior, donde la señal resultante que llega a la micropalanca (2) viene expresada según la siguiente relación matemática dependiente del tiempo t :

$$F_{exc} = F_{exc1} + F_{exc2} = F_{01} \cos 2\pi f_1 t + F_{02} \cos 2\pi f_2 t;$$

donde F_{0i} y f_i son, respectivamente, la señal de excitación y la frecuencia de excitación del modo i que son transferidas al actuador que excita la vibración de la micropalanca (2).

25

6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los datos sobre los desplazamientos de la amplitud y fase del modo secundario y los valores de la amplitud y fase del modo principal se convierten, mediante un cálculo analítico, en los mapas paramétricos (13) de la de la interacción de largo alcance de la muestra (4).

30

7.- Método según la reivindicación anterior, donde la interacción de largo alcance comprende una fuerza de interacción de Van der Waals, que se modela de acuerdo a una expresión del tipo $-\alpha/d^2$, donde el parámetro de la interacción α se calcula mediante la ecuación

35

$$\alpha = \sqrt{\frac{27}{8}} A_1 V_1 \left(\frac{A_2^2 V_1}{A_1^2 V_2 - A_2^2 V_1} \right)^{3/2} .$$

8.- Método según las reivindicaciones 6-7 donde, para una geometría de interfase del tipo esfera-plano, la constante de Hamaker se calcula mediante la ecuación:

$$H = \frac{6\alpha}{R} .$$

5 9.- Método según la reivindicación 6, donde la interacción de largo alcance se modela de acuerdo a una expresión del tipo α/d^4 , donde el parámetro de la interacción α se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{V_1 A_1^3 \left(\left(\frac{z_c}{A_1} \right)^2 - 1 \right)^2}{4 \left(\frac{z_c}{A_1} \right)^2 + 1} ,$$

y donde la distancia media z_c entre la punta y la muestra vienen dadas por:

10
$$y = \frac{V_1 A_2^2}{V_2 A_1^2} ; \quad z_c = A_1 \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\sqrt{3+12y+\sqrt{120y^2+80y^2+25}}}{\sqrt{1-y}} .$$

10.- Método según la reivindicación 6 donde, en la etapa (h), se modelan las interacciones como expresiones de tipo α/d^n en los mapas paramétricos (13) de las propiedades de la interacción muestra (4), y se utilizan los cambios en la amplitud y fase del modo secundario y los valores de la amplitud y fase del modo principal para determinar los viriales de los modos principal y secundario y, a partir de ellos, los valores del parámetro α de la interacción.

11.- Método según la reivindicación 6 donde, en la etapa (h), se modelan las interacciones como expresiones de tipo $F_a \cdot \exp(-\beta d)$ en los mapas paramétricos (13) de las propiedades de la interacción muestra (4), se utilizan los cambios en la amplitud y la fase del modo secundario y los valores de la amplitud y la fase del modo principal para determinar los viriales de los modos principal y secundario y a partir de ellos los valores del parámetro β de la interacción.

12.- Método según la reivindicación anterior donde, para fuerzas de interacción del tipo $F_a \cdot \exp(-\beta d)$, el parámetro de la interacción β se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\beta = 2 \sqrt{2} \sqrt{\frac{A_1^2 V_2 - A_2^2 V_1}{A_1^4 V_2 - 2 A_1^2 A_2^2 V_1 + 2 A_1^2 A_2^2 - A_2^4 V_1}} .$$

30

13.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la medida se realiza teniendo la muestra (4) inmersa en un líquido, en un medio gaseoso o en vacío.

5 14.- Sistema de microscopía de fuerzas **caracterizado por que** comprende:

- un microscopio de fuerzas (1) equipado con una micropalanca (2), en la que encuentra dispuesta una punta (3) adaptada para interactuar con una muestra (4) bajo estudio, donde dicha micropalanca (2) presenta, al menos, dos modos de vibración, siendo uno de dichos modos un modo principal y, el otro, un modo secundario;

10 - un primer actuador configurado para hacer vibrar de forma variable a la micropalanca (2);

- un segundo actuador configurado para proporcionar un desplazamiento relativo de la micropalanca (2) respecto, al menos, una región de la muestra (4), a una distancia (5) sobre la misma;

15 - un medio de generación de una o más señales de excitación (6) a través del primer actuador;

- un bucle de realimentación (9) de la amplitud A_1 del modo principal de vibración, adaptado para mantener constante dicha amplitud A_1 mediante la modificación (8) de la distancia (5) de deflexión entre la punta (3) del microscopio (1) y la superficie de la muestra (4);

20 - una unidad de procesamiento (10) de la señal de deflexión de la micropalanca (2), equipada con medios hardware y/o software configurados para realizar un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

DIBUJOS

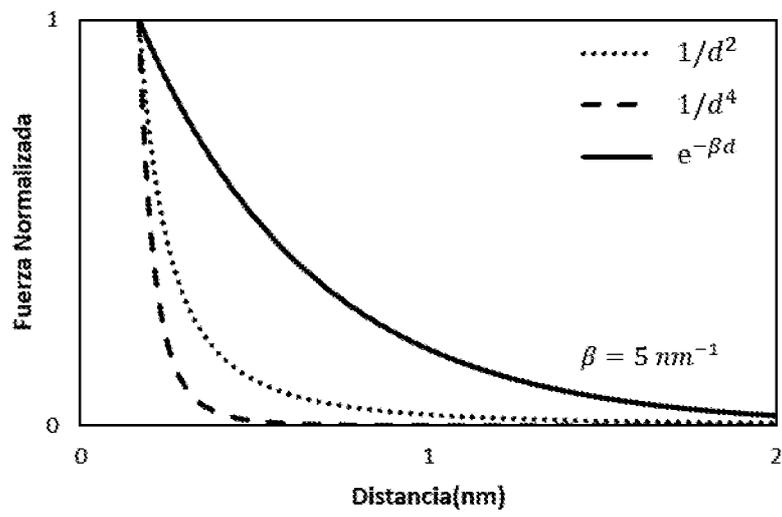


FIG. 1

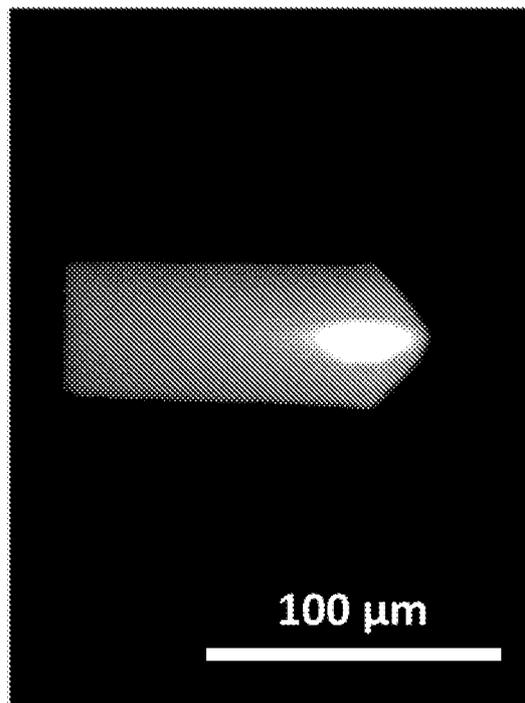


FIG. 2

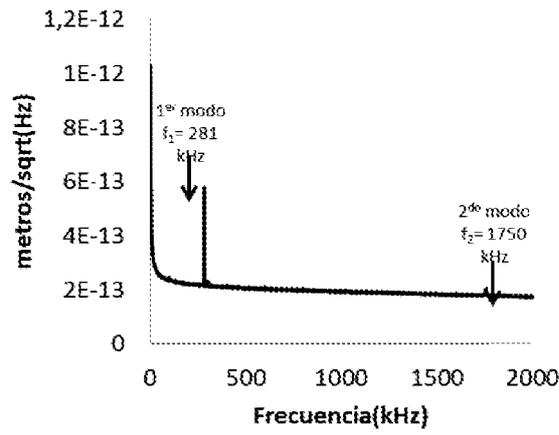


FIG. 3A

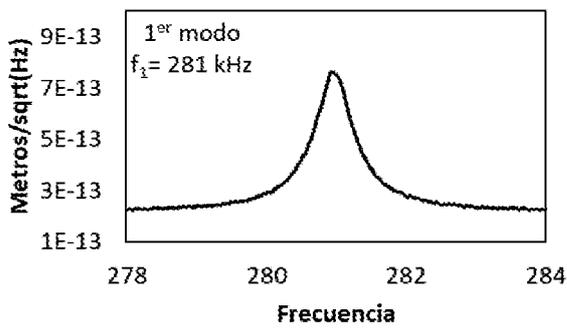


FIG. 3B

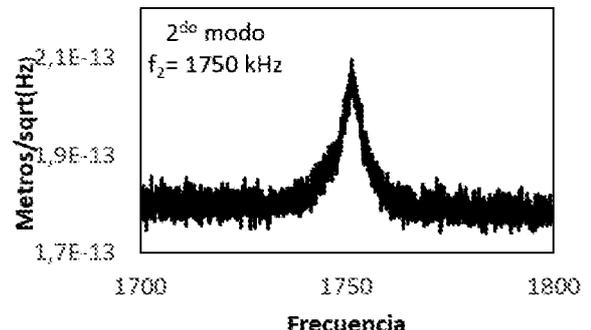


FIG. 3C

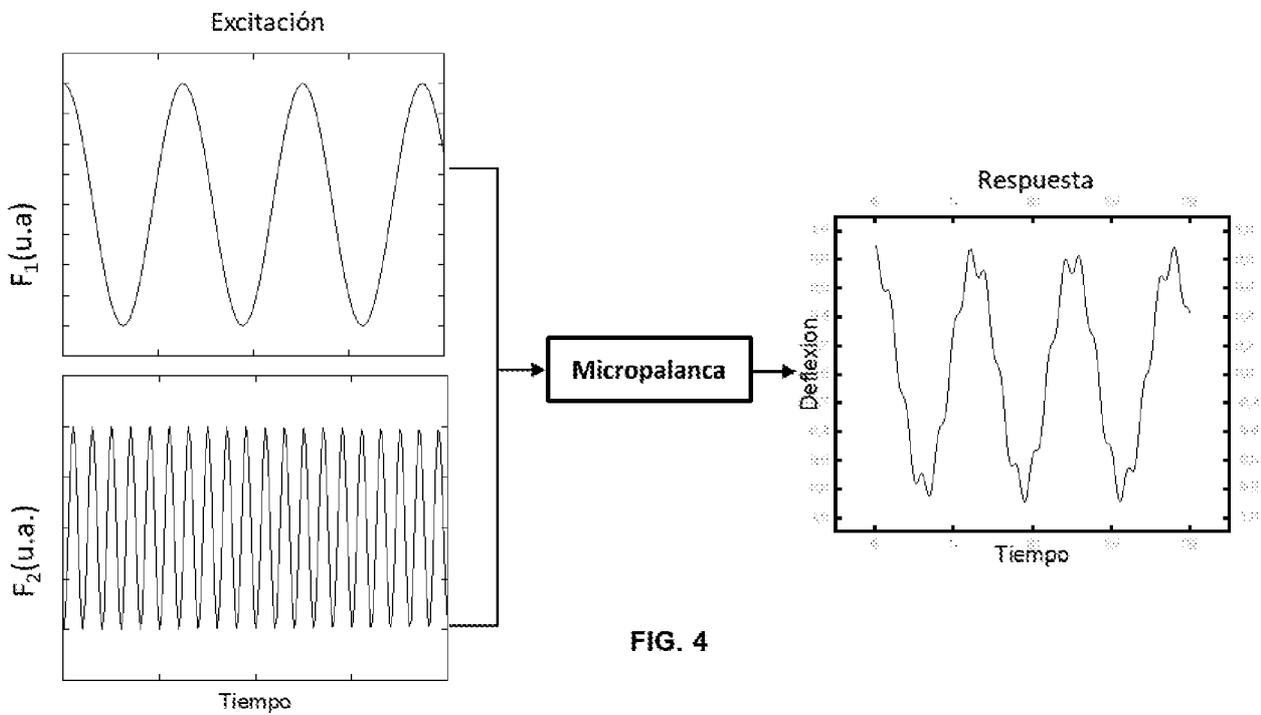


FIG. 4

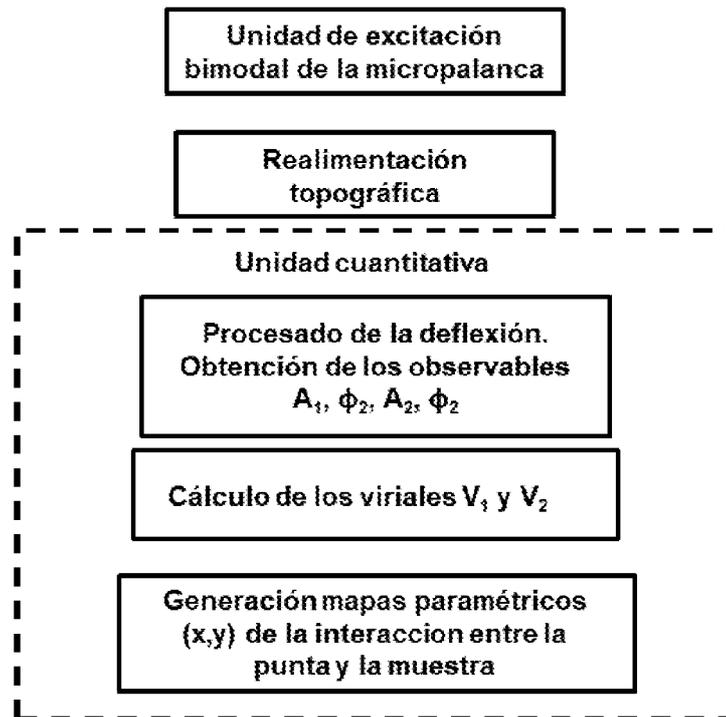


FIG. 5

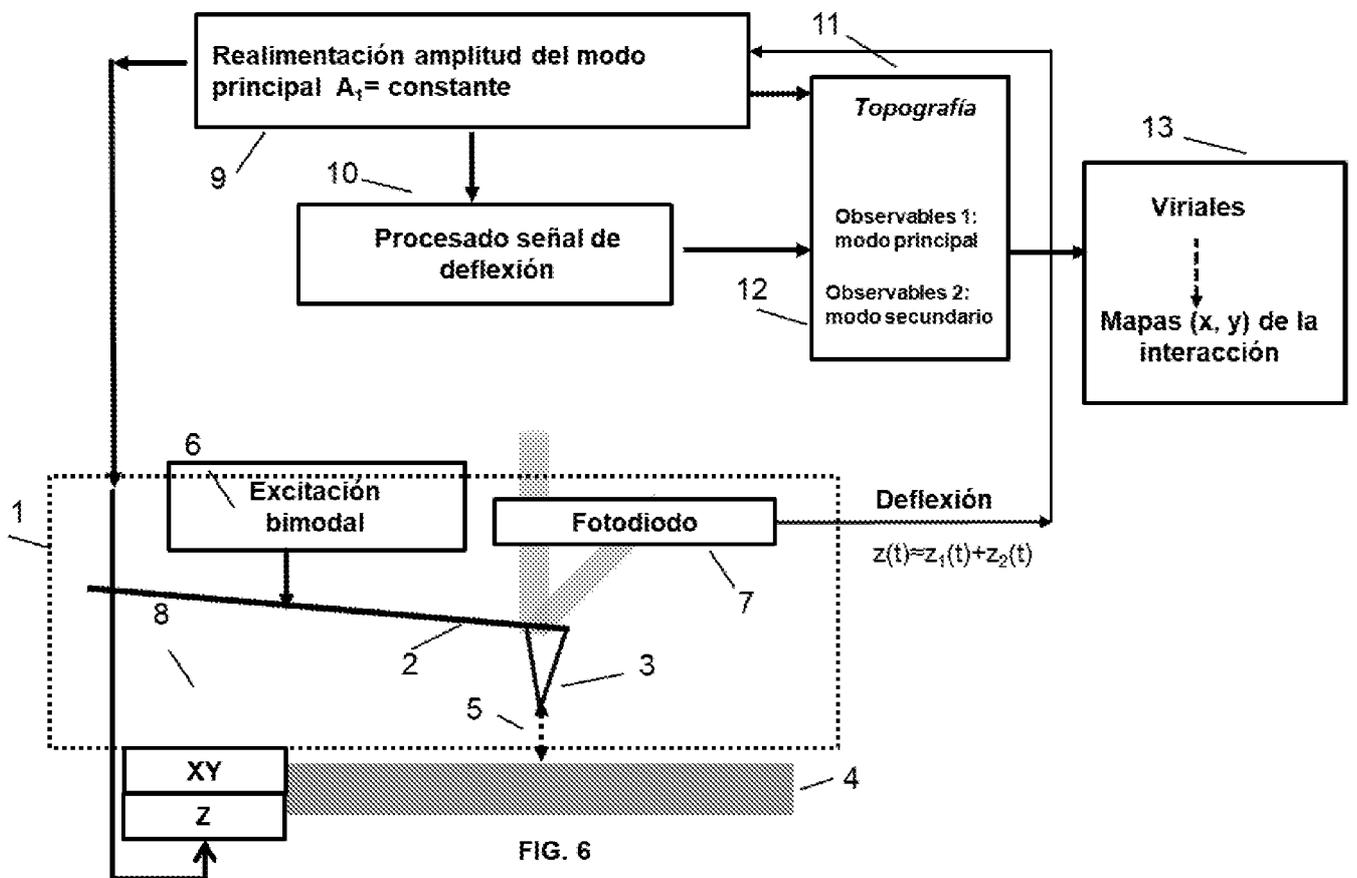


FIG. 6

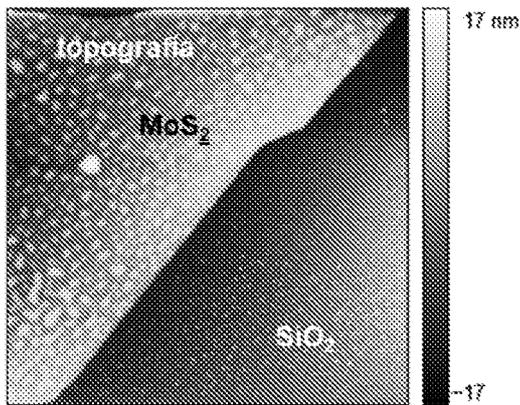
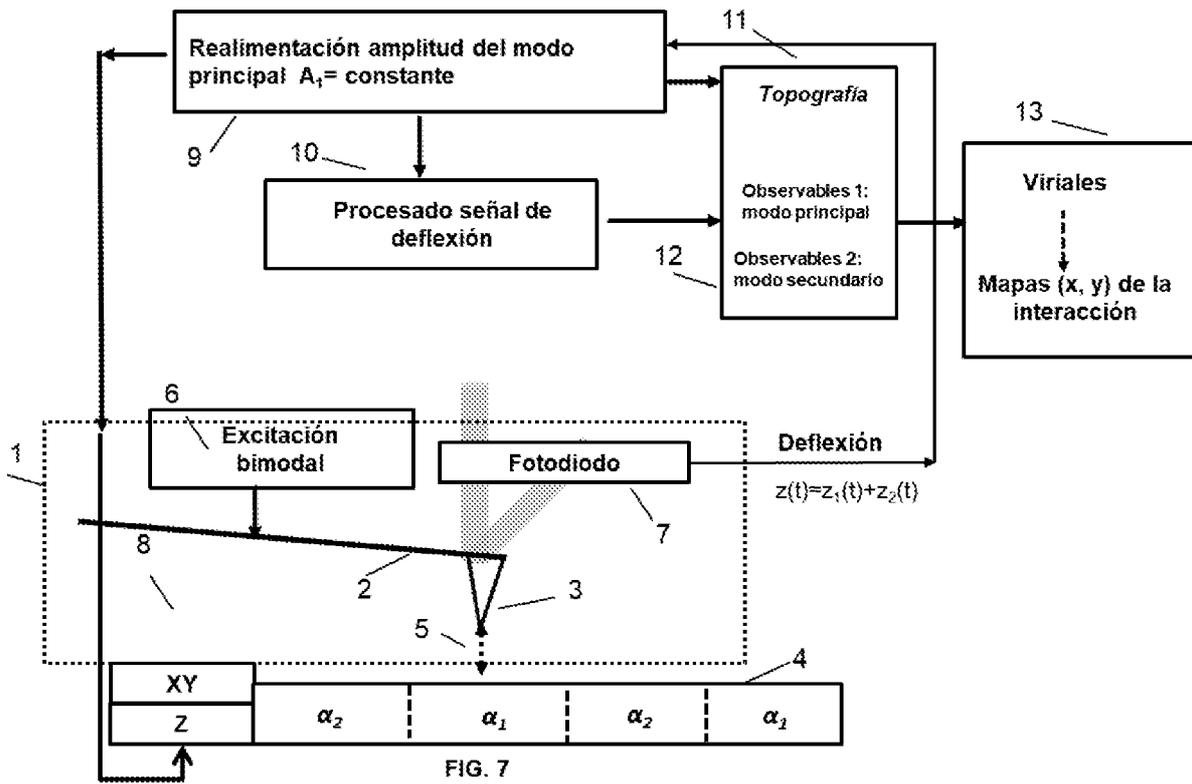


FIG. 8A

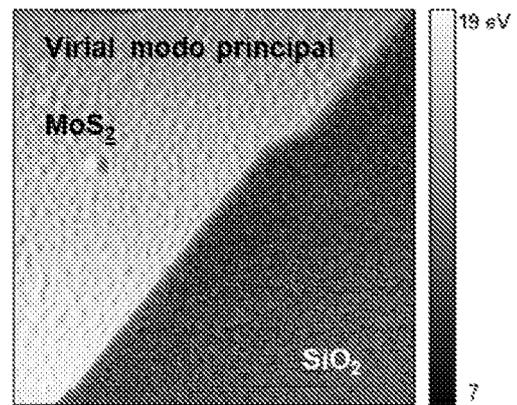


FIG. 8B

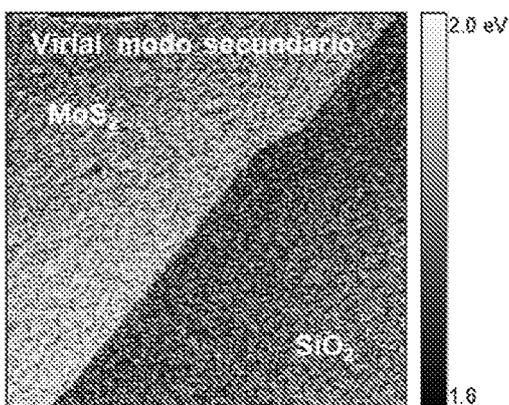


FIG. 8C

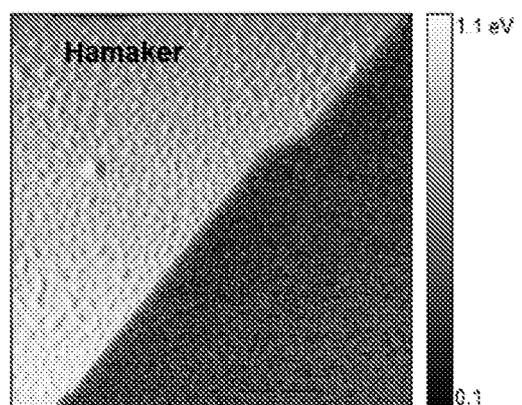


FIG. 8D

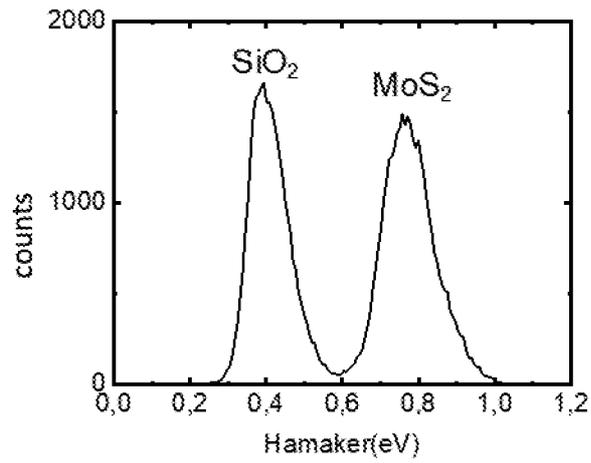


FIG. 9

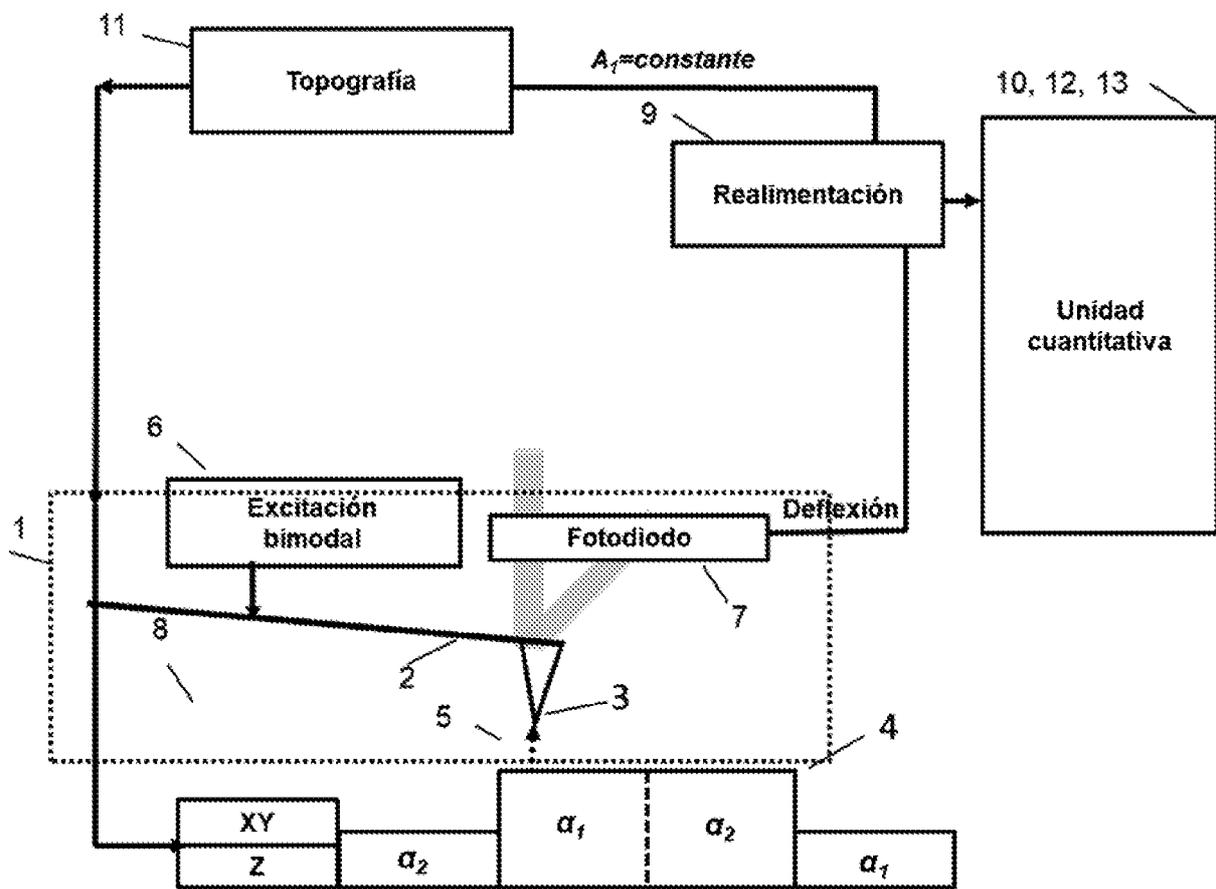
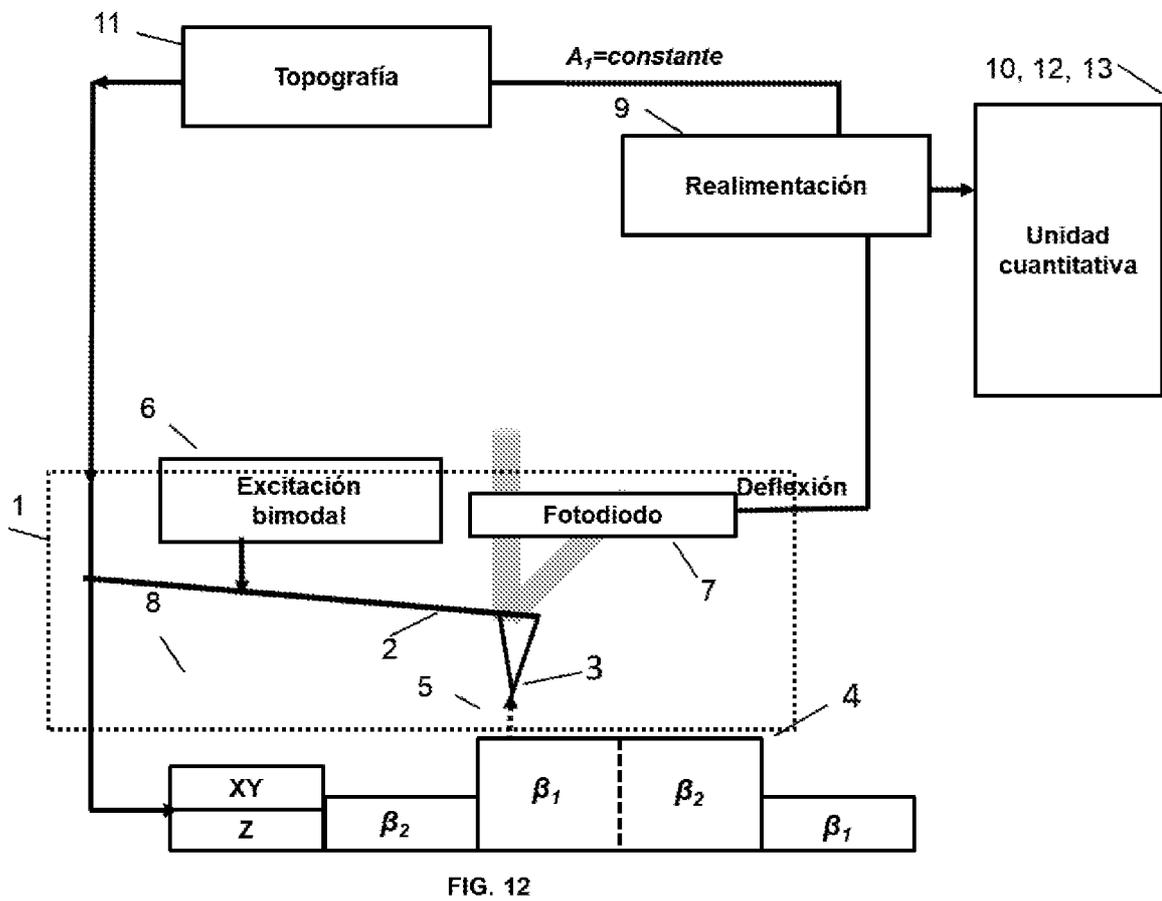
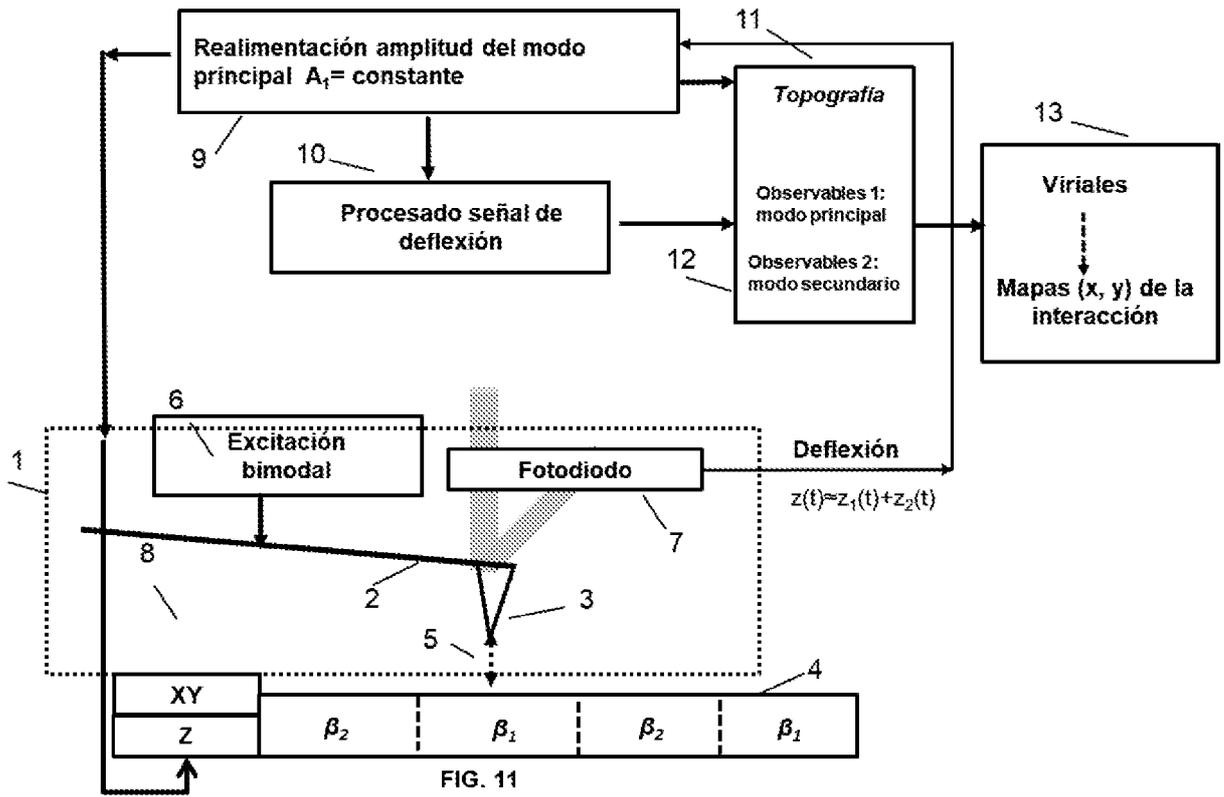


FIG. 10



INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2020/070154

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

INV. G01Q30/04 G01Q60/34

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01Q

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	<p>CHIA-YUN LAI ET AL: "Rapid quantitative chemical mapping of surfaces with sub-2 nm resolution", NANOSCALE, vol. 8, no. 18, 1 Enero 2016 (2016-01-01), páginas 9688-9694, XP055700404, United Kingdom ISSN: 2040-3364, DOI: 10.1039/C6NR00496B citado en la aplicación figuras 1-3 párrafo [ForceMeasurements] párrafo [BimodalAFMOperations] párrafo [ResultsandDiscussions]</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-14

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. <p style="text-align: center;">16 Junio 2020</p>	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional <p style="text-align: center;">30/06/2020</p>
---	--

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Funcionario autorizado <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Polesello, Paolo</p>
N° de fax	N° de teléfono

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	GARCIA RICARDO ET AL: "Nanomechanical mapping of soft matter by bimodal force microscopy", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 49, no. 8, 13 Abril 2013 (2013-04-13), páginas 1897-1906, XP028675085, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2013.03.037 citado en la aplicación figuras 1-6 párrafo [0002] - párrafo [0006] -----	1-14
X	SANGMIN AN ET AL: "Energy transfer between eigenmodes in multimodal atomic force microscopy", NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, GB, vol. 25, no. 47, 5 Noviembre 2014 (2014-11-05), página 475701, XP020273235, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/25/47/475701 [recuperado en 2014-11-05] figuras 1-5 párrafo [0002] - párrafo [0004] -----	1-4,6-8, 13,14
A	SHUAI SHI ET AL: "Interfacial interaction and enhanced image contrasts in higher mode and bimodal mode atomic force microscopy", RSC ADVANCES, vol. 7, no. 87, 1 Enero 2017 (2017-01-01), páginas 55121-55130, XP055705076, DOI: 10.1039/C7RA11635G figuras 1,2,7-10 párrafo [0001] - párrafo [0004] -----	5,9-12
X	Anonymous: "Cypher AFMs There is no other AFM like Cypher for materials and life science research", 1 Febrero 2018 (2018-02-01), páginas 1-16, XP055705586, Recuperado de Internet: URL:https://afm.oxinst.com/assets/uploads/products/asylum/documents/Cypher-Family-Brochure-01FEB2018-web.pdf [recuperado en 2020-06-16] todo el documento -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2020/070154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01Q30/04 G01Q60/34
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHIA-YUN LAI ET AL: "Rapid quantitative chemical mapping of surfaces with sub-2 nm resolution", NANOSCALE, vol. 8, no. 18, 1 January 2016 (2016-01-01), pages 9688-9694, XP055700404, United Kingdom ISSN: 2040-3364, DOI: 10.1039/C6NR00496B cited in the application figures 1-3 paragraph [ForceMeasurements] paragraph [BimodalAFMOperations] paragraph [ResultsandDiscussions] ----- -/--	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 16 June 2020	Date of mailing of the international search report 30/06/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Polesello, Paolo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2020/070154

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GARCIA RICARDO ET AL: "Nanomechanical mapping of soft matter by bimodal force microscopy", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 49, no. 8, 13 April 2013 (2013-04-13), pages 1897-1906, XP028675085, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2013.03.037 cited in the application figures 1-6 paragraph [0002] - paragraph [0006] -----	1-14
X	SANGMIN AN ET AL: "Energy transfer between eigenmodes in multimodal atomic force microscopy", NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, GB, vol. 25, no. 47, 5 November 2014 (2014-11-05), page 475701, XP020273235, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/25/47/475701 [retrieved on 2014-11-05] figures 1-5 paragraph [0002] - paragraph [0004] -----	1-4,6-8, 13,14
A	SHUAI SHI ET AL: "Interfacial interaction and enhanced image contrasts in higher mode and bimodal mode atomic force microscopy", RSC ADVANCES, vol. 7, no. 87, 1 January 2017 (2017-01-01), pages 55121-55130, XP055705076, DOI: 10.1039/C7RA11635G figures 1,2,7-10 paragraph [0001] - paragraph [0004] -----	5,9-12
X	Anonymous: "Cypher AFMs There is no other AFM like Cypher for materials and life science research", 1 February 2018 (2018-02-01), pages 1-16, XP055705586, Retrieved from the Internet: URL:https://afm.oxinst.com/assets/uploads/products/asylum/documents/Cypher-Family-Brochure-01FEB2018-web.pdf [retrieved on 2020-06-16] the whole document -----	1-6,13, 14
A		7-12
A		1-14