

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 721**

21 Número de solicitud: 201830497

51 Int. Cl.:

G01Q 60/34 (2010.01)

G01Q 10/06 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.05.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.11.2019

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**GARCÍA GARCÍA, Ricardo y
ALVAREZ AMO, Carlos**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **MÉTODO DINÁMICO DE MICROSCOPIA DE FUERZAS Y MICROSCOPIO PARA ADQUIRIR DE FORMA SIMULTÁNEA IMÁGENES DE TOPOGRAFÍA Y MAPAS DE FUERZA**

57 Resumen:

Método dinámico de microscopía de fuerzas y microscopio para adquirir de forma simultánea imágenes de topografía y mapas de fuerza.

Método dinámico de microscopía de fuerzas para adquirir imágenes de superficies, determinar de forma directa la fuerza ejercida sobre un material que permite, además, cuantificar las propiedades no topográficas, basado en excitar la micropalanca de un microscopio de fuerzas a una frecuencia menor que la frecuencia de resonancia y mantener constantes la amplitud de oscilación de la misma y la fuerza que se ejerce sobre la superficie mientras se adquiere una imagen.

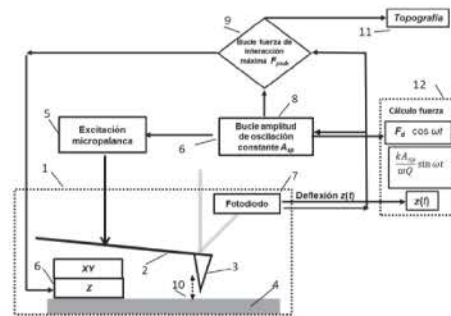


FIG. 1

DESCRIPCIÓN**MÉTODO DINAMICO DE MICROSCOPIA DE FUERZAS Y MICROSCOPIO PARA ADQUIRIR DE FORMA SIMULTANEA IMÁGENES DE TOPOGRAFIA Y MAPAS DE FUERZA**

5

OBJETO DE LA INVENCION Y SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a un método de utilización de un microscopio de fuerza atómica, excitando la micropalanca a una frecuencia menor que la frecuencia de resonancia, siendo la amplitud de la oscilación y la fuerza ejercida los parámetros que se mantienen constantes durante el proceso de adquisición de una imagen de la topografía. Se utiliza la deflexión de la micropalanca y la fuerza de excitación para determinar de forma directa la fuerza instantánea y, a partir de la misma, cuantificar las propiedades nanomecánicas de una muestra a medir.

Este método permite obtener una imagen de la topografía de la superficie y, al mismo tiempo, obtener la dependencia de la fuerza con respecto a la distancia de la punta del microscopio y la superficie de la muestra. A partir de la dependencia de la fuerza con las distancia se pueden determinar diversas propiedades físicas del material.

El presente método dinámico de microscopía de fuerzas encuentra aplicación en el ámbito de la investigación científica y sectores tecnológicos que requieran la caracterización topográfica y la determinación con alta resolución espacial de las interacciones entre la sonda del microscopio y la muestra. Entre esos sectores se mencionan farmacia, alimentación, micro y nanotecnología, polímeros, etc. El método es aplicable a todo tipo de muestras, ya estén formadas por materiales orgánicos, poliméricos, biológicos, semiconductores, metálicos o inorgánicos y estando la muestra inmersa en un medio líquido, gaseoso o en vacío.

30

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

EL microscopio de fuerzas también llamado microscopio de fuerza atómica en esta invención o AFM, (por las siglas en inglés de *atomic force microscopy*) permite la adquisición de imágenes a alta resolución de un amplio rango de materiales. Por ello se ha convertido en una de las técnicas más relevantes para la caracterización de propiedades a

35

escala nanométrica. Como consecuencia de su gran resolución espacial (lateral y vertical), los microscopios de fuerza atómica (AFM) se han introducido tanto en laboratorios de investigación como en departamentos de innovación y control de calidad en diversos sectores industriales (microelectrónica, polímeros, alimentación).

5

Una de las singularidades de la microscopía de fuerzas es su capacidad para obtener información sobre diversas propiedades físicas de un material como el módulo de Young, la constante de Hamaker, la fuerza de adhesión o el coeficiente de viscoelasticidad. Esta capacidad se conoce genéricamente como espectroscopía de fuerzas (H.J. Butt, B. Capella and M. Kappl, "Force Measurements with the Atomic Force Microscope: Technique, Interpretation and Applications" *Surf. Sci. Rep.* **59** 1-152 (2005)).

10

La espectroscopía de fuerzas requiere la determinación de la dependencia de fuerza de interacción con la distancia en cada punto de la superficie. La adquisición de curvas de fuerza de forma simultánea con la adquisición de la imagen topográfica ha dado lugar a un poderoso método de microscopía que de forma genérica se conoce como *force volume*. Estos métodos funcionan a frecuencias bajas (1-100 Hz) típicamente lejos de la frecuencia de resonancia de las puntas que puede encontrarse en el rango entre 20-200 kHz, lo cual implica que la adquisición de un mapa de fuerzas requiera tiempos de varias decenas de minutos. El método de la fuerza pulsada (A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, S. Hild y O. Marti. "The simultaneous measurement of elastic, electrostatic and adhesive properties by scanning force microscopy: pulsed-force mode operation". *Measurement Science and Technology* **8(11)**, 1333 (1997)) hace oscilar el piezoeléctrico que mueve la muestra en sentido vertical a frecuencias de entre 100 Hz y 2 kHz, lo que permite la determinación de propiedades mecánicas de forma más rápida, aunque la fuerza máxima aplicada es relativamente elevada (de decenas de nN). Una variación del método anterior es el método de '*jumping mode*' que permite reducir la fuerza lateral ejercida sobre la muestra durante la adquisición de la imagen (F. Moreno-Herrero, P. J. de Pablo, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M.Baró, "The role of shear forces in scanning force microscopy: a comparison between the jumping mode and tapping mode", *Surface Science* **453**, 152-158 (2000)). Más recientemente, se ha realizado una actualización de los métodos basados en la adquisición de curvas de fuerza como se describe en la invención del documento de patente US 20120131702 A1 '*peak force tapping*', donde se introducen ciertas mejoras como es el uso de desplazamientos sinusoidales y en el uso de la fuerza máxima como parámetro de realimentación. Este método permite obtener las curvas de fuerza frente a la distancia y a partir de las mismas extraer propiedades nanomecánicas como el módulo de Young

35

(Medalsy, D. I.; Muller, D. J. Nanomechanical Properties of Proteins and Membranes Depend on Loading Rate and Electrostatic Interactions. *ACS Nano* 7, 2642 – 2650 (2013)). Este método aunque se ha aplicado con frecuencias de varios kHz presenta problemas de estabilidad en la determinación de la fuerza cuando la frecuencia del movimiento de la punta se aumenta debido a las contribuciones de las fuerzas hidrodinámicas e inerciales que no son consideradas en el citado método. El algoritmo empleado en *peal forcé tapping* no es válido cuando la frecuencia se aproxima a la frecuencia de resonancia de la punta. Las características de este método le impiden determinar propiedades disipativas como la viscosidad. Los valores de esas fuerzas dependen de la relación de frecuencias entre la frecuencia del movimiento y la frecuencia de resonancia de la micropalanca (C.A. Amo and R. Garcia, "Fundamental High-Speed Limits in Single Molecule, Single-Cell, and Nanoscale Force Spectroscopies", *ACS Nano* 10, 7117-7124 (2016). Esos factores impiden que la caracterización de la superficie pueda efectuarse a altas frecuencias con las micropalancas disponibles en la actualidad.

Por otra parte, los métodos dinámicos AFM como los bimodales, descritos en los documentos de patente US 7958563 B2 y US 7921466 B2 y en varias publicaciones científicas (E.T. Herruzo, A.P. Perrino, R. Garcia, "Fast nanomechanical spectroscopy of soft matter", *Nat. Commun.* 5, 3126 (2014); Labuda, A.; Kocun, M.; Meinhold, W.; Walters, D.; Proksch, R. *Generalized Hertz Model for Bimodal Nanomechanical Mapping. Beilstein J. Nanotechnol.* 7, 970-982 (2014)) permiten la obtención de forma simultánea de la topografía y ciertas propiedades del material como el módulo de Young o el coeficiente de viscosidad. El método bimodal es un método paramétrico y no permite obtener de forma directa la dependencia de la fuerza frente a la distancia o al tiempo.

En resumen, ninguno de los métodos expuestos con anterioridad resuelven los problemas que se enfrentarían al adquirir imágenes de alta resolución en topografía, a alta velocidad y de forma simultánea con la adquisición en cada punto de la superficie de la curva de fuerza frente a la distancia con un elevado grado de precisión numérica y control de la fuerza ejercida sobre la muestra. A partir de las curvas de fuerza frente a distancia es posible obtener diversas propiedades mecánicas como el módulo de Young. El método propuesto por la presente invención proporciona una solución a los problemas anteriores.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método dinámico de microscopía de fuerzas que combina la adquisición de imágenes de la superficie (típicamente topografía) con la determinación de la curva de fuerza en función del tiempo o de la distancia en cada punto de la superficie, y a partir de la misma cuantificar las propiedades no topográficas del material.

5 El método está basado en excitar la micropalanca del microscopio a una frecuencia menor que la frecuencia de resonancia, obtener una imagen de la superficie con una realimentación que mantiene un valor constante de la fuerza y otra realimentación que mantiene la amplitud de oscilación de la micropalanca a un valor constante utilizando dos bucles de realimentación; un primer bucle de realimentación ejercido sobre la fuerza que se aplica sobre la muestra y un segundo bucle de realimentación ejercido sobre la amplitud de la oscilación (figura 1).

De esta manera un bucle de realimentación controla la fuerza máxima que en cada ciclo se ejerce sobre la muestra F_{peak} (9) por la punta, responsable de regular la distancia media entre la punta de la micropalanca y la muestra (10) hasta que se alcanza un valor fijo, que se mantiene constante, de la fuerza total, controlando así la realimentación topográfica (11).

Y el bucle de realimentación de la amplitud A (8), varía la amplitud de excitación de la micropalanca mediante una fuerza de excitación (5), manteniendo constante dicha amplitud, A_{sp} .

En cada punto de la superficie, se miden en función del tiempo la deflexión de la micropalanca y la fuerza de excitación. A partir de ellas y de la determinación de las componentes hidrodinámica e inercial de la fuerza se obtiene la fuerza de interacción en función del tiempo. La Figura 2 muestra un esquema del procedimiento para obtener la fuerza instantánea a partir de los parámetros y bucles de realimentación del microscopio.

En una realización del método de la presente invención se han obtenido unas condiciones óptimas que permiten mejorar la rapidez y resolución sobre las contribuciones de la fuerza ejercida sobre la muestra. Para encontrar la estimación requerida que permite un mejor funcionamiento, para ello se emplean la deflexión instantánea de la micropalanca, la fuerza de excitación en función del tiempo que produce su oscilación y el comportamiento sinusoidal de la deflexión de la micropalanca para determinar la fuerza en función del tiempo ejercida sobre la muestra. La selección de los anteriores parámetros proviene de la descripción de la ecuación del movimiento del sistema, que según el método dinámico de microscopía de fuerzas, objeto de la presente invención, definimos como:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -kz(t) - \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + F_{ts} + F_d(t) \cos \omega t \quad (\text{E.1})$$

donde k , z , A_{sp} , ω_0 , $F_d(t)$ son, respectivamente, la constante de fuerza, la deflexión instantánea, la amplitud de referencia de la oscilación, la frecuencia angular de excitación y la amplitud de la fuerza de excitación de la micropalanca; ϖ representa la relación entre la frecuencia angular de excitación de la micropalanca y la frecuencia angular de resonancia, siempre cumpliéndose la condición $\omega < \omega_0$.

Según el método dinámico de microscopía de fuerzas, objeto de esta invención, la deflexión de la micropalanca se puede aproximar como

$$z(t) = z_0 + A_{sp} \cos \omega t \quad (\text{E.2})$$

Según el método dinámico de microscopía de fuerzas, objeto de esta invención, la fuerza ejercida sobre la muestra se puede expresar entonces como

$$F_{ts} = kz(t) + \frac{kA_{sp}}{\varpi^2} \cos \omega t + \frac{kA_{sp}}{\varpi Q} \sin \omega t - F_d(t) \cos \omega t \quad (\text{E.3a})$$

$$F_{ts} = kz(t) + F_{in} + F_{hd} - F_d(t) \cos \omega t \quad (\text{E3.b})$$

donde $\varpi = \omega / \omega_0$.

Así suponiendo E.1 se utiliza el presente método dinámico de microscopía de fuerzas que permite determinar la dependencia de la fuerza frente al tiempo y/o la distancia mediante el siguiente procedimiento:

20

a) colocar en la cabeza de un microscopio de fuerzas (1) una micropalanca (2) con una punta en su extremo (3), que interactúa con la muestra (4), presentando la punta al menos un modo de vibración

b) disponer de dos elementos, una unidad de excitación (5) para hacer vibrar a la micropalanca (2) y una unidad de desplazamiento (6) para desplazar a la micropalanca (2) sobre la muestra (4) o parte de ella;

c) enviar a la unidad de excitación (5), asociada a la micropalanca de la cabeza del microscopio de fuerzas (1) la señal de excitación generada por (5) y que hacen vibrar a la micropalanca)

d) calibrar los siguientes parámetros asociados a la operación de la micropalanca según se describe en la literatura especializada (A. Labuda, M. Kocun, M. Lysy, T. Walsh, J. Meinhold, T. Proksch, W. Meinhold, C. Anderson, R. Proksch, "Calibration of higher eigenmodes of cantilevers" Review of Scientific Instruments 87. 073705 (2016)):

35 - constante de fuerzas, k ;

- factor de calidad, Q ;
- frecuencia de resonancia de la micropalanca, f_0 , $\omega_0=2\pi f_0$;
- sensibilidad óptica del fotodiodo o del sistema de detección que tuviese

el sistema

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

d) detectar, mediante un sistema adaptado al efecto, la señal de deflexión de la micropalanca (7);

e) detectar, mediante un sistema adaptado al efecto, la deflexión de la micropalanca;

- f) estimar la contribución inercial a la fuerza mediante la hipótesis de una deflexión sinusoidal a partir de:

$$F_i = \frac{kA_{sp}}{\omega^2} \cos \omega t$$

- g) estimar la contribución a la fuerza debido al término hidrodinámico a partir de:

$$F_{hd} = \frac{kA_{sp}}{\omega Q} \sin \omega t$$

- h) comprobar que se cumplen las siguientes condiciones según las siguientes etapas:

- 15 h.1) la frecuencia de excitación de la micropalanca es mucho menor que la frecuencia de resonancia de la micropalanca, preferentemente al menos 10 veces menor.

- h.2) verificar que la fuerza inercial F_i es mucho menor que al menos otro de los componentes de la ecuación E.3b que contribuyen a calcular la fuerza total ejercida sobre la muestra.

- i) fijar los bucles de realimentación que comprenden

- un bucle de realimentación que controla la fuerza máxima que en cada ciclo se ejerce sobre la muestra F_{peak} (9) por la punta, responsable de regular la distancia media entre la punta de la micropalanca y la muestra (10) hasta que se alcanza un valor fijo, que se mantiene constante, de la fuerza total, controlando así la realimentación topográfica (11).

- un bucle de realimentación de la amplitud A (8), donde se hace variar la amplitud de excitación de la micropalanca mediante una fuerza de excitación (5), manteniendo constante dicha amplitud, A_{sp} .

- 30 j) detectar, mediante un sistema, (7) adaptado al efecto, típicamente un fotodiodo, la señal de deflexión de la palanca y a a partir de ella obtener la curva de fuerzas en función del tiempo o de la distancia ,

- k) adquirir una imagen de topografía mediante y asociar a cada pixel de la misma una curva de fuerzas

Se puede transformar mediante el empleo de fórmulas analíticas, la fuerza en función de la separación punta-muestra en mapas paramétricos de las propiedades de la muestra y así obtener todo tipo de propiedades mecánicas, eléctricas, etc de la muestra de forma cualitativa e incluso cuantitativa.

5

Según el presente método dinámico de microscopía de fuerzas, en la etapa (b) del método en el que se genera la señal de excitación, la micropalanca es excitada según una señal sinusoidal de una frecuencia menor (pero que puede ser del mismo orden de magnitud al contrario que los métodos del estado de la técnica que trabajan a frecuencias mucho más

10

$$F_d(t) = F_0(t) \cos(2\pi ft) \quad (E.4)$$

donde F_0 es la amplitud de excitación de la fuerza de excitación y f es la frecuencia de excitación. La amplitud de la fuerza de excitación se calcula en cada instante a partir del lazo de realimentación de la amplitud de la micropalanca como:

15

$$F_0(t) = P(A(t) - A_{sp}) + I \int_0^t (A(t') - A_{sp}) dt' \quad (E.5)$$

donde A , A_{sp} , P , I son, respectivamente, la amplitud de la oscilación, el valor de la amplitud de referencia, la ganancia proporcional y la ganancia integral.

Según una posible forma de realización, en la etapa (i) del método dinámico de microscopía de fuerzas, se utiliza la deflexión de la micropalanca, z , y la fuerza de excitación para hallar la fuerza instantánea entre la punta y la muestra según la siguiente relación matemática:

20

$$F_{ts} = kz(t) - F_d(t) \cos 2\pi ft + \frac{kA_{sp}}{\omega Q} \sin 2\pi ft \quad (E.6)$$

Esta fórmula es válida siempre que se cumpla la condición h.2, de otra manera la fuerza se calcula mediante la expresión E.3a.

25

Según el presente método dinámico de microscopía de fuerzas, en la etapa (j) la distancia instantánea entre la punta y la muestra se determina a partir de la ecuación,

$$d = a_0 + z(t) + z_c - A_{sp} \cos 2\pi ft \quad (E.7)$$

30

donde a_0 es un parámetro molecular, como referencia vale 0.165 nm, z_c es la altura media de la micropalanca sobre la muestra y $z(t)$ la deflexión. La distancia media entre la punta de la micropalanca y la muestra se controla, opcionalmente, manteniendo constante el valor máximo de la fuerza entre la punta y la muestra, $F_{ts}(t)$ en otro lazo de realimentación, mientras la micropalanca se desplaza a lo largo y ancho de la muestra.

Según una posible forma de realización, en la etapa (k) del método los datos mostrados en las curvas de fuerzas se convierten en mapas paramétricos de propiedades de la muestra, mediante el ajuste de la curva de fuerzas a distintos modelos de interacción.

- 5 En un caso particular la fuerza de interacción se puede modelar de acuerdo a la teoría de Sneddon (Sneddon, I. N. "The Relation Between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile". 1965, *International Journal of Engineering Science*, 3 47-57.), y el módulo de Young efectivo, E_{eff} , se determina a partir de la ecuación siguiente

10

$$F = \alpha E_{eff} \delta^\beta \quad (E.8)$$

- donde δ es la indentación; α es un coeficiente que depende de la geometría y el coeficiente de Poisson y β es un factor geométrico que depende de la forma de la punta. Por ejemplo para una punta semi-esférica $\alpha=4/3 R^{1/2}$ y $\beta=3/2$. La indentación se determina a partir

15

$$\delta = -d \text{ (cuando } d \leq 0) \quad (E.9)$$

donde d es la distancia entre la punta y la muestra.

- Según una forma de realización del presente método dinámico para cuantificar propiedades no topográficas en microscopía de fuerzas, la micropalanca del microscopio opera en régimen atractivo o de no contacto, y la fuerza de interacción entre la punta y la muestra se modela de acuerdo al siguiente modelo matemático, conocido como modelo de Van der Waals:

20

$$F_{vdw}(d) = -\frac{HR}{6d^2} \quad (E.10)$$

- 25 donde H es la constante de Hamaker.

Según una forma de realización del presente método dinámico para cuantificar propiedades no topográficas en microscopía de fuerzas, la fuerza de interacción viscoelástica entre la punta y la muestra se modela de acuerdo al siguiente modelo matemático:

$$F_{vis}(t) = \alpha \delta(t)^{\beta-1} [\beta 3 \eta \dot{\delta}(t)] \quad (E.11)$$

- 30 donde η es el coeficiente de viscosidad de la muestra; α es un coeficiente que depende de la geometría y el coeficiente de Poisson y β es un factor geométrico que depende de la forma de la punta. Por ejemplo para una punta semi-esférica $\alpha=4/3 R^{1/2}$ y $\beta=3/2$

Según el método dinámico para cuantificar propiedades no topográficas objeto de la presente invención, el sistema punta-micropalanca se puede situar sobre una muestra

heterogénea para medir diversas propiedades mecánicas como el módulo de Young efectivo, E_{eff} de la muestra, el coeficiente de viscosidad y/o la constante de Hamaker, H , de la interfase.

5 Según una forma del presente método dinámico para cuantificar propiedades no topográficas en microscopía de fuerzas, objeto de la presente invención, la medida se puede realizar teniendo la muestra inmersa en líquido.

10 Según una forma de realización del presente método dinámico para cuantificar propiedades no topográficas en microscopía de fuerzas, objeto de la presente invención, la medida se puede realizar teniendo la muestra inmersa en un medio gaseoso.

15 Según una forma del presente método dinámico para cuantificar propiedades no topográficas en microscopía de fuerzas, objeto de la presente invención, la medida se puede realizar teniendo la muestra en vacío.

La invención comprende un sistema que implementa el método dinámico de microscopía de fuerzas de la presente invención, en particular el sistema puede comprender un microscopio de fuerza atómica.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

25 Las siguientes figuras muestran diversas formas de realización del presente método dinámico de microscopía de fuerzas para medir de forma simultánea la topografía y los mapas de fuerzas.

30 Figura 1: Muestra un esquema del funcionamiento de método dinámico de microscopía de fuerzas de la invención bajo la existencia de dos bucles de realimentación, uno actuando sobre la fuerza máxima ejercida sobre la muestra y otro actuando sobre la amplitud de oscilación.

Figura 2: Muestra un esquema del método objeto de la presente invención con los observables y valores necesarios para determinar la fuerza de interacción entre la punta y la muestra.

35

Figura 3. Muestra un esquema del método objeto de la presente invención que incluye las etapas más relevantes del método.

5 Figura 4: Muestra los resultados de una simulación del método objeto de la presente invención con las diferentes señales en función del tiempo que permiten determinar la fuerza de interacción en función del tiempo para una muestra elástica de 1 GPa de módulo de Young. La fuerza del modelo está descrita por la E.8 para una punta de radio $R= 5$ nm.

10 Figura 5: Muestra una gráfica comparativa entre la curva de fuerzas simuladas y la obtenida mediante la aplicación del método descrito en la presente invención reconstrucción efectuada por el método. La gráfica se ha generado a partir de los datos de la Figura 4.

15 Figura 6: Muestra los resultados de una simulación del método objeto de la presente invención con las diferentes señales en función del tiempo que permiten determinar la fuerza de interacción en función del tiempo para una muestra elástica de 1 kPa de módulo de Young. La fuerza del modelo está descrita por la E.8 para una punta de radio $R= 500$ nm.

20 Figura 7: Muestra una gráfica comparativa de una simulación numérica donde se compara la fuerza en función de la distancia del modelo y la obtenida mediante la aplicación del método descrito en presente invención reconstrucción efectuada por el método. La gráfica se ha generado a partir de los datos de la Figura 6.

25 Figura 8: Muestra los resultados de una simulación del método objeto de la presente invención con las diferentes señales en función del tiempo que permiten determinar la fuerza de interacción en función del tiempo. La fuerza del modelo está descrita por la E.10 para una muestra con $H= 10^{-18}$ J. Radio $R= 50$ nm.

30 Figura 9: Muestra una gráfica comparativa entre donde compara la fuerza en función de la distancia del modelo y la obtenida mediante la aplicación del método descrito en presente invención (simulación numérica). La gráfica se ha generado a partir de los datos de la Figura 8.

35 Figura 10: Muestra los resultados de una simulación del método objeto de la presente invención con las diferentes señales en función del tiempo que permiten determinar la la fuerza de interacción atractiva en función del tiempo. La fuerza del modelo está descrita por la E.11 para una muestra con $E_{eff}= 10$ kPa, $\eta= 100$ Pa s. Radio $R= 300$ nm.

Figura 11: Muestra una gráfica comparativa entre donde compara la fuerza en función de la distancia del modelo y la obtenida mediante la aplicación del método descrito en presente invención (simulación numérica). La gráfica se ha generado a partir de los datos de la Figura 10.

5

REIVINDICACIONES

1. Método de caracterización de materiales basado en microscopía de fuerza para adquisición de imágenes de la superficie de una muestra (4) junto con la determinación de la curva de fuerza en cada punto de la superficie de la muestra (4), donde se efectúa un desplazamiento de una punta (3) de una micropalanca (2) respecto a la muestra (4) o viceversa mientras se aplica excitación de una micropalanca a una frecuencia inferior a la frecuencia de resonancia,
- estando el método caracterizado por que comprende:
- 10 - obtener una imagen de la superficie de la muestra (4) aplicando un primer bucle de realimentación donde se mantiene un valor constante de la fuerza máxima que se ejerce sobre la muestra (4), y
 - obtener una imagen de la superficie de la muestra (4) aplicando un segundo bucle de realimentación donde se mantiene un valor constante de la amplitud de oscilación de la micropalanca (2).
- 15
2. Método según reivindicación 1 caracterizado por que comprende:
- a) colocar en la cabeza de un microscopio de fuerzas (1) la micropalanca (2) con la punta (3) en su extremo libre de tal manera que interactúa con la muestra (4), donde la punta (3) presenta al menos un modo de vibración,
 - 20 b) disponer una unidad de excitación (5) para hacer vibrar a la micropalanca (2) y una unidad de desplazamiento (6) para desplazar a la micropalanca (2) sobre al menos parte de la muestra (4);
 - c) excitar la micropalanca (2) mediante la unidad de excitación (5) asociada a la micropalanca (2), haciéndola vibrar ;
 - 25 d) indicar:
 - la constante de fuerzas, k ;
 - el factor de calidad, Q ;
 - la frecuencia de resonancia de la micropalanca, f_0 , $\omega_0=2\pi f_0$;
 - la inversa de la sensibilidad óptica del fotodiodo; y
 - 30 - el radio, R , de la punta de la micropalanca;
 - e) detectar, la señal de deflexión de la micropalanca (7);
 - f) estimar la contribución inercial a la fuerza mediante :

$$F_i = \frac{kA_{sp}}{\omega^2} \cos \omega t$$

siendo:

k : constante de fuerzas,

ω : frecuencia angular de excitación

A_{sp} : amplitud

g) estimar la contribución a la fuerza debido al término hidrodinámico mediante

$$F_{hd} = \frac{kA_{sp}}{\omega Q} \sin \omega t$$

5

h) comprobar:

h.1) que la frecuencia de vibración de la micropalanca (2) es inferior a la frecuencia de resonancia del modo de vibración más próximo;

10

h.2) que la amplitud de vibración de la micropalanca (2) es mayor que la longitud de escala de la fuerza de interacción, y

h.3) comparar el valor de la fuerza inercial con el de los otros componentes de la fuerza ejercida sobre la muestra (4).

i) fijar los bucles de realimentación de realimentación donde:

15

-fijar el primer bucle de realimentación, que controla el valor de la fuerza máxima que en cada ciclo se ejerce sobre la muestra F_{peak} , comprende aproximar la micropalanca (2) a la muestra (4), o viceversa, hasta que se alcanza un valor fijo, que se mantiene constante, de la fuerza total, y

20

-fijar el segundo bucle de realimentación de la amplitud A , comprende hacer variar la amplitud de excitación de la micropalanca mediante una fuerza de excitación para mantener constante la amplitud a un valor de referencia A_{sp} .

j) adquirir al menos una imagen de la superficie de la muestra (4) ,y

25

k) asociar a cada pixel de la misma una curva de fuerzas según E.3a o E6. Se utilizará E.6 si la fuerza inercial es comparable a alguno de los otros componentes de la fuerza ejercida sobre la muestra.

30

3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que comprende transformar datos de las curvas de fuerzas en mapas paramétricos de propiedades de la muestra (4) mediante ajuste de la curva de fuerzas a distintos modelos de interacción.

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la micropalanca (2) es excitada mediante al menos una de: excitación mecánica, excitación eléctrica, magnética, excitación térmica y excitación fototérmica.

5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores , caracterizado por que la caracterización comprende medir propiedades mecánicas de la muestra (4) seleccionadas de entre el grupo consistente en: Módulo de Young efectivo, E_{eff} , la viscosidad η , y la constante de Hamaker.

5

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la muestra (4) se encuentra: inmersa en líquido o en vacío.

7. Microscopio de fuerza (1) caracterizado por que se encuentra adaptado para llevar a cabo el método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

10

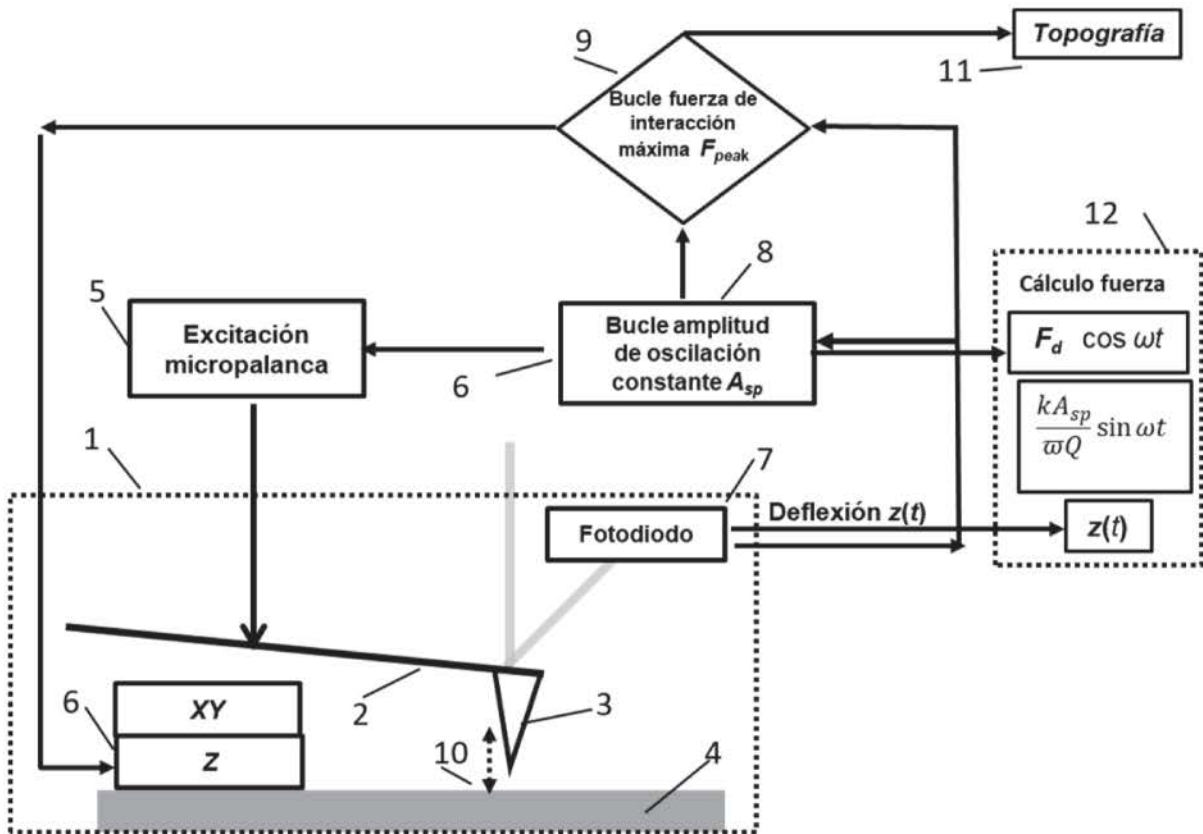


FIG. 1

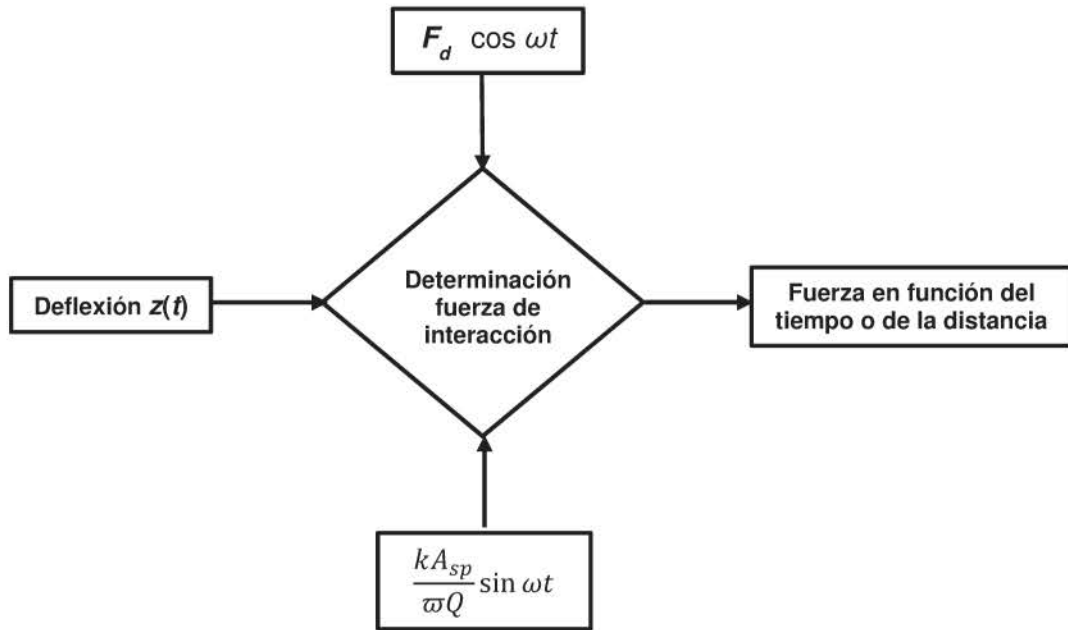


FIG. 2

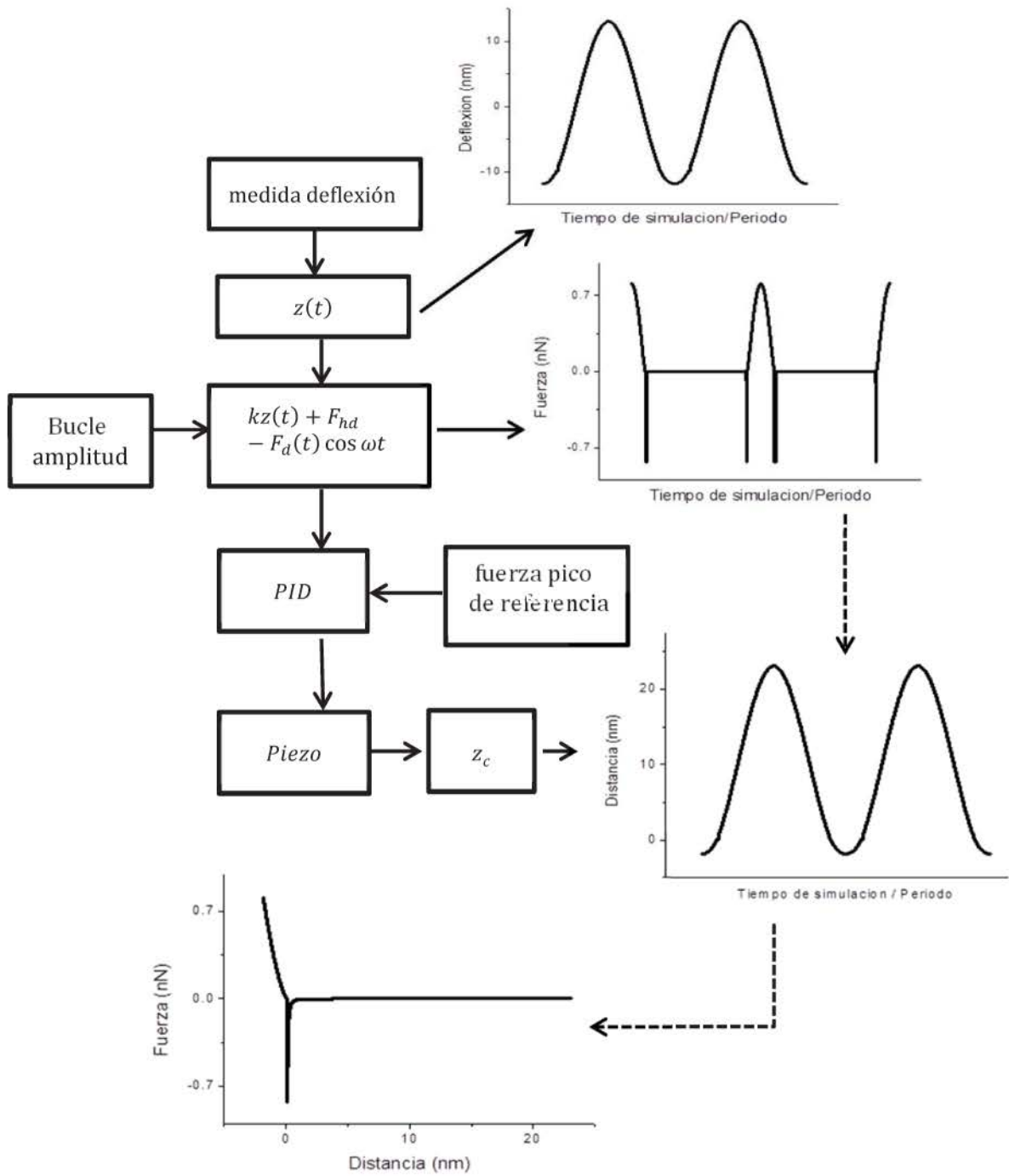


FIG 3

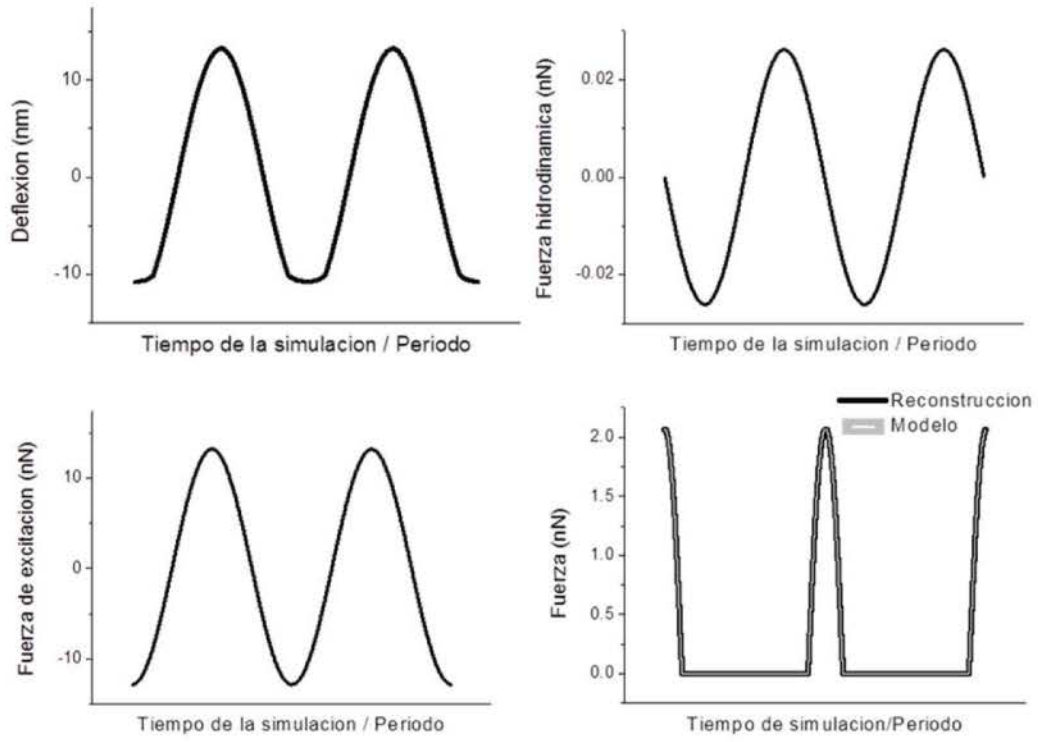


FIG 4

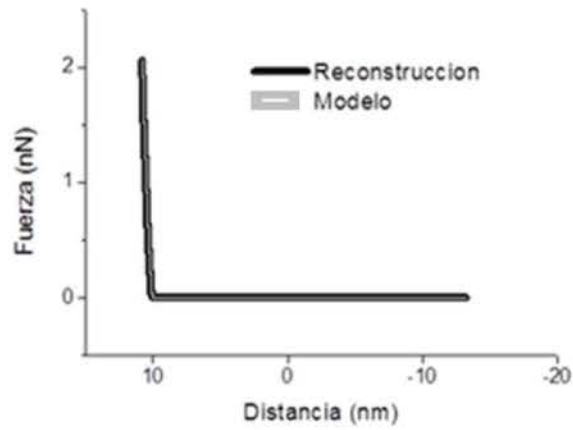


FIG 5

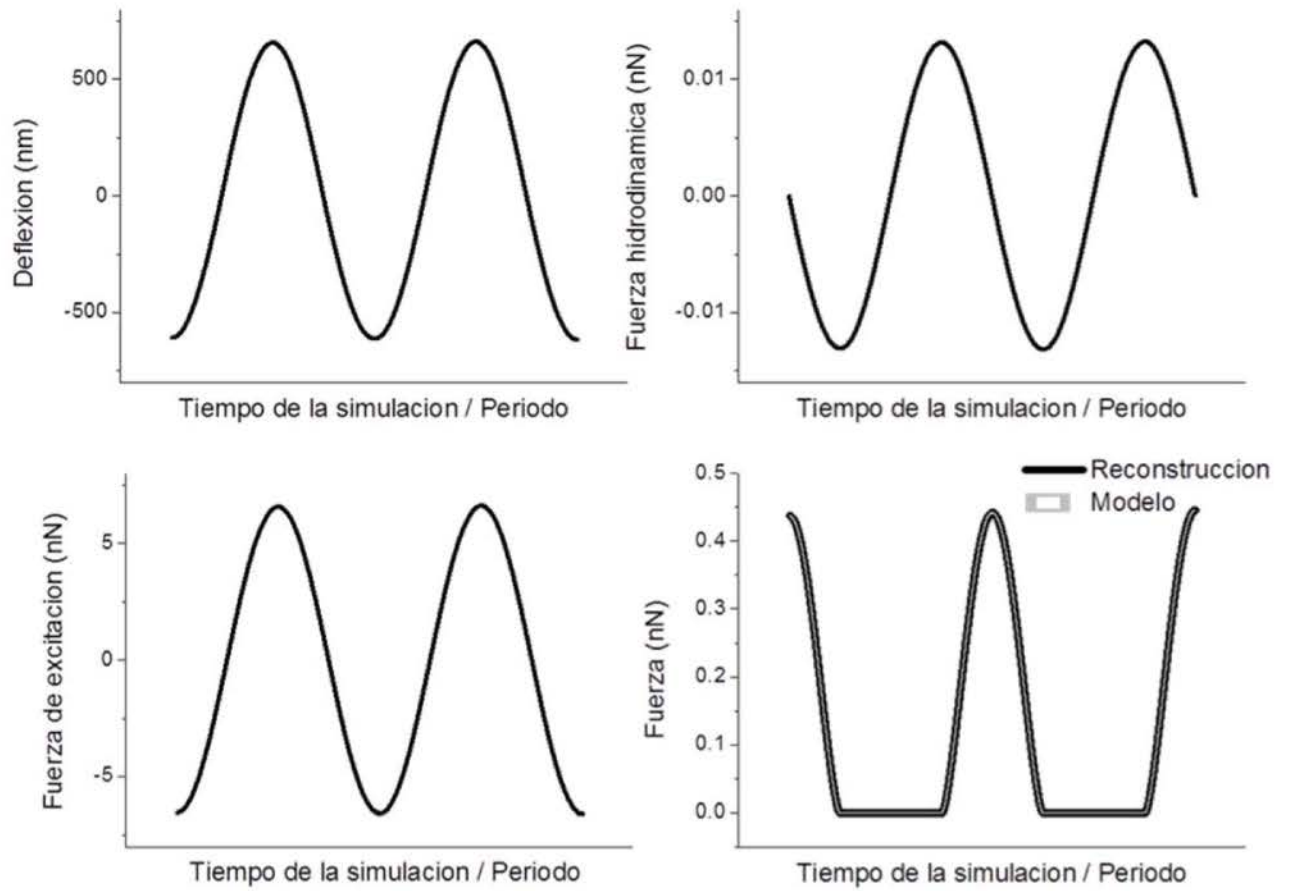


FIG 6

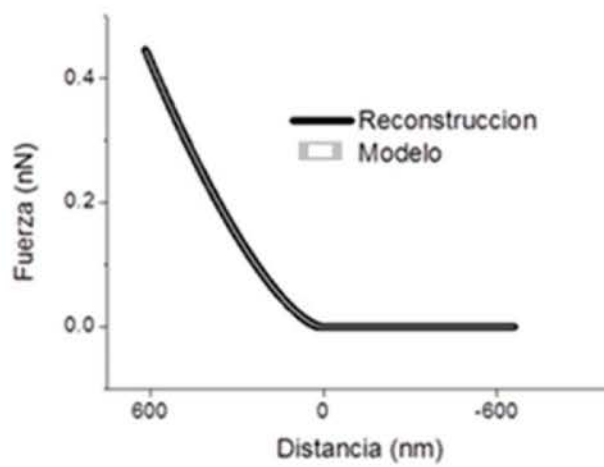


FIG 7

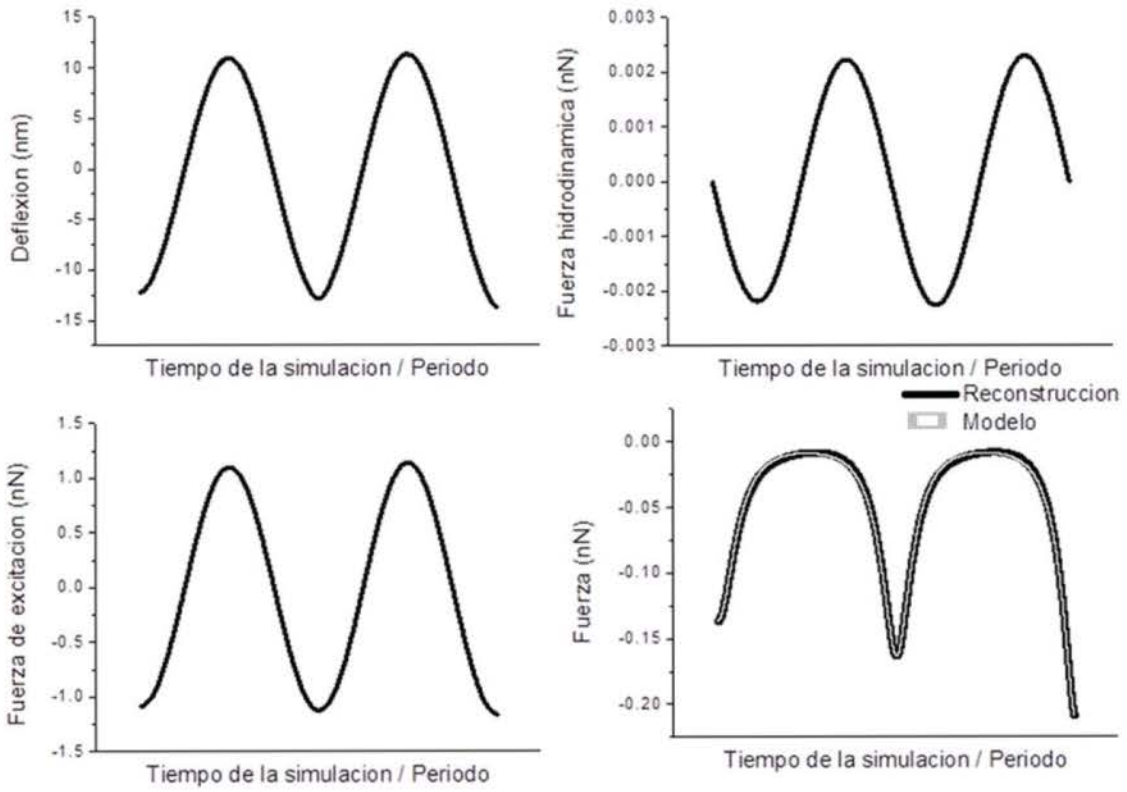


FIG 8

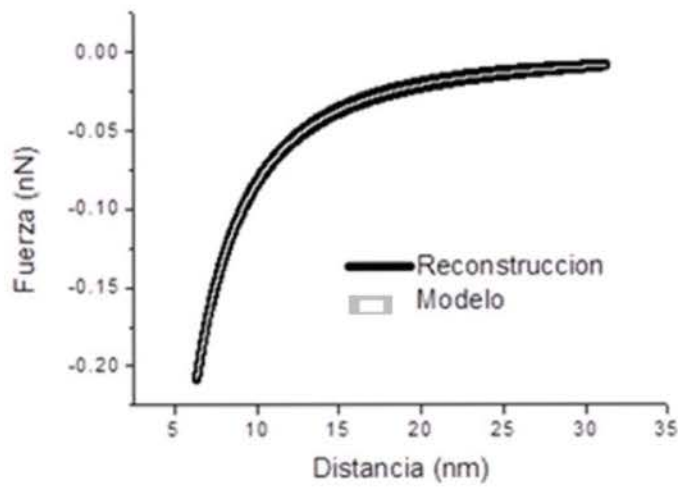


FIG 9

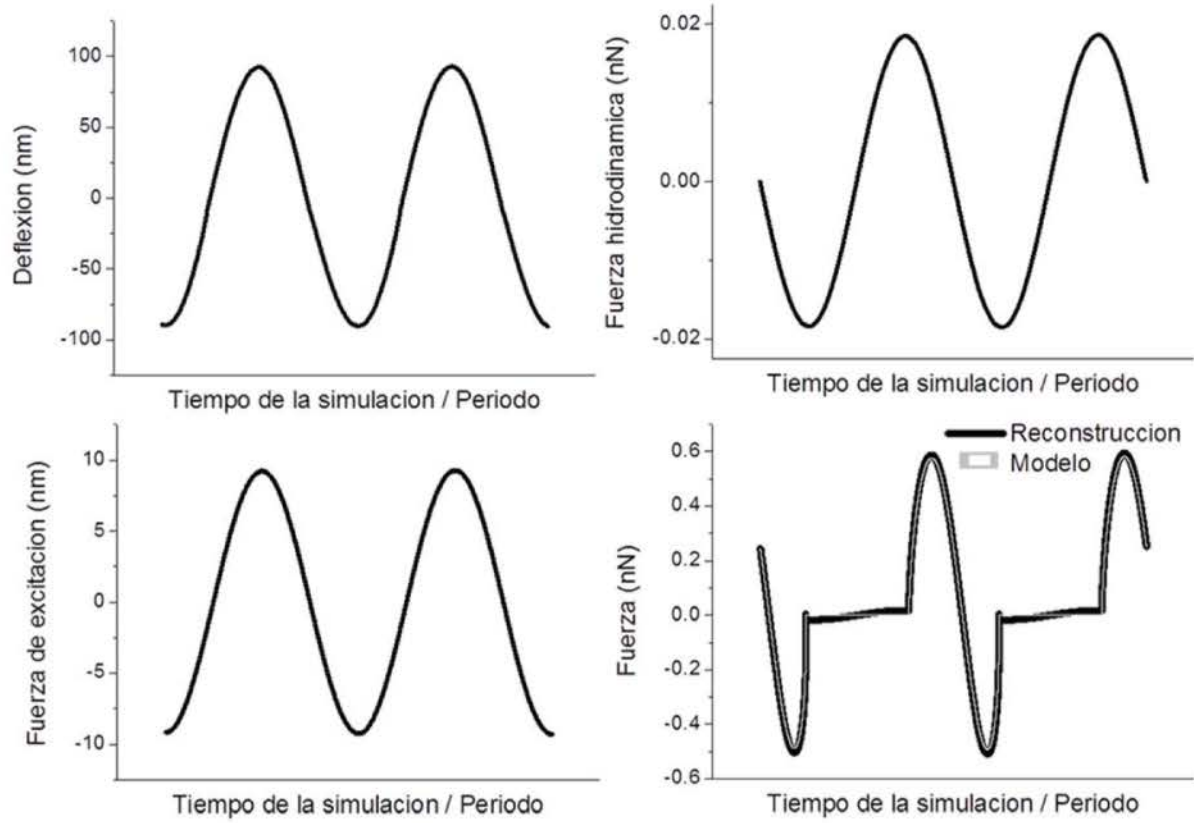


FIG 10

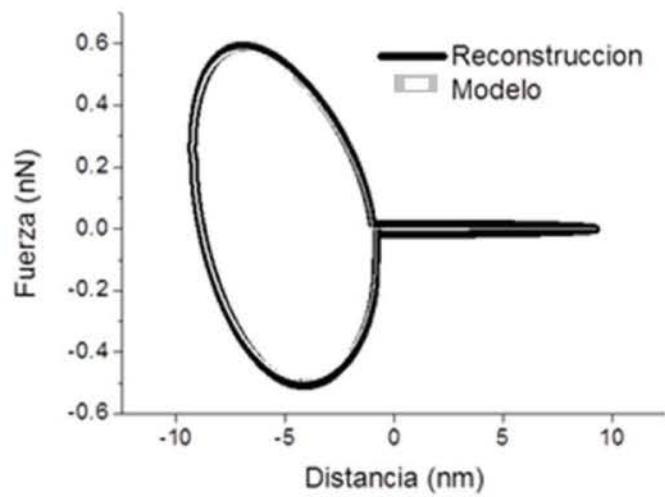


FIG 11



- 21 N.º solicitud: 201830497
22 Fecha de presentación de la solicitud: 23.05.2018
32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: **G01Q60/34** (2010.01)
G01Q10/06 (2010.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | 56 Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| X A | US 2009/0139315 A1 (WANG, C. et al.) 04/06/2009, resumen; párrafos [0003]-[0008], [0012]-[0016], [0027]-[0034], [0052]; figuras 3 y 5A. | 7 1, 3, 4, 6 |
| X A | EP 2045818 A1 (CSIC) 08/04/2009, Resumen; párrafos [0004], [0013]-[0026], [0030]-[0045]; figura 1. | 7 1-6 |
| A | US 2012/0131702 A1 (SHI, J. et al.) 24/05/2012, resumen; párrafos [0012], [0016], [0020]-[0022], [0026], [0050]-[0058], [0125], [0130]-[0132], [0142], [0151]-[0154]; figura 10. | 1-7 |
| A | AMO, C. & GARCÍA, R. "Fundamental High-Speed Limits in Single-Molecule, Single-Cell, and Nanoscale Force Spectroscopies". ACS Nano, 2016, Vol. 10, Páginas 7117-7124 [en línea][recuperado el 04/02/2019]. DOI: 10.1021. | 1-7 |
| A | ROSA-ZEISER, A. et al. "The simultaneous measurement of elastic, electrostatic and adhesive properties by scanning force microscopy: pulsed-force mode operation". Measurement Science and Technology, 1997, Vol. 8, Páginas 1333-1338 [en línea][recuperado el 06/02/2019]. | 1-7 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
13.02.2019

Examinador
Ó. González Peñalba

Página
1/2

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

G01Q, G12B

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

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC