

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

CONTRIBUCIÓ A LA CARACTERITZACIÓ DEL MICROSCOPI DE FORÇA ATÒMICA

Víctor Barcons Xixons

Director: Dr. Josep Font Teixidó

PROGRAMA DE DOCTORAT DE RECURSOS NATURALS I MEDI AMBIENT

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA DE MANRESA

Manresa, Juny de 2013

Tesi presentada per obtenir el títol de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya

Resum

Des de la seva creació, el microscopi de força atòmica (AFM) ha estat àmpliament utilitzat sobretot per la caracterització de superfícies, obtenint imatges topogràfiques amb una resolució espacial de l'ordre o fins i tot inferior al nanòmetre. L'AFM també ha estat utilitzat per manipular matèria a la nanoescala. El fet de no necessitar de materials o superfícies conductores elèctriques, l'ha convertit en un instrument valuós per camps com la química, la geologia i la ciència dels materials. Gràcies a que pot treballar en condicions ambientals i favorables a la vida, és a dir, en aire o líquid i amb la presència d'un determinat grau d'humitat ambiental, sense necessitat de fer el buit ni de recobrir les mostres amb capes conductores, el converteix en una eina única per a la biologia.

Les contribucions a la caracterització de l'AFM permeten millorar les seves prestacions i a la vegada avançar en la comprensió dels fenòmens físics a nivell de la nanoescala.

En aquest treball presentem el desenvolupament d'una metodologia objectiva i la seva implementació numèrica corresponent, que proporciona informació quantitativa sobre la sensibilitat que podem obtenir, en termes de resolució espacial, dels dos modes dinàmics més utilitzats en l'AFM. Utilitzem el concepte d'horitzó espacial per descriure i quantificar la capacitat potencial de cada mode dinàmic per detectar un defecte atòmic en una superfície, contràriament a treballs anteriors que eren qualitius i relativament subjectius.

També presentem estudis numèrics relacionats amb els fenòmens nanoscalars que tenen lloc quan hi ha interacció entre dues superfícies recobertes de capes d'aigua absorbides i la pertinent formació i ruptura de ponts capil·lars. Els resultats obtinguts reproduïen més acuradament el comportament experimental observat, que no havia estat anteriorment reproduït ni publicat. Concretament, en aquesta contribució reportem per primera vegada l'existència d'una força neta atòmica d'interacció pràcticament independent de la distància de separació. Aquesta força s'estén a uns quants nanòmetres per sobre de superfícies que han estat exposades durant un temps a la humitat en condicions ambientals.

Finalment presentem un estudi on relacionat amb fenòmens i propietats químiques i/o mecàniques de la nanoescala, com ara la presència de capes d'aigua absorbides, hi discutim com es produeix l'excitació de subharmònics en l'AFM dinàmic. S'analitza la possibilitat d'utilitzar els subharmònics com una eina per a la detecció d'aigua sobre superfícies heterogènies a la nanoescala.

Paraules clau: AFM, nanoescala, modes dinàmics, resolució atòmica, capil·laritat, subharmònic.

Codis UNESCO: 230112 Microscòpia, 331107 Instruments Electrònics, 339900 Altres Especialitats Tecnològiques (Nanotecnologia).

Abstract

Since its inception, the atomic force microscope (AFM) has been broadly employed for surface characterization, where topographic images have been obtained with a resolution in the order of nanometer or less. The AFM has also been employed to manipulate matter at the nanoscale. Since the surfaces do not need to be electrical conductors, AFM has become a valuable tool for fields such as chemistry, geology and materials science. The fact that the AFM can be operated under environmental and bio-friendly conditions, that is, in air, in liquid, in the presence of environmental moisture, without requiring a vacuum and without the need to coat the samples with conductive materials, makes it a unique tool for biology.

Contributions to the characterization of the AFM allow improving its performance and simultaneously advance in the understanding of physical phenomena at the nanoscale.

This work presents the development, and the corresponding numerical implementation, of a methodology that provides quantitative information about the sensitivity that can be obtained in terms of spatial resolution in the two main modes of dynamic AFM. The concept is employed to describe and quantify the capacity of each dynamic mode to detect an atomic defect in a surface as opposed to previous works which were qualitative and relatively subjective.

We further present numerical models related to nanoscale phenomena observed in the interaction between water films absorbed on surfaces and the corresponding formation and rupture of capillary bridges. The results presented here accurately reproduce phenomena that has not been previously reproduced nor reported. In particular, in this work we report for the first time the existence of an atomic net interaction force that is practically independent of the separation. The force extends a few nanometers above surfaces exposed to moisture over time in ambient conditions.

Finally, a study related to chemical and/or mechanical nanoscale properties and phenomena, such as the presence of absorbed water layers, is presented and discussed in terms of subharmonic excitation in dynamic AFM. A theory with the potential of employing subharmonics as a tool for the detection of water on nanoscale heterogeneous surfaces is also put forward.

Keywords: AFM, nanoscale, dynamic modes, atomic resolution, capillary, subharmonic.

UNESCO codes: 230112 Microscopy, 331107 Electronics Instruments, 339900 Other Technological Specialities (Nanotechnology).

Pròleg

Tot va començar al 2008 quan en Sergi Santos va començar el seu doctorat al Departament de Biologia Molecular de la Universitat de Leeds i ens va demanar de col·laborar per construir un model numèric per simular la dinàmica d'un microscopi de força atòmica (AFM).

Ja des de les primeres versions del model en Matlab vam veure que la col·laboració era tot un èxit. El model reproduïa els resultats experimentals que anava obtenint en Sergi i això ens permetia trobar explicacions físiques als fenòmens a nanoescala observats.

Tot plegat va servir per realitzar les primeres publicacions notables al 2010 que culminaven la tesi d'en Sergi sobre aplicacions de l'AFM en la microscòpia biomolecular.

La col·laboració amb en Sergi ha continuat en la seva etapa post-doctoral a l'institut Masdar de Ciència i Tecnologia d'Abu Dhabi. Els fruits d'aquests treballs conjunts en aquest tres últims cursos ens permet presentar aquesta tesi on realitzem diverses contribucions en el món de l'AFM.

El model de Matlab se'ns va fer gran i el temps de simulació es va disparar, de manera que es feia molt complicat d'obtenir els resultats. El producte del temps d'execució pel gran número de simulacions que necessitàvem de realitzar ho va fer inviable.

Vam optar per implementar els nous models i els diferents algoritmes numèrics de resolució d'equacions diferencials en llenguatge C. El temps de simulació el vam reduir en un factor de 10 i això ens va permetre plantejar nous reptes, com analitzar els resultats en mode freqüència.

Per altra banda, en la línia de recerca en nanotecnologia en què treballa en Sergi, dirigida per en Matteo Chiesa, tenen un projecte obert on estan molt interessats en la millora del rendiment dels panells solars via la disminució de les substàncies que habitualment s'hi adhereixen a la superfície.

Les capes d'aigua nanoescalars absorbides per les superfícies semblen jugar un paper fonamental en aquest i en pràcticament tots el processos que involucrin qualsevol tipus de superfícies exposades al medi ambient. Per treballar en aquest nou camp, en aquell moment va ser important establir col·laboració amb l'Albert Verdguer, especialista en la matèria, del Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia del CSIC de Bellaterra.

L'objectiu global que ens vam fixar va ser el de contribuir a caracteritzar el microscopi de força atòmica en l'aspecte de millorar o ajudar a conèixer les seves prestacions. L'instrument funciona amb les interaccions que s'estableixen a la nanoescala entre el sensor de l'AFM i la superfície que volem visualitzar, de manera que amb l'objectiu plantejat també estaríem caracteritzant interaccions a la nanoescala com les que existeixen amb les capes d'aigua absorbides.

Els diferents objectius els detallem al capítol 1 i es desenvolupen en els capítols 2, 3 i 4. Cal dir que aquests capítols són autocontinguts, es a dir, que es poden llegir aïllats un de l'altre, de manera que les referències creuades entre capítols són escasses i fins i tot s'ha optat per repetir algun dels continguts per poder disposar de tota l'informació necessària en el lloc on s'està llegint.

Finalment només dir que al capítol 5 es detallen les conclusions i aportacions de la tesi, també s'apunten possibles línies de treball futur.

Voldria agrair el suport dels meus companys de l'Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa.

Està clar que aquesta tesi representa les contribucions d'un equip de persones a les quals voldria profundament agrair la seva col·laboració.

Al Josep Font, per la direcció de la tesi.

Pel que fa a col·laboració en la part experimental i la seva interpretació, a l'Albert Verdaguer del Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia CIN2 del CSIC-ICN de Bellaterra, també al Matteo Chiesa i al seu grup del Laboratory of Energy and Nanosciences, Masdar Institute of Science and Technology d'Abu Dhabi, en particular al Karim R. Gadelrab.

A la Maritsa Kissamitaki pel seus dissenys dels gràfics i il·lustracions.

I molt especialment al Sergi Santos, ja que sense ell, tot això no hauria estat possible.

Per acabar, dedico aquest treball a la Roser i a en Gerard, si més no com una petita compensació pel temps que hauria pogut estar amb ells i no hi he estat.

Índex

Resum	3
Abstract	4
Pròleg	5
Índex	7
Índex de figures	9
Llistat d'abreviatures i símbols	11
Glossari	13
1. Introducció	15
1.1. Estat de la qüestió	15
1.2. Objectius	21
2. Horitzó espacial en el modes de modulació d'amplitud i freqüència de l'AFM	23
2.1. Plantejament	26
2.1.1. La força de van der Waals entre el <i>tip</i> i un únic àtom	30
2.1.2. Força entre un <i>sample</i> cilíndric i el <i>tip</i>	31
2.1.3. Força entre un <i>sample</i> cilíndric i el <i>tip</i> , cas de contacte	32
2.1.4. Discretització	32
2.2. Quantificació del <i>Spatial Horizon</i>	33
2.2.1. Determinació de la sensibilitat dels dos modes	34
2.2.2. <i>Spatial Horizon</i> d'un sol defecte atòmic	36
2.3. Conclusions	41

3. Interaccions capil·lars a la nanoescala en els modes dinàmics de l'AFM	43
3.1. Mètodes i models utilitzats	46
3.1.1. La força capil·lar	47
3.1.2. Diferents escenaris considerats en les interaccions capil·lars	50
3.2. Resultats obtinguts	57
3.2.1. Cas d'una sola <i>asperity</i> sense formació del pont capil·lar	57
3.2.2. Cas d'una sola <i>asperity</i> amb formació del pont capil·lar	58
3.2.3. Cas de múltiples <i>asperities</i>	63
3.3. Corbes experimentals de fase i amplitud obtingudes amb diferents <i>samples</i>	66
3.4. Conclusions	73
4. Detecció de la presència de capes d'aigua absorbides per la superfície per mitjà de l'excitació de subharmònics en el mode AM-AFM	75
4.1. Model i mètodes	77
4.2. Resultats i discussió	81
4.2.1. L'expressió analítica per a l'estabilitat i les seves conseqüències	81
4.2.2. Subharmònics i els cicles límit	84
4.2.3. Conseqüències per l'alçada aparent	94
4.3. Diferents mecanismes d'excitació de subharmònics	99
4.4. Conclusions	107
5. Capítol final	109
5.1. Conclusions	109
5.2. Publicacions derivades de la tesi	112
5.3. Línies de treball futures	114
6. Referències	117

Índex de figures

2.1 Esquema del <i>tip</i> vibrant prop de la superfície	25
2.2 Diagrama de blocs del AM-AFM	26
2.3 Diagrama de blocs del FM-AFM	27
2.4 Nucli del FM-AFM auto-oscil·lant implementat	28
2.5 Variació de l'amplitud i freqüència en els diferents modes d'operació	35
2.6 <i>SH</i> d'un sol defecte atòmic	39
3.1 Dependència de la força <i>tip-sample</i> (F_{ts}) per diferents models numèrics amb la distància (d)	48
3.2 Diferents escenaris modelats d'interaccions capil·lars	51
3.3 Interacció capil·lar entre <i>tip</i> i <i>sample</i> , cas d'una <i>asperity</i> i sense formació del pont capil·lar.	56
3.4 Corbes d'amplitud i fase respecte la separació en funció del tipus de dependència F_{ts} respecte d	59
3.5 Escenari amb múltiples <i>asperities</i>	65
3.6 Simulació de la resposta de la deflexió mitjana del <i>cantilever</i>	66
3.7 Corbes experimentals amb un <i>sample</i> de mica	68
3.8 Més corbes experimentals amb <i>samples</i> de mica	69
3.9 Corbes experimentals amb <i>samples</i> de grafit	70
3.10 Corbes experimentals amb <i>samples</i> de quars	70
3.11 Corbes experimentals amb <i>samples</i> de silici	71
3.12 Corbes experimentals amb <i>samples</i> d'alumini	71
4.1 Dependències entre el <i>tip</i> i la superfície del <i>sample</i> en presència de capes d'aigua absorbides	77
4.2 Esquema de diferents estats de l'interacció del tip amb la superfície hidratada	79
4.3 Resultats experimentals i simulacions sense impactes amb les capes d'aigua	85
4.4 Deflexió mitja simulada respecte la separació normalitzada	88

4.5 Resultats experimentals i simulacions amb impactes amb les capes d'aigua	90
4.6 Formes d'ona simulades on s'observen els impactes amb les capes d'aigua	92
4.7. Mecanisme d'excitació de subharmònics	93
4.8 Simulacions de l'alçada aparent de les capes d'aigua de 6 Å	94
4.9 Valors experimentals de l'alçada aparent de capes d'aigua sobre un <i>sample</i> de BaF ₂ (111)	98
4.10 Corbes d'Amplitud respecte la Distància (AD) simulades i experimentals	101
4.11 Espectres de freqüència experimentals en alta humitat relativa	103
4.12 Excitació de subharmònics per a diferents règims d'interacció	105

Llistat d'abreviatures i símbols

A	amplitud d'oscil·lació pertorbada, quan el <i>tip</i> està interactuant amb la superfície.
Å	Ångström. Equival a 10^{-10} metres.
A_0	amplitud de l'oscil·lació lliure del <i>cantilever</i> sense pertorbar.
AFM	sigles de l'anglès <i>Atomic Force Microscope</i> , microscopi de força atòmica.
AM	<i>Amplitude Modulation</i> , modulació d'amplitud.
AD	designa les corbes d'amplitud respecte la distància.
AR	<i>Attractive Regime</i> , règim atractiu de la força neta.
A_{sp}	amplitud d'oscil·lació consignada (<i>setpoint</i>).
d	distància la punta del <i>tip</i> a la superfície del <i>sample</i> .
d^*	distància la punta del <i>tip</i> a la superfície del <i>sample</i> quan ambdues estan recobertes amb capes d'aigua ($d^* = d - 2h$).
d_{on}	distància a la que es forma el pont capil·lar en l'aproximació del <i>tip</i> .
d_{off}	distància a la que es trenca el pont capil·lar en la retracció del <i>tip</i> .
DMT	model de la mecànica de contacte de Derjaguin-Muller-Toporov.
E^*	valor efectiu del mòdul elàstic del conjunt <i>tip-sample</i> .
E_{sam}	mòdul elàstic del <i>sample</i> .
E_{tip}	mòdul d'elasticitat del <i>tip</i> .
f	frequència d'oscil·lació del <i>cantilever</i> .
F_0	amplitud de la força d'excitació del <i>cantilever</i> .
f_0	frequència d'oscil·lació natural del <i>cantilever</i> .
FM	<i>Frequency Modulation</i> , modulació de freqüència.
F_{ts}	força d'interacció entre <i>tip</i> i <i>sample</i> .
H	constant de Hamaker per al parell <i>tip-sample</i> .
h	altura de les capes d'aigua absorbides per les superfícies.
k	constant de la molla del <i>cantilever</i> .

nc	<i>non contact</i> , no contacte
Q	factor de qualitat
R	radi de l'esfera amb la que es modela el <i>tip</i> .
RH	<i>Relative Humidity</i> , humitat relativa.
RR	<i>Repulsive Regime</i> , règim repulsiu de la força neta.
$saSH$	<i>single atom Spatial Horizon</i> , horitzó espacial d'un sol àtom
SH	<i>Spatial Horizon</i> , horitzó espacial
vdW	van der Waals.
V_{men}	volum del menisc d'aigua.
z	posició instantània del <i>tip</i> respecte z_c .
z_c	posició del <i>tip</i> sense pertorbar.
γ	energia superficial del <i>sample</i> .
γ_{H_2O}	energia superficial de l'aigua.
δ	indentació de la superfície per part del <i>tip</i> .
Φ	desfasament entre l'amplitud i la força d'excitació del <i>cantilever</i> .

Glossari

AFM. Sigles de l'anglès *Atomic Force Microscope* que podem traduir per microscopi de força atòmica.

asperity, asperities. Es tracta d'uns termes de l'anglès que s'utilitza en el camp de la ciència dels materials per definir les rugositats que presenta una superfície plana a nivell nanoescalar. S'utilitzaran aquests termes per simplicitat i coherència amb els articles publicats.

cantilever. Es tracta d'un terme de l'anglès que s'utilitza per definir la estructura mecànica corresponent a una biga empotrada només en un dels seus extrems i l'altre en voladís. S'utilitzarà aquest terme per simplicitat i coherència amb els articles publicats.

drive. Terme de l'anglès que s'utilitza per designar l'excitació externa que s'introdueix a un sistema. Per exemple *drive frequency* es refereix a la freqüència externa a la que s'excita el sistema.

indentació. Es tracta d'un terme utilitzat per definir la deformació que experimenta un material és penetrat per un altre.

lattice. Es tracta d'un terme de l'anglès que s'utilitza per definir una estructura bidimensional regular tipus quadrícula. S'utilitza per definir la periodicitat de la distribució regular dels àtoms d'una superfície.

lock-in (lock-in amplifier). És un dispositiu electrònic (amplificador) que permet determinar amb precisió l'amplitud i la fase d'un senyal a una freqüència determinada (definida per una entrada) amb poques dades temporals, rebutjant amplituds i fases corresponents a altres freqüències.

sample. Es tracta d'un terme de l'anglès que s'utilitza per definir la mostra que és analitzada. S'utilitzarà aquest terme per simplicitat i coherència amb els articles publicats.

setpoint. Terme de l'anglès que s'utilitza per designar la consigna (variable a seguir) per un sistema. Per exemple *amplitude setpoint* és la consigna d'amplitud que en AFM es defineix dividint aquesta per l'amplitud quan el *tip* oscil·la sense interacció amb la superfície.

SH. Sigles de l'anglès de *Spatial Horizon* que podem traduir per horitzó espacial. La definició proposada per aquest terme s'exposa al capítol 2, resumint seria la distància radial a la el tip deixa de "veure" els àtoms que hi ha més enllà d'un plànol infinit.

tip. Es tracta d'un terme de l'anglès que s'utilitza per definir un capçal o punta esmolada. S'utilitzarà aquest terme per simplicitat i coherència amb els articles publicats.

Capítol 1.- Introducció

1.1.- Estat de la qüestió

Des de la invenció del microscopi de força atòmica [1], que a partir d'ara abreuja amb AFM (*Atomic Force Microscope*), s'ha utilitzat sobretot per la caracterització de superfícies [2, 3, 4] obtenint-ne imatges amb una resolució espacial inferior al nanòmetre, més de 3 ordres de magnitud millor que el límit de difracció òptica. L'AFM també s'ha utilitzat per la manipulació de matèria a nivell de la nanoescala [4]. Al no necessitar de materials o superfícies conductores elèctriques l'ha fet un instrument valuós per camps com la química, la geologia i la ciència dels materials [3 - 8]. Gràcies a que pot treballar en condicions ambientals i favorables a la vida, és a dir en aire i amb un determinat grau d'humitat o líquid, sense necessitat de fer el buit ni de cobrir la superfície amb substàncies conductores, el converteix en una eina única per a la biologia [9 - 14].

Els processos i propietats a la nanoescala estan caracteritzats per la seva íntima connexió amb les seves dimensions físiques [4]. Gràcies a que el sensor del microscopi, el *tip*, té dimensions nanomètriques, de fet que està format per uns pocs àtoms i que la seva posició sobre la superfície es controla i es monitoritza amb alta precisió amb l'ajuda de l'estructura on està subjecte, el *cantilever*, això ha permès fer experiments a la nanoescala amb resolució espacial de nanòmetres o fins i tot atòmica, minimitzant els promitjats, càlculs estadístics i preparació de les mostres [15, 16]. Aquesta versatilitat de l'AFM permet treballar en condicions de buit, ambient i fins i tot en medi líquid [5, 17]. En condicions ambientals, una fina capa d'aigua de gruix nanomètric cobreix les superfícies, tot i les seves reduïdes dimensions, aquesta capa provoca una força d'adhesió i transfereix a la superfície les seves propietats químiques [18, 19].

La comunitat d'usuaris de l'AFM s'ha subdividit en varies branques segons els diferents modes de funcionament de l'aparell [20 - 23]. Moltes són les aplicacions del microscopi en els modes estàtics, però tenen limitacions severes en molts casos, com per exemple l'aparició de zones mortes [16]. Així quan el *cantilever* es fa vibrar sobre la superfície, la seva dinàmica es veu enriquida pel conjunt de forces no lineals amb les que interactua amb la superfície. Encara que la tendència comuna d'aquesta comunitat és la d'intentar ampliar les capacitats de l'aparell per extreure informació quantitativa, augmentar la sensibilitat [24] i el seu rendiment [25]. Així doncs hi ha un gran interès en caracteritzar el seu funcionament en tots els modes.

Actualment hi han dos modes dinàmics d'operació de l'AFM que són els més utilitzats, que difereixen en com es realimenta la senyal procedent de l'oscil·lació del cantilever. Són el mode de modulació d'amplitud (*Amplitude Modulation* = AM-AFM) [20] i de modulació de freqüència (*Frequency Modulation* = FM-AFM) [21]. En tots dos modes s'han aconseguit resolucions atòmiques [15] i fins a la data no està clar quin és superior a l'altre [3]. En la controvèrsia s'ha dit que l'alt factor de qualitat del mode FM-AFM el fa superior per veure àtoms [16, 21] i que hi ha més capacitat de detectar petites variacions de freqüència quan hi ha petits canvis en la força, que l'amplitud no pot detectar [3].

Per tal d'obtenir resolució atòmica es creu que la interacció ha de ser entre un sol àtom del *tip* i un altre sol àtom del *sample* per sensar netament la força d'interacció entre *tip* i *sample* [8]. Es evident que la resolució i el contrast depèn molt de la curvatura i l'estat del *tip* que pot variar d'un experiment al següent [26]. Així quan s'aconsegueix alta resolució amb la utilització de *tips* de curvatura relativament gran, es pensa que és gràcies a que la interacció es fa amb un *tip* que presenta una *asperity* [16].

Aquestes altes resolucions s'han aconseguit sobretot quan existeix periodicitat atòmica o molecular correlacionada amb distàncies interatòmiques o moleculars, també quan hi han defectes a la superfície del *sample* amb separacions intermoleculars característiques [15, 27, 28].

La diferència de la sensibilitat, en amplitud i freqüència relatives a les diferències entre les forces entre *tip* i *sample* i la forma particular en què la mostra s'escaneja en cada mode, s'ha demostrat que condueix a resultats sorprenentment diferents en termes de resolució i capacitats [29 - 32]. No obstant, mentre que els avenços tècnics s'apliquen constantment en ambdós modes, el debat sobre la sensibilitat relativa [27, 30, 33] i capacitat de quantificació [13, 27, 34 - 36] d'aquest dos modes es d'actualitat.

La diferència en la sensibilitat, en amplitud i freqüència, en relació a les diferències en les forces de *tip-sample* i en particular la manera com es sensa el *sample* en cada mode, s'ha demostrat que pot conduir a resultats notablement diferents en termes de resolució i prestacions [21, 31]. Cada sistema de realimentació té avantatges i desavantatges segons el medi en què es fa oscil·lar el *cantilever*.

Experimentalment s'ha trobat que el mode AM-AFM és més adequat quan es pren una imatge en un entorn que afavoreix l'esmoreïment, com ara el medi líquid. En canvi FM-AFM és més adequat quan la imatge es pren en un medi amb poc esmoreïment com el buit [21, 22, 37]. També es prefereix FM-AFM per veure estructures atòmiques amb patrons periòdics, mentre que AM-AFM es creu que funciona millor amb superfícies amb topografia canviant i per l'exploració de grans àrees [20].

Tot i que alguns estudis han indicat que la comparació experimental sembla reflectir més l'habilitat de l'usuari que les limitacions d'un mode de realimentació i que manquen estudis quantitius [20].

L'interès en l'extracció d'informació quantitativa sobre les forces d'interacció està clarament relacionada amb identificar i desacoblar les propietats químiques, mecàniques i altres que són característiques del material amb la resolució més alta possible. En resum, la mesura precisa de les forces de la nanoescala ha permès avaluar i entendre les interaccions més complexes, com ara l'activació dels processos atòmics [38, 39], l'enllaç atòmic [18, 31, 40, 41], l'elasticitat dels materials i de fins i tot bioestructures petites i toves [42] i dels mecanismes que intervenen en els processos termodinàmics complexos [34].

També cal tenir en compte que en una superfície exposada a les condicions ambientals i per tant amb un cert grau d'humitat, queda coberta per pel·lícules primes d'aigua de dimensions nanomètriques que van des de diversos Àngströms a alguns nanòmetres [19, 43, 44]. Tenint en compte que la superfície influeix en la reactivitat química i l'afinitat, la cohesió i adhesió entre els cossos sòlids, no és sorprenent que aquestes capes nanomètriques de pel·lícules d'aigua controlen en gran mesura les interaccions amb la superfície [45, 46]. El microscopi de força atòmica és actualment utilitzat activament per detectar i sondejar aquestes estructures d'aigua [47, 48], la interfase sòlid-líquid [18] i els efectes de l'aigua sobre l'envelliment de les superfícies [49].

Aquestes capes d'aigua absorbides per les superfícies poden donar lloc a la formació de ponts d'aigua o capil·lars. Les interaccions capil·lars provoquen forces d'atracció que actuen entre les superfícies. Els ponts capil·lars habitualment tenen dimensions nanomètriques i es considera que és la força d'interacció dominant entre les superfícies en condicions ambientals [43, 50 - 53]. Aquesta interacció capil·lar, que és relativament de llarg abast, fins i tot pot afectar fenòmens de la macroescala com la corrosió [18], el flux de materials granulars [54], la cohesió de partícules en pols, així com l'adherència a les superfícies d'aquestes partícules [55] i les propietats sísmiques de les roques [56]. Les superfícies per planes que siguin poden tenir petites rugositats o *asperities* nanoescalars, de manera que es pot formar un pont capil·lar a cadascuna d'aquestes *asperities* [55].

L'AFM ha jugat un paper clau en l'última dècada en l'estudi de les dependències de la força involucrada en la formació del pont capil·lar [50 - 53, 57]. Les interaccions capil·lars poden implicar la formació i ruptura del pont capil·lar i en general s'observen forces intermoleculares degudes a les capes d'aigua que hi ha sobre les superfícies que interactuen [43, 44, 58]. Diferents estudis han demostrat que proporcionen coneixements fonamentals en termes de dinàmica del *cantilever* [44, 51, 59 - 61], que queda afectada a petites separacions *tip-sample* per les interaccions capil·lars [62].

Aquestes interaccions capil·lars es comporten amb histèresi i afecten la linealitat de l'amplitud de l'oscil·lació contràriament al que diuen alguns estudis [51]. Altres estudis han demostrat teòricament que les no linealitats introduïdes per les interaccions capil·lars poden donar lloc a l'aparició de diversos atractors [62]. El capil·lar ha estat modelat per diversos grups i els seus efectes han estat generalment discutits en termes de l'estabilitat de l'instrument [62, 63] i la seva capacitat per sondejar interaccions hidrofíliques / hidrofòbiques [51, 53], així com les responsables dels mapes de dissipació energètica en aquestes interaccions [53]. Els resultats suggereixen que a prop de superfícies hidrofòbiques l'aigua en contacte en la superfície és d'una densitat superior que la que hi ha prop de superfícies hidrofíliques [64]. No obstant, altres [65] han detallat que la interacció amb les capes d'aigua es pot predir mitjançant l'anàlisi de la deflexió mitjana del *cantilever*, on és d'esperar un petit salt en la deflexió quan es produeixen les interaccions amb l'aigua.

L'AFM també s'ha utilitzat per verificar una disminució de la força d'adhesió amb l'augment de humitat relativa [55] i quantificar una rigidesa efectiva de l'aigua (*effective water stiffness*) per columna nanomètrica d'aigua [57]. Aquestes propietats de la nanoescala es traslladen a la macroescala [66]. En condicions ambientals, el fet que les capes d'aigua cobreixen les superfícies, ja sigui per la formació de pegats de d'aigua a escala nanomètrica o pel·lícules d'aigua senceres, depenent de la humitat relativa [19, 43, 67] i la història de la superfície [68], és ben acceptat.

La funcionalització de superfícies amb *Self Assembled Monolayers* (SAMs = monocapes autoensamblades) on es pot controlar per disseny si la capa atòmica de la superfície és hidrofílica o hidrofòbica, té moltes aplicacions potencials a la indústria [69]. El paper clau de l'adherència o repulsió de l'aigua i la seva interacció en la nanoescala per la producció de SAMs i la nanoconstrucció en general [69 - 71] recau en les especials característiques del medi aquós [72]. Les seves propietats fa les molècules d'aigua el mitjà apropiat per l'autoensamblatge (*self assembly*) i l'autoorganització (*self organization*) [69, 73]. Els SAMs poden ser microfabricats [69] i funcionalitzar superfícies on es vol afavorir la condensació de l'aigua, per exemple en sistemes de refrigeració i col·lectors de vapor atmosfèric o en aplicacions on es vol evitar com en panells solars fotovoltaics i tèrmics, etapes en sistemes de refrigeració i edificacions en general.

Existeixen revestiments disponibles al mercat per a aplicacions d'auto-neteja que es basen en interaccions hidrofíliques o hidrofòbiques. Primer s'utilitza una fotocatalisi per catalitzar la descomposició de la contaminació orgànica, mentre que en segon lloc es fa servir l'efecte hidrofòbic per permetre que l'aigua condensada sobre la superfície pugui desplaçar-se fàcilment fora d'ella, degut a la disminució de l'adherència [74 - 76].

Tant la interacció entre la superfície i el contaminant, com l'acumulació de contaminació es poden quantificar directament amb el microscopi de força atòmica a nivell d'una sola partícula amb una alta precisió. Això implica que l'afinitat química de contaminants a una superfície i els efectes de la interacció a causa de la presència o absència de la humitat ambiental pot ser investigada com una funció de diversos paràmetres rellevants, com ara la temperatura. D'altra banda, és ben sabut però, que la presència d'aigua sobre una superfície augmentarà en gran mesura l'adhesió de les partícules de contaminants sobre ella a causa de la condensació capil·lar d'aigua al voltant dels llocs de contacte amb la superfície [18]. Una alternativa es refereix a l'ús de pel·lícules orgàniques primes, ja que ofereixen diferents possibilitats en termes de les interaccions químiques amb els contaminants i capacitat de deixar passar la llum, propietat del tot necessària en aplicacions per panells solar i evitar així posar en entredit la seva eficiència [77].

Les interaccions hidrofíliques i hidrofòbiques també juguen un paper molt important en la evolució a nivell de la biologia molecular, a partir dels mecanismes del plegat de les proteïnes, interaccions moleculars i importants processos d'adhesió molecular [78 - 82], sense aquestes interaccions el compartiments estancs i l'empaquetatge dens no podrien tenir lloc.

Actualment la comprensió del temps de nucleació, la dinàmica de les interaccions capil·lars i la natura de la força hidrofòbica tot just està emergent [52, 53, 79, 82, 83]. L'escala de temps per la nucleació dels ponts capil·lars a la nanoescala i la seva comprensió per aquests processos és encara incipient [52, 53, 83]. En aquesta línia és possible que es pugui monitoritzar amb l'AFM el tipus d'interacció que es produeix. Hi ha controvèrsia sobre si realment es produeix un efecte hidrofòbic o hi ha una convolució entre les forces atòmiques de curt i llarg abast [79].

La detecció d'aigua en mostres heterogènies podria tenir implicacions en sistemes biològics [58, 79], en particular en sistemes en els que s'han trobat zones que no permeten l'adhesió, que s'han reportat com zones hidrofòbiques - hidròfiles de pocs nm^2 de superfície, aquí pot ser el mecanisme clau per entendre el seu comportament.

L'AFM és una de les tècniques més indicada per explorar l'aigua interfacial en condicions ambientals en diversos substrats, tant metàl·lics com aïllants. Hi han estratègies que consisteixen en induir atracció electrostàtica entre el *tip* i les capes d'aigua polaritzant el *tip* amb un voltatge [84]. D'aquesta manera es pot visualitzar la topografia d'aquestes capes així com estudiar el seu caràcter dipolar. Recentment s'ha sistematitzat l'ús de modes de no contacte per a visualitzar capes d'aigua. La modelització de les forces implicades en presència d'aigua ha possibilitat establir els paràmetres adequats per a visualitzar capes d'aigua sense pertorbar-les i mesurant correctament el seu gruix [43].

Per finalitzar, només dir que amb el treball de la comunitat d'usuaris de l'AFM s'han aconseguit noves fites en el món de la microscòpia. Entre les més novadores podem citar:

- El sondeig de nanoestructures individuals [12].
- La visualització d'una superfície amb composició i propietats heterogènies, tot i detallant el mapa de la seva variació [27, 28, 85, 86].
- L'estudi de les interaccions moleculars [38, 87] i els seus efectes en sistemes biològics més complexos [88].
- La identificació d'àtoms individuals de la superfície de diferents aliatges [89] i la discriminació de l'ordre d'enllaç [90].

Per les dates de les referències i la varietat d'aplicacions veiem que contribuir a la caracterització de l'AFM és d'interès per la comunitat científica i obre unes bones perspectives pel desenvolupament d'aquest treball, així com de múltiples línies de treball futur.

Aquesta ha estat una visió global de l'estat de la qüestió, en el desenvolupament de cada capítol s'aprofundeix en aquest estat de forma més àmplia i específica pel que fa a la temàtica exposada.

1.2.- Objectius

Amb les línies exposades a l'estat de la qüestió, en aquesta tesi ens hem fixat tres objectius principals per contribuir a la caracterització de l'AFM en els modes dinàmics i treballant en condicions ambientals. Com que el comportament de l'instrument està condicionat per la naturalesa de la interacció que s'estableix entre el *tip* i el *sample*, estarem també caracteritzant el comportament de interaccions a la nanoescala.

Ens hem centrat en aspectes que són actualment rellevants en la recerca fonamental i aplicada sobre la caracterització de l'AFM. Així els objectius que ens fixem en aquesta tesi, els podem resumir en:

- El primer objectiu és el d'aconseguir una eina que ens permeti fer una comparació numèrica objectiva, que proporcioni informació quantitativa sobre la sensibilitat, en termes de resolució espacial dels dos principals modes dinàmics del microscopi de força atòmica: que són respectivament els de modulació d'amplitud i de freqüència (AM-AFM i FM-AFM).

Els estudis comparatius existents, referenciats en l'apartat anterior, presenten comparacions subjectives i basades en treball experimental. Remarquem aquí, que recerquem un concepte objectiu i amb fonament teòric.

El desenvolupament d'aquesta eina ens permetrà cobrir els següents sub-objectius:

- Quantificar la capacitat potencial de cada mode dinàmic per detectar un àtom en una superfície regular i verificar si realment FM-AFM és superior a AM-AFM com els estudis experimentals publicats suggereixen. Ens proposem demostrar que la sensibilitat pot ser entesa des del punt de vista de l'àrea efectiva d'interacció entre *tip* i *sample* i que podem veure àtoms encara que siguin més petits que aquesta.

Això vindria a demostrar que la resolució atòmica no només serà possible d'obtenir quan es produeix la interacció entre un sol àtom del *tip* i un altre sol àtom del *sample*. El que ens porta a plantejar aquesta idea és que aquestes altes resolucions també s'han aconseguit sobretot quan existeix periodicitat atòmica o molecular, és a dir que la superfície del *sample* presenta separacions interatòmiques o intermoleculars característiques i regulars.

- Interpretar les limitacions de la resolució espacial de l'instrument i explicar els problemes que sorgeixen amb la topografia de superfícies heterogènies.

- El segon objectiu és el de contribuir al coneixement de les interaccions capil·lars a la nanoescala.

Concretament aquest objectiu es tradueix en arribar a una descripció de la força neta entre *tip* i *sample* que pugui reproduir les dades experimentals que normalment s'observen en l'ambient quan utilitzem els modes dinàmics de l'AFM.

Com ja hem dit, en una superfície exposada a les condicions ambientals amb un cert grau d'humitat queda coberta per capes d'aigua absorbides de dimensions nanomètriques, que regeixen en gran mesura qualsevol interacció amb la superfície. L'AFM s'utilitza per detectar i la sondejar aquestes estructures d'aigua a partir de les forces detectades per mitjà del canvi de la dinàmica de l'instrument.

Els estudis existents però, no expliquen el comportament experimental que hem observat. Això és especialment cert quan l'amplitud d'oscil·lació del *cantilever* és petita i el *tip* es troba prop de la superfície. És important destacar que aquestes dependències han de reproduir el comportament experimental en aquesta zona, que ens sembla molt important per conèixer les interaccions capil·lars, ja que l'energia emmagatzemada en el *cantilever* és del mateix ordre de magnitud que la interacció *tip-sample* i es troba en la zona on es produeix el capil·lar.

Els problemes dels models existents poden ser deguts a la formulació de les forces d'interacció capil·lar o simplement deguts a la forma d'aplicar aquestes forces en l'equació del moviment del sistema dinàmic.

Per assolir aquest objectiu ens proposem:

- Revisar el models utilitzats en les publicacions existents per mitjà de simulació numèrica.
- Plantejar uns nous models numèrics que s'ajustin al comportament experimental observat.

- El tercer objectiu que ens proposem és el de trobar una eina que ens permeti la detecció de capes d'aigua absorbides sobre superfícies a la nanoescala.

Com ja hem dit, les capes d'aigua absorbides estan involucrades en multitud de processos de la nanoescala que es traslladen a la macroescala. De manera que resulta important per moltes disciplines científiques i tecnològiques la seva detecció, per les grans variacions que poden introduir aquestes al comportament i propietats de les superfícies.

La idea és utilitzar l'AFM per detectar la capa provocant una mínima pertorbació en elles, malgrat la dificultat de l'instrument per obtenir informació i propietats de superfícies heterogènies.

Com a sub-objectiu ens plantegem investigar si el mecanisme de detecció de la capa d'aigua ens permetrà també realitzar la mesura de la seva alçada.

Capítol 2.- Horitzó espacial en el modes de modulació d'amplitud i freqüència de l'AFM

Els microscopis de força atòmica, òptics i electrònics tenen moltes característiques i aplicacions en comú. En l'AFM per tal d'obtenir resolució atòmica es creu que la interacció ha de ser entre un sol àtom del *tip* i un altre sol àtom del *sample* per sensar netament la força d'interacció entre *tip* i *sample* [1, 8]. Per tant la resolució i el contrast depèn molt de la curvatura i l'estat del *tip* que pot variar d'un experiment al següent [26]. Així quan s'aconsegueix alta resolució amb la utilització de *tips* de curvatura relativament gran, es pensa que és culpa de que la interacció es fa amb un *tip* que presenta una *asperity* [16].

Amb els resultats que s'han aconseguit amb l'AFM ha fet aparèixer en el llenguatge de la comunitat d'usuaris termes com: veritable resolució atòmica, veritable resolució molecular i resolució de *lattice* o de patrons periòdics. Aquestes altes resolucions s'han aconseguit sobretot quan existeix periodicitat atòmica o molecular correlacionada amb distàncies interatòmiques o moleculars, també quan hi han defectes a la superfície del *sample* amb separacions intermoleculars característiques [15, 27, 28].

Els modes d'operació de l'AFM més potents, en termes de resolució, són els modes dinàmics i en particular, com ja hem introduït al capítol 1, el de modulació d'amplitud (*Amplitude Modulation* = AM) i de modulació de freqüència (*Frequency Modulation* = FM) de l'AFM (que abreuja amb AM-AFM i FM-AFM a partir d'ara) [3, 15, 16]. És a dir, encara que els modes estàtics sobre el paper podrien arribar a resolució atòmica, tenen limitacions severes en molts casos, com per exemple l'aparició de zones mortes [16] on hi ha una part del recorregut del *cantilever* on no es pot posicionar.

En els modes dinàmics, el *cantilever* vibra sobre la superfície a fi d'obtenir informació sobre el *sample* mitjançant la detecció de variacions en la seva dinàmica. El *tip* interactua periòdicament amb la superfície, de manera que es veuen afectades: l'amplitud de l'oscil·lació, la freqüència de ressonància, el desplaçament de la fase de l'oscil·lació del *cantilever* respecte la fase de la força d'excitació i la deflexió mitjana del *cantilever* [3].

D'aquesta manera, en relació amb els modes estàtics, els modes dinàmics afegixen complicacions a la interpretació de les dades, a causa de la complexitat de la dinàmica del *cantilever* quan el *tip* interactua amb el *sample* amb una força no monotònica i sovint discontinua dins d'un cicle d'oscil·lació, però que proporcionen informació addicional sobre les diferents forces d'interacció.

D'altra banda els diferents canvis en les diferents variables implicades en la dinàmica del *cantilever* fa que hi hagi diverses formes en que un AFM pot ser operat en el mode dinàmic. Concretament es poden utilitzar diferents realimentacions, com ara AM-AFM o FM-AFM segons si el paràmetre a seguir és l'amplitud o bé la freqüència. A més a més quan s'utilitza un sistema de realimentació concret, el règim d'interacció pot ser controlat per l'usuari. Per exemple, en l'AM-AFM, l'instrument pot ser operat en mode de no contacte (*nc*), on mai es produeix el contacte mecànic amb la superfície durant un cicle [3, 91, 92].

En els modes dinàmics de l'AFM és important de distingir entre l'amplitud de l'oscil·lació del *cantilever* lliure o no pertorbada (A_0) i l'amplitud d'oscil·lació del *cantilever* pertorbada per la interacció *tip-sample* (A). En AM-AFM el *cantilever* es pot accionar en el mode d'operació de no contacte de manera que l'amplitud de l'oscil·lació no pertorbada A_0 serà petita [43, 44, 59, 93]. El *cantilever* també es pot accionar en el règim atractiu encara que es produeixi el contacte mecànic intermitent durant una part del cicle, la força neta per cicle és atractiva. Finalment si augmentem suficientment l'amplitud de l'oscil·lació lliure A_0 , es pot portar el *cantilever* al règim repulsiu [44, 59]. En el règim repulsiu es produeix el contacte intermitent amb la superfície i la força neta per cicle és repulsiva. Tant en el règim atractiu, com el repulsiu s'ha demostrat que es pot aconseguir resolució atòmica [16, 28]. No obstant el mode no contacte (*nc*) està guanyant importància en la comunitat d'usuaris de l'instrument per ser menys destructiu que els modes atractius i repulsius [15, 92]. En aquest estudi tractem els modes de no contacte i el règim repulsiu.

Així doncs AM-AFM i FM-AFM només es diferencien en el mecanisme de realimentació que s'utilitza per detectar variacions de la dinàmica del *cantilever* com a conseqüència de la interacció *tip-sample*. Encara que els paràmetres de detecció respectius són amplitud i freqüència [3, 16], la naturalesa de la interacció és equivalent quan s'utilitza l'instrument en el mateix ambient, *sample*, sistemes *cantilever-tip* i paràmetres operatius. La diferència en la sensibilitat, en amplitud i freqüència, en relació a les diferències en les forces de *tip-sample* i en particular la manera com es sense el *sample* en cada mode, s'ha demostrat que pot conduir a resultats notablement diferents en termes de resolució i prestacions [21, 31]. Cada sistema de realimentació té avantatges i desavantatges segons el medi en què es fa oscil·lar el *cantilever*.

Experimentalment s'ha trobat que el mode AM-AFM és més adequat quan es pren una imatge en un entorn que afavoreix l'esmoreïment, com ara el medi aquós. En canvi FM-AFM és més adequat quan la imatge es pren en un medi amb poc esmoreïment com el buit [21, 22, 37]. També es prefereix FM-AFM per veure estructures atòmiques amb patrons periòdics, mentre que AM-AFM es creu que funciona millor amb superfícies amb topografia canviant i per l'exploració de grans àrees [20]. Encara que l'evolució tècnica s'ha anat fent constantment en els dos modes [3, 8, 27, 33, 94], el debat sobre la sensibilitat relativa d'aquests dues maneres de realimentar no està tancat. Alguns estudis han afirmat que la

comparació experimental sembla reflectir més l'habilitat de l'usuari per utilitzar l'instrument, més que les limitacions d'un mode de realimentació i que els estudis quantitius estan encara per realitzar [20].

Per això calcularem els límits de sensibilitat espacial d'aquests dos modes dinàmics d'AFM en termes de freqüència i l'amplitud i anomenarem a aquest límit de sensibilitat: horitzó espacial (*Spatial Horizon* = *SH* a partir d'ara). En resum, el *SH* és l'àrea límit d'interacció per la qual la dinàmica del *cantilever* perd la sensibilitat pel que fa als àtoms situats més enllà d'ell en termes de freqüència i d'amplitud respectivament (veure figura 2.1). Demostrarem que el concepte de *SH* es pot utilitzar per examinar els avantatges i desavantatges dels dos modes de treball. El concepte també es pot utilitzar per interpretar les limitacions en la resolució espacial i els problemes que sorgeixen amb la topografia heterogènia. En particular, demostrarem que la principal característica que fa que FM-AFM superior a AM-AFM, en quan a la detecció d'àtoms individuals o defectes atòmics únics, és la capacitat de la tecnologia actual per detectar millor les variacions de freqüència que les d'amplitud.

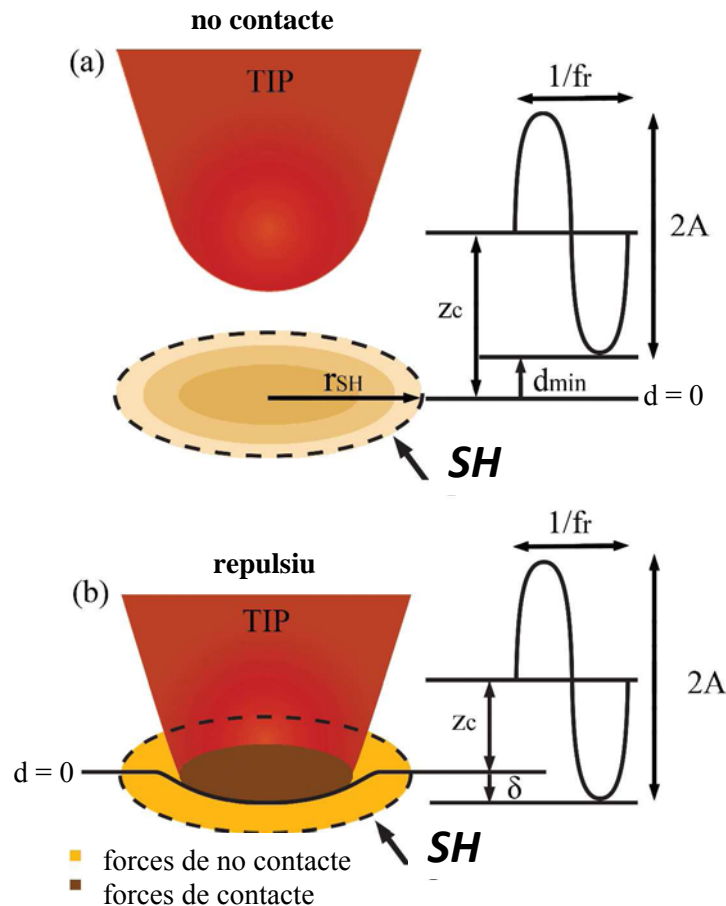


Figura 2.1 Esquema del tip vibrat prop de la superfície. a) Mode de no contacte, on $d_{min} > a_0$ i $\delta = 0$. Aquí d_{min} és la distància mínima d'aproximació durant un cicle, la distància intermolecular és a_0 i δ és la indentació del *sample*. L'horitzó espacial (*SH*) només es veu afectat per les forces de llarg abast. Les interaccions que tenen lloc entre el tip i els àtoms del *sample* que estan més enllà del límit establert per el *SH* no afecten prou la dinàmica del *cantilever* perquè la realimentació pugui detectar-les. b) Règim repulsiu on es produeix el contacte mecànic intermitent es a dir $d_{min} < a_0$ i $\delta > 0$. El *SH* en aquest cas es troba afectat tant per les forces de curt abast i com de llarg abast.

2.1.- Plantejament

Volem fer una comparació teòrica entre les sensibilitats d'AM-AFM i FM-AFM. Aquesta comparació es realitza per mitjà de simulacions i amb l'ajuda del concepte de horitzó espacial (*SH*) que hem introduït. Els sistemes de realimentació han estat modelats amb l'ús de Matlab i Simulink [95] i fent servir les equacions estàndard de moviment que es descriuen a la secció següent. La realimentació AM-AFM ha estat emulada monitoritzant l'amplitud de l'oscil·lació *A* per a un conjunt de paràmetres del *sample* i el *cantilever* donat, com es descriu en diferents estudis [96].

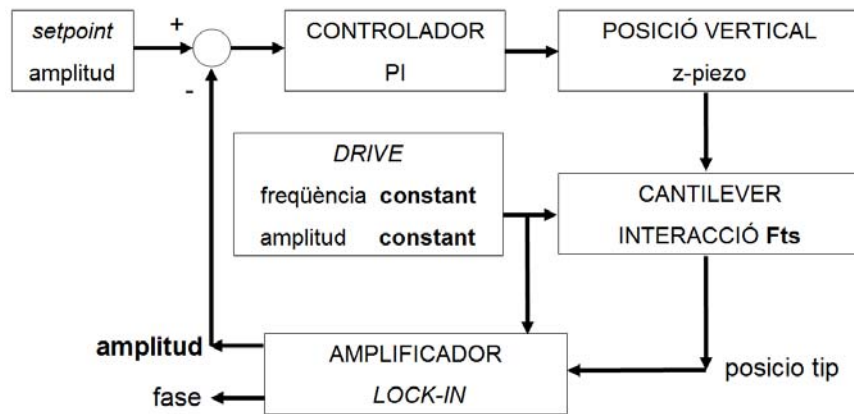


Figura 2.2 Diagrama de blocs del AM-AFM. La separació vertical entre el *cantilever* i el *sample* es varia per mantenir constant l'amplitud de l'oscil·lació que es veu pertorbada per la força d'interacció entre *tip* i *sample*.

La realimentació FM-AFM també ha estat modelada amb l'ús de Matlab i Simulink, però aquest sistema de realimentació és més complex, ja que també requereix un llaços de realimentació addicionals per mantenir la fase i l'amplitud de l'oscil·lació constants. Pel llaç de realimentació de FM, el diagrama de blocs que hem utilitzat és similar als dels instruments FM-AFM moderns, tal com figura a la literatura [3, 16].

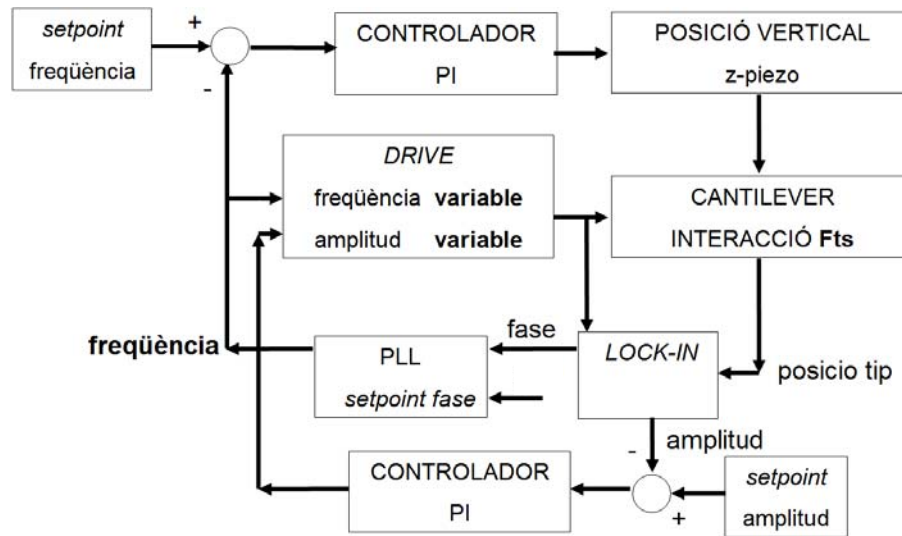


Figura 2.3 Diagrama de blocs del FM-AFM. La separació vertical entre el *cantilever* i el *sample* es varia per mantenir constant la freqüència de l'oscil·lació. En aquest cas normalment es fixa el *setpoint* de la fase a 90° per que el sistema segueixi els canvis en la freqüència de ressonància provocats per la força d'interacció entre *tip* i *sample*.

Es pot reduir significativament el número de blocs del FM-AFM de la figura 2.3 si s'opta per convertir el sistema sencer en un oscil·lador [21]. En aquest cas el sistema es manté de forma natural a la freqüència de ressonància encara que aquesta vagi canviant pels efectes de la interacció *tip-sample* sense haver d'implementar el control de fase.

L'auto-oscil·lació es pot aconseguir amb una realimentació positiva del senyal de deflexió del *cantilever* convenientment amplificada i desfasada 90° [21]. L'amplificador ha de tenir el guany variable i el seu valor el fixa un control de guany automàtic.

Hem implementat aquestes condicions per l'auto-oscil·lació d'una forma més senzilla, per reduir el temps de processat en les simulacions. Tal com es mostra la figura 2.4 variant el signe del senyal de control d'amplitud en funció del signe de la senyal de velocitat de deflexió del *cantilever* obtinguda per derivació, s'aconsegueixen els mateixos efectes.

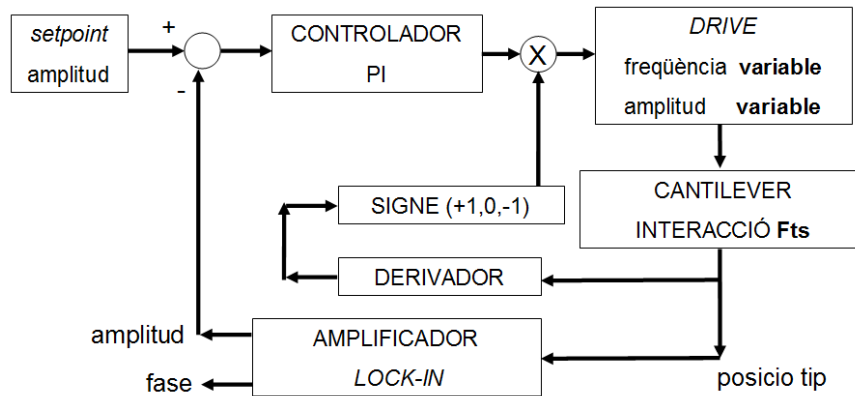


Figura 2.4 Nucli del FM-AFM auto-oscil·lant implementat. L'auto-oscil·lació s'obté gràcies a la realimentació positiva introduïda pel signe de la velocitat del senyal de deflexió del *cantilever* afegit al laç de control de l'amplitud.

A la figura 2.1a es mostra un esquema del *tip* vibrant amb una amplitud A en el mode de no contacte. La distància mínima d'aproximació es denomina d_{\min} i d és la distància instantània *tip-sample*. El contacte mecànic es produeix per $d = a_0$, on a_0 és la distància intermolecular que implica que la matèria no es pot interpenetrar. Fem servir en tot l'estudi $a_0 = 0,165$ nm [18]. L'horitzó espacial (*SH*) d'aquest sistema està delimitat en la il·lustració per les línies discontinües. Cal recordar que el *SH* es defineix com l'àrea efectiva per la que la dinàmica, ja sigui d'amplitud o freqüència, no es veuen afectada per les interaccions pels àtoms situats més enllà d'ella. A partir del concepte de *SH* es pot fer una definició estricta sobre si la dinàmica del *cantilever* es veu afectada per les interaccions *tip-sample*, això es pot calcular en termes de la sensibilitat del sistema de realimentació que estem considerant. Estrictament el *tip* interactua amb una superfície infinita, però només la interacció amb àtoms situats prou a prop poden afectar la dinàmica en la mesura que el sistema de realimentació pot detectar: això és el que anomenem sensibilitat.

La il·lustració de la figura 2.1 es pot utilitzar per tenir una idea intuïtiva d'aquest concepte. En particular, l'esquema de la figura 2.1a mostra que es pot definir una distància radial com el radi del *SH* per cada sistema de realimentació. Llavors podem anomenar r_{FM} i r_{AM} a la distància radial del respectiu *SH* per cada realimentació. A la figura 2.1b es mostra un esquema similar que il·lustra la situació de quan es produeix el contacte mecànic. És important remarcar que les contribucions al *SH* poden incloure interaccions amb contacte i no contacte. Ara procedirem a quantificar la sensibilitat de la realimentació AM-AFM i FM-AFM amb la descripció de les respectives diferències en *SH*, és a dir la determinació de r_{FM} i r_{AM} .

A la figura 2.1, la interacció és definida geomètricament per distància instantània entre el *tip* i el *sample* d , la posició instantània del *tip* z i la separació del *cantilever* en equilibri respecte el *sample* z_c . La posició instantània del *tip* z , mesurada des de z_c està relacionada amb d per la relació geomètrica $d = z + z_c$ i amb A per $z = z_0(z_c) + A(z_c) \cos(\omega t + \Phi(z_c))$. Això últim implica que només es té en compte el primer harmònic o fonamental. Aquesta és una bona aproximació quan el factor de qualitat és relativament alt com en el cas d'aquest estudi [97].

En l'expressió anterior per la posició instantània z , ω és la pulsació angular proporcional a la freqüència d'excitació i Φ és el retard de la fase relativa a la força d'accionament. A continuació s'escriu l'equació del moviment (1) sobreentenenent que cada mode de realimentació alterarà paràmetres degut a que la interacció *tip-sample* afecta la dinàmica del *cantilever* [3, 98]. És a dir que per un conjunt donat de paràmetres com ara la pulsació ω i amplitud A de l'oscil·lació variaran en FM-AFM d'acord amb el desplaçament de freqüència que estableix l'usuari [21].

En AM-AFM l'amplitud serà el paràmetre que la realimentació té en compte per tal d'assolir l'amplitud d'oscil·lació que estableix l'usuari [3]. Podem escriure l'equació diferencial del moviment utilitzant el model massa-molla [3, 59], és a dir l'oscil·lador harmònic esmorteït amb excitació sinusoidal externa i li afegim la força neta entre el *tip* i el *sample* F_{ts}

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = F_0 \cos \omega t + F_{ts} \quad (1)$$

on els detalls dels paràmetres i els seus límits d'aplicació en les condicions ambientals es descriu arreu en la literatura [59, 97]. Considerem que la força neta *tip-sample* F_{ts} és un potencial conservatiu que és ben conegut i comprovat en l'AFM dinàmic per les condicions ambientals que considerem [3, 20]. Aquest model consisteix en les forces llarg abast de van der Waals (vdW) F_{vdW} i forces de curt abast F_{DMT} modelades amb el model de contacte mecànic de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [59, 99]:

$$F_{vdW}(d) = -\frac{HR}{6d^2} \quad d > a_0 \quad (2)$$

$$F_{DMT}(d) = -\frac{HR}{6a_0^2} + \frac{4}{3} E^* \sqrt{R\delta^3} \quad d \leq a_0 \quad (3)$$

on H és la constant de Hamaker, E^* és el mòdul elàstic efectiu del conjunt *tip-sample* i δ és la indentació instantània (veure figura 2.1b).

Pel que fa al model de les forces atòmiques, hem utilitzat interaccions conservatives, és a dir, les de llarg abast de van der Waals (vdW) i de curt abast repulsives. Una explicació detallada de com hem discretitzat aquestes forces i equacions es dona tot seguit. Atès que aquestes forces són fonamentals i sempre que prevalen en qualsevol interacció a escala nanomètrica [3], el nostre estudi pot ser vist com un començament per a futures comparacions AM-AFM / FM-AFM. En particular, l'estudi s'ha dut a terme mitjançant l'ús de paràmetres del *cantilever* i del *sample* típics d'operació en ambient d'aire.

No obstant, el mateix enfocament seria vàlid pels paràmetres corresponents als ambients líquids o on s'hagi fet el buit.

Hem discretitzat les forces de llarg abast vdW prenent una distància interatòmica de 0,2 nm i forçant el valor de la força neta que assolirà l'infinit en la direcció radial, és a dir àtoms infinits, perquè coincideixi amb la derivació continua estàndard de vdW [100]. En aquesta derivació estàndard, s'utilitza la constant de Hamaker i es tenen en compte un nombre infinit d'àtoms. Tot seguit fem una descripció detallada de com hem discretitzat les forces contínues de les equacions (2) i (3). La discretització ha permès fer un perfecte control de cada àtom en la superfície, és a dir en podem afegir i/o treure un a un si cal. Aquesta és la eina que ha estat clau per poder generar les figures 2.5 i 2.6 amb els resultats de l'estudi.

El *tip* s'ha modelat com una esfera de radi R (5 nm i 20 nm) i de densitat atòmica ρ_t . Aquí d és la distància vertical instantània entre el *tip* i el *sample* com típicament es descriu a la literatura [101]. Fem ús d'una distància intermolecular $a_0 = 0,165$ nm com en altres estudis [101]. Se suposa que la situació de no contacte es produeix quan $d > a_0$, i per tant la situació de contacte quan $d \leq a_0$.

Els àtoms del *sample* es troben en els vèrtexs d'una gelosia cúbica amb una distància atòmica de $s = 0,2$ nm i una densitat atòmica $\rho_s = 1,25 \times 10^{29}$ àtoms/m³, aquests són valors típics en un sòlid [102].

El *tip* es mou al llarg de l'eix z just per sobre d'un àtom central. Aquest moviment caracteritza a l'amplitud d'oscil·lació del *cantilever*. El valor de la constant de Hamaker un àtom donat s'ha calculat com $H = C\pi^2\rho_s\rho_t$ entre el *tip* i el *sample*.

2.1.1.- La força de van der Waals entre el *tip* i un únic àtom

La interacció d'energia entre un àtom i una esfera de radi R de van der Waals (vdW), està donada per [100]

$$W_{vdW}(d) = \frac{C \cdot \rho_t \cdot \pi}{12 \cdot (d + R)} \cdot \left(\frac{3}{d^2} - \frac{2 \cdot (d + R)}{d^3} - \frac{3}{(d + 2 \cdot R)^2} + \frac{2 \cdot (d + R)}{(d + 2 \cdot R)^3} \right) \quad (4)$$

Llavors la força vdW per a la interacció àtom-esfera s'obté com:

$$F_{vdW}(d) = -\frac{\partial W_{vdW}(d)}{\partial d} \quad (5)$$

aplicant (5) a (4), resulta:

$$F_{vdW}(d) = -\frac{H}{2 \cdot \rho_s \cdot \pi} \left(-\frac{(3 \cdot d + 2 \cdot R)}{2 \cdot d^3 \cdot (d + R)^2} + \frac{1}{d^4} + \frac{3 \cdot d^2 + 10 \cdot R \cdot d + 8 \cdot R^2}{2 \cdot (d + 2 \cdot R)^4 \cdot (d + R)^2} - \frac{1}{(d + 2 \cdot R)^4} \right) \quad (6)$$

L'expressió anterior (6) s'ha utilitzat per al càlcul de les interaccions individuals àtom-esfera on l'esfera és el *tip* de l'AFM.

2.1.2. Força entre un *sample* cilíndric i el *tip*

Un *sample* cilíndric de gruix infinit compost per una xarxa d'àtoms amb una distància intermolecular s , dóna forma al concepte principal que hi ha darrere de la definició d'horitzó espacial (*SH*). En particular, el *SH* és el cilindre (*sample*)-esfera (*tip*) que produeix la interacció mínima detectable en comparació amb un pla infinit (*sample*)-esfera (*tip*). Les mostres cilíndriques s'han discutit recentment en la literatura [96].

Per al cas de no contacte ($d > a_0$) la força entre el *tip* i un *sample* cilíndric de radi r s'ha calculat amb l'ús de (6) mitjançant l'ús de M valors de r dins de l'interval de 0 nm a 1000 nm (eix radial per al cilindre) i N valors de d dins del rang de a_0 a 100nm (eix y). Cal tenir en compte que per a tots els àtoms que no són directament sota del *tip*, és a dir que no siguin l'àtom central, només s'utilitza la component vertical de (3) per a tots els àtoms que es troben a l'interior del cilindre. Finalment, les contribucions individuals es sumen.

El resultat final pot ser escrit com $F_z(r, d)$. Aquesta força expressa el valor vertical de la interacció atractiva de llarg abast per a una matriu de $M \times N$ que conté els valors de la força vertical que s'utilitza en els models de simulació per calcular la força (per cada mode AM i FM respectivament).

2.1.3. Força entre un *sample* cilíndric i el *tip*, cas de contacte

La força s'obté mitjançant el model DMT, com ja s'ha dit. Fem servir $\delta = d - a_0$, com indentació $\delta < 0$ quan la distància $d < a_0$ com usualment s'aplica [101].

El radi de contacte és el radi del cercle traçat per la intersecció del *tip* i la superfície lliure del *sample* [99].

$$F_{DMT}(d) = F_{vdW}(a_0) + \frac{4}{3} \cdot E \cdot \sqrt{\frac{a^2}{R^3}} \quad (7)$$

On el primer terme de la dreta representa la força d'adhesió que es calcula amb l'ús de (6) quan $d < a_0$ simplement fixant $d = a_0$ a la equació (6).

2.1.4. Discretització

L'expressió de la F_{DMT} (7) s'utilitza només si la superfície de contacte (cercle traçat sobre el *sample* amb un radi a) s'omple completament amb els àtoms del *sample*. En cas contrari la força de contacte és menor. Això es fa per tal d'establir la interacció a causa que els àtoms de menys, que d'una altra manera estarien implicats en el contacte i té un significat similar al cilindre descrit en el punt 2.1.3 anterior. El mètode per resoldre aquest cas és: N és el nombre d'àtoms de la superfície del *sample* que es troben dins d'un cercle d'un radi a . Aquest radi es troba utilitzant el paràmetre de distància atòmica: s . M és el nombre d'àtoms que en realitat es troben dins del cercle i que depèn de la grandària del *sample*. Òbviament, $M \leq N$. N i M s'han trobat tenint en compte la distància entre cada àtom de la superfície del *sample* i el àtom central (el que està just sota del cim del *tip*). Se suposa que la força real és proporcional al nombre relatiu d'àtoms de contacte. Llavors:

$$n_R = M / N \quad (8)$$

i s'obté:

$$F_{DMT}(d) = F_{vdW}(a_0) + n_R \cdot \frac{4}{3} \cdot E \cdot \sqrt{\frac{a^2}{R^3}} \quad (9)$$

2.2. Quantificació del *Spatial Horizon*

Ara estem en condicions de quantificar els *SH* de FM-AFM i AM-AFM amb els seus corresponents radis r_{FM} i r_{AM} . Anem a estudiar els modes de no contacte i el mode repulsiu mitjançant la prescripció d'un conjunt donat de paràmetres operatius del *cantilever* i el *sample* seguint el següent ordre:

A_0 amplitud lliure o no pertorbada, z_c separació entre equilibri del *cantilever* i el *sample*, f_0 freqüència natural d'oscil·lació, Q factor de qualitat de l'oscil·lador, E_{sam} mòdul d'elasticitat del *sample*, E_{tip} mòdul d'elasticitat del *tip*, H constant de Hamaker i R radi del *tip*. En el mode de no contacte i per AM-AFM (figura 2.5), vàrem fixar:

$A_0 = 2$ nm, $z_c = 2$ nm, $f_0 = 300$ kHz, $Q = 500$, $E_{sam} = 1,4$ GPa, $E_{tip} = 120$ GPa, $H = 4,1 \times 10^{-20}$ J i $R = 5$ i 20 nm.

Aquests paràmetres són típics de la presa d'imatges en condicions ambientals, on el factor Q és tal que tant en AM-AFM com en FM-AFM els controladors poden operar amb relativa facilitat [3]. Ara establim la freqüència d'excitació f (o ω) en AM-AFM a la freqüència natural d'oscil·lació, és a dir $f = f_0$ i registrem l'oscil·lació d'amplitud A que s'obté a partir de la dinàmica (figura 2.5a). Com hem indicat, això es fa resolent numèricament l'equació de moviment (1). També cal tenir en compte que aquest procediment és equivalent al procediment experimental estàndard en AM-AFM i es tracta d'establir una amplitud inicial lliure A_0 i el desplaçament d'amplitud requerit per a la imatge $A-A_0$. En particular A_0 , A i f s'estableixen inicialment en AM-AFM pel *cantilever* sense pertorbar i després amb la realimentació connectada anem disminuint z_c fins que l'oscil·lació té una amplitud A .

A partir de la figura 2.5a obtenim $A = 1,73$ nm per $R = 5$ nm (quadrats plens) i $1,52$ nm per a $R = 20$ nm (triangles plens) quan tenim en compte tots els àtoms de la superfície infinita. Aquests valors els prenem com a referència i els anomenem A_{ref} on *ref* significa referència o superfície infinita. Ara amb la finalitat de trobar r_{AM} , anem traient àtoms de la superfície en direcció radial i partint de l'infinit respecte la distància relativa a la posició del *tip*. A mesura que anem traient àtoms, la nova amplitud d'oscil·lació $A(r)$ es registra com una funció de distància radial r (vegeu figura 2.5).

2.2.1. Determinació de la sensibilitat dels dos modes

És clar que la diferència $A(r)-A_{\text{ref}}$ resulta com una conseqüència de l'eliminació d'àtoms. Els resultats d'aquest procediment es mostren a la figura 2.5a on $A(r)-A_{\text{ref}}$ ha estat dibuixada en l'eix vertical. A l'eix horitzontal es representa la distància radial r en nm en una escala logarítmica.

Els valors d' A_{ref} , per a $R = 5$ i 20 nm respectivament, els podem fixar en el sistema de FM-AFM. Es mantenen els mateixos valors pels paràmetres en FM-AFM per fer una comparació equivalent. En aquest cas hem d'establir un valor inicial de A per exploració, és a dir, en aquest cas $A = A_{\text{ref}}$, també és un procediment estàndard en la operativa FM-AFM. És a dir, en FM-AFM es fixa un valor d'amplitud $A = A_0$ i un valor de desplaçament de freqüència requerit per la imatge $f-f_0$. A mesura que el *tip* interactua amb el *sample* el canvi en la freqüència esperat s'obté variant z_c . Experimentalment aquest procediment es porta a terme pel sistema de realimentació. Per tant en les simulacions de FM-AFM hem d'establir els mateixos valors de z_c i A com els obtinguts anteriorment en AM-AFM per tal de comparar la sensibilitat per el mateix conjunt donat de paràmetres.

Des del punt de vista de la dinàmica del *cantilever*, la freqüència de ressonància es desplaça a f , el que es requereix en FM-AFM per al control de realimentació. Per a la superfície infinita es troba que $f = 299835,85$ Hz per $R = 5$ nm (quadrats buits) i $299748,32$ Hz per a $R = 20$ nm (triangles buits). Aquests valors es prenen com a la freqüència de referència f_{ref} , com ja que havíem fet abans per a AM-AFM amb A_{ref} . Llavors seguim el mateix procediment que en AM-AFM i comencem a eliminar els àtoms del *sample* en la direcció radial amb la finalitat d'obtenir $f(r)$ i finalment $f(r)-f_{\text{ref}}$. A la figura 2.5a es mostren els resultats obtinguts en el mode no contacte per AM-AFM (marques plenes) i FM-AFM (marques buides) respectivament. Els càlculs també els fem en el règim repulsiu (figura 2.5b) mitjançant l'ús d'un conjunt diferent de paràmetres operatius, és a dir, $A_0 = 50$ nm i $z_c = 30$ nm (els altres paràmetres són els mateixos que a la figura 2.5a). Els resultats són $A_{\text{ref}} = 32,41$ i $31,87$ nm per $R = 5$ (quadrats plens) i 20 nm (triangles plens) i $f_{\text{ref}} = 300317,08$ i $300308,63$ Hz per $R = 5$ (quadrats buits) i 20 nm (triangles buits) respectivament.

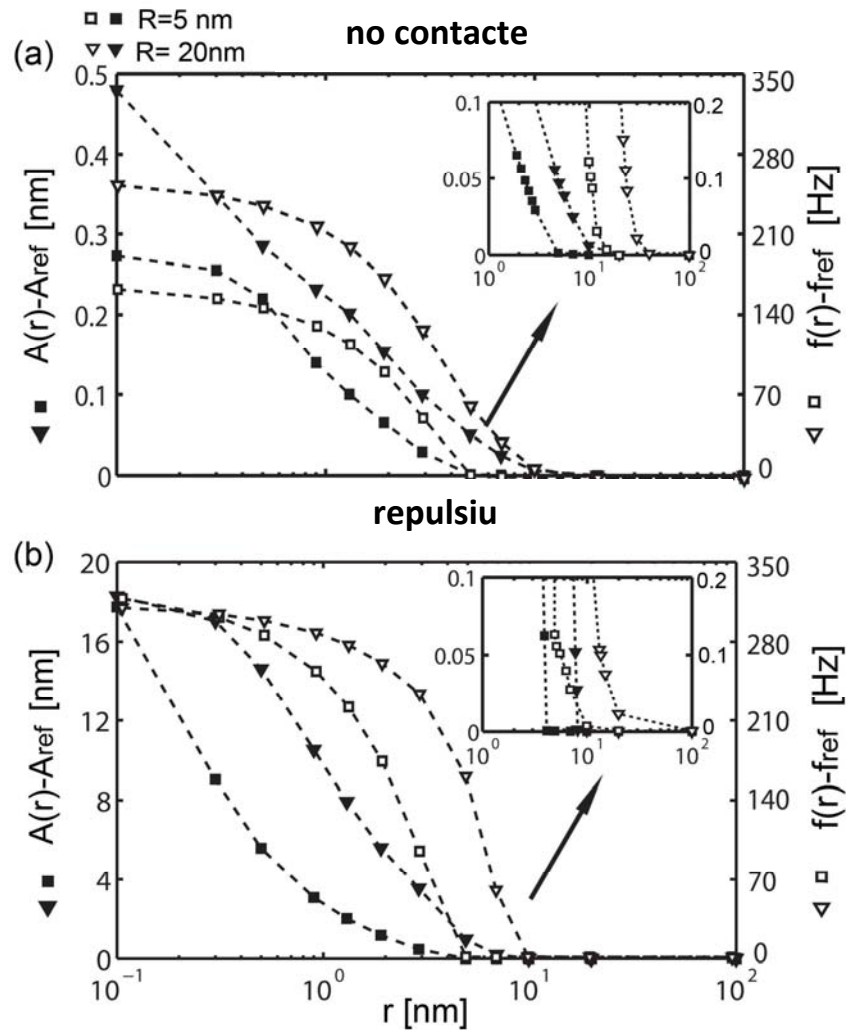


Figura 2.5 Variació de l'amplitud i freqüència en els diferents modes d'operació. Els canvis en l'amplitud (marques plenes) i la freqüència (marques buides), a causa de les interaccions amb els àtoms que hi ha a una distància radial r o menys en **a)** mode de no contacte i **b)** en el règim repulsiu. Les regions sensibles a l'amplitud i freqüència es veuen més fàcilment en els gràfics inserits en a) i en b) respectivament. S'observa que la FM-AFM és més sensible a les interaccions *tip-sample* que té lloc amb àtoms del *sample* que es troben en distàncies radials r més grans. És a dir $r_{FM} > r_{AM}$.

Finalment, per tal de definir el *SH* d'aquestes figures, s'han de tenir en compte els valors mínims detectables d'amplitud A i canvis de freqüència f en AM-AFM i FM-AFM respectivament. Aquests valors límit en la detecció dels senyals, és a dir l'amplitud o freqüència, tenen connotacions experimentals ja que estan relacionats amb l'electrònica de l'instrument i els límits de soroll tèrmic en un experiment donat. Això implica que els SHs en AM-AFM i FM-AFM estan relacionats amb aquestes limitacions experimentals en la detecció de senyal. Nosaltres anomenem a aquests valors límits $\delta(A)$ i $\delta(f)$ respectivament, i prenem $\delta(A) = 0,05$ nm i $\delta(f) = 0,1$ Hz. $\delta(A) = 0,05$ és un valor raonable experimental per la detecció de l'amplitud a 300 K i $\delta(f) = 0,1$ Hz és a prop dels límits de detecció de freqüència quan realitzem imatges amb les amples de banda estàndard [3]. Noteu que aquests valors s'utilitzen per facilitar

les comparacions. És a dir, els valors reals de $\delta(A)$ i $\delta(f)$ poden dependre dels ajustos inicials de l'instrument i l'estat de l'art de la tecnologia [3].

No obstant, l'aproximació aquí proposada pot ser utilitzada per a qualsevol parell donat de valors $\delta(A)$ i $\delta(f)$. És a dir, el valor del *SH* és limitat per l'elecció experimental del valor de $\delta(A)$ i $\delta(f)$, però el concepte de *SH* no està limitat per aquesta elecció. Finalment, amb aquests detalls clars, és immediat definir els valors de *SH* en termes de r_{FM} i r_{AM} . En particular, la figura 2.5 mostra que la FM-AFM té un *SH* més gran que la AM-AFM tant en el mode no contacte com en el contacte repulsiu. Els resultats numèrics en el mode de no contacte són: $r_{FM} \approx 10$ i 23 nm (marques buides) i per $r_{AM} \approx 2$ i 5 nm (marques plenes) per $R = 5$ (quadrats) i 20 (triangles) nm respectivament (figura 2.5a). Els valors del règim repulsiu són: $r_{FM} \approx 6$ i 14 nm i $r_{AM} \approx 4$ i 8 nm per $R = 5$ i 20 nm respectivament (figura 2.5b). Els marques en el règim repulsiu tenen el mateix significat que els de el mode d'operació de no contacte.

Aquest exemple demostra que la FM-AFM és més sensible a les interaccions dels àtoms que estan més lluny del *tip* que no l'AM-AFM. En resum, les interaccions causades pels àtoms en el *sample* que estan a una distància radial de $r_{AM} < r < r_{FM}$ produeixen un canvi de freqüència ja que estan a la regió detectable, és a dir, $|f(r)-f_{ref}| > \delta(f)$, mentre que el canvi d'amplitud ja està en la regió no detectable, és a dir, $|A(r)-A_{ref}| < \delta(A)$ per $r_{AM} < r < r_{FM}$. Així com $r_{FM} > r_{AM}$, AM-AFM és sensible només a les interaccions amb els àtoms que es troben directament a sota del *tip*, és a dir $r < r_{AM}$ en comparació amb FM-AFM, és a dir $r < r_{FM}$. També cal destacar que l'amplitud decau més ràpidament que la freqüència en augmentar la distància radial. Les comparacions en aquest decaïment de l'amplitud i la freqüència amb la distància radial creixent la podem fer observant la figura 2.5, on es poden veure altiplans en la freqüència per $r < 1$ nm. Aquesta és una altra manifestació de la influència més forta de les interaccions amb els àtoms del *sample* que són directament sota de el *tip* en termes de variacions d'amplitud com en comparació amb les variacions de freqüència.

2.2.2. Spatial Horizon d'un sol defecte atòmic

El concepte de *SH* també es pot utilitzar per interpretar la detecció d'un sol àtom o només un defecte. A continuació exposem un exemple utilitzant el mode d'operació de no contacte. Recordem que fins ara, el *SH* s'ha definit com la frontera espacial límit més enllà del qual interaccions atòmiques *tip-sample* col·lectives no afecten el paràmetres per detectar el sistema de realimentació donada. Ara en aquest cas provarem la detecció d'un sol defecte atòmic amb una mida de $0,2$ nm (figura 2.6). Per aquest propòsit s'elimina un àtom del *sample*. L'objectiu és produir un perfil per al contrast, o canvis en l'amplitud i freqüència, a causa de la presència o absència d'un sol àtom, ja que s'apropa el *tip* des de l'infinit en la direcció radial direcció r (figura 2.6a i b).

També seria possible sondejar la presència d'un àtom addicional en el *sample*, per exemple duplicant interacció interatòmica de llarg abast d'aquest àtom. Les interaccions amb aquest àtom podria donar dues vegades la força interatòmica de la xarxa. La força interatòmica pot ser augmentada o disminuïda a través del paràmetre C . De la definició de Hamaker, $H = C\pi^2\rho_1\rho_2$ on ρ_1 i ρ_2 són les densitats volumètriques atòmiques dels dos cossos en interacció i C té en compte la força d'interacció de la dispersió de London [18, 100].

Aquest àtom podria ser afegit a la xarxa atòmica es a dir, l'àtom pel qual C s'ha duplicat. No obstant això, com s'ha dit nosaltres hem provocat el defecte a provar mitjançant l'eliminació d'un àtom amb l'eliminació de la seva força interatòmica C (vegeu figura 2.6b). L'eliminació d'aquest àtom del *sample* tindrà com a resultat de poder mesurar l'horitzó espacial corresponent a un únic defecte atòmic (*single atom Spatial Horizon = saSH*) amb els seus respectius radis $(r_{AM})_{sa}$ i $(r_{FM})_{sa}$. A les figures 2.6c i 2.6d s'han utilitzat els mateixos paràmetres que a la figura 2.5a per calcular $A(r)-A_{ref}$ i $f(r)-f_{ref}$ respectivament. Un cop més per $R = 5$ (quadrats) i $R = 20$ (triangles) nm amb les marques plenes / buides corresponen respectivament a AM-AFM / FM-AFM, no obstant ara $A(r)$ i $f(r)$ fan referència a la posició de l'àtom diferent en relació amb l'àtom que hi ha directament sota del *tip*. És a dir no s'eliminen els àtoms la superfície per calcular $A(r)$ i $f(r)$, només es realitza el defecte atòmic i monitoritza $A(r)$ i $f(r)$. Per tant es varia la posició r de l'àtom diferent (que seria equivalent al moviment del *tip* sobre la superfície) i es mesuren les variacions en l'amplitud i la freqüència $A(r)$ i $f(r)$ respecte a la superfície quan el defecte atòmic no hi és present, és a dir A_{ref} i f_{ref} i es registren com a $A(r)-A_{ref}$ i $f(r)-f_{ref}$.

En resum, quan no hi ha la diferència provocada pel defecte de l'àtom, la interacció és la causada per una esfera i un pla infinit com és habitual. Físicament això correspon a una interacció on l'àtom diferent és massa lluny per afectar la dinàmica del *cantilever*. En aquest punt registrem A_{ref} i f_{ref} en les simulacions. És evident que $A(r)-A_{ref}$ i $f(r)-f_{ref}$ són les fonts de contrast a causa del defecte atòmic o àtom diferent en AM-AFM i FM-AFM respectivament.

Diverses conclusions es desprenen d'aquesta figura. En primer lloc cal tenir en compte que en AM-AFM $A(r)-A_{ref}$ es troba en l'ordre dels picometres fins i tot quan el defecte atòmic està just sota del *tip*, és a dir $r = 0$. Això implica que AM-AFM no pot veure el defecte atòmic a causa de les limitacions en el valor mínim de variacions d'amplitud detectables $\delta(A)$. És a dir $(r_{AM})_{sa}$ no pot ser definit ja que $A(0)-A_{ref} \ll \delta(A) = 0,05$ nm (figura 2.6d). Pel que fa a la detecció per desplaçament de freqüència, és a dir FM-AFM, la detecció mínima $\delta(f)$ no és un problema. És a dir en FM-AFM, hi ha garantit suficient contrast ja que $f(0)-f_{ref} \gg \delta(f) = 0,1$ Hz (figura 2.6c). Cal tenir en compte que a causa de l'excessiva sensibilitat espacial en freqüència $(r_{FM})_{sa} \approx 1,5 \gg 0,2$ nm per $R = 5$ nm i 20 nm. És a dir que mentre el diàmetre real del defecte atòmic és de 0,2 nm, el resultat és que $(r_{FM})_{sa} \gg 0,2$ nm (figura 2.6c) el que implica que no es possible recuperar la veritable dimensió del defecte atòmic.

La interpretació física és que la FM-AFM detecta l'àtom diferent o defecte fins i tot quan no està exactament sota del *tip*. Això causa una ampliació aberrant del defecte com s'il·lustra a les figures 2.6a-b. No obstant això, l'anterior no aclareix si el contrast relatiu és diferent en els modes AM i FM. Per contrast relatiu entenem un contrast que és independent de la tecnologia i/o límits de detecció tèrmica com $\delta(A)$ i $\delta(f)$. Per tal de calcular el contrast relatiu tenim la necessitat de disposar dels paràmetres $\delta(A)$ i $\delta(f)$ per fer els càlculs del *SH*. Així necessitem una major comprensió sobre els mecanismes de contrast per a la resolució d'un sol àtom o defectes atòmics (figura 2.6a).

L'anàlisi del contrast relatiu es pot dur a terme mitjançant, per exemple normalitzant els paràmetres de contrast, és a dir $(A(r)-A_{\text{ref}}) / (A(0)-A_{\text{ref}})$ i $(f(r)-f_{\text{ref}}) / (f(0)-f_{\text{ref}})$. Hem d'assenyalar que per la normalització del contrast i per definir-lo independentment de les limitacions en la detecció del senyal, tal com amplitud $\delta(A)$ o freqüència $\delta(f)$, el contrast relatiu es defineix independentment de si es pot observar físicament en els experiments. És a dir el contrast relatiu i el *SH* corresponent en relació aquest contrast són independents dels límits de detecció tecnològics i tèrmics. És clarament diferent del contrast absolut i el *SH* discutit a la figura 2.5 ja que aquests són dependents de $\delta(A)$ i $\delta(f)$.

Per al càlcul del contrast relatiu llavors podem definir un canvi mínim detectable amb l'ús de la $(A(r)-A_{\text{ref}}) / (A(0)-A_{\text{ref}})$ en lloc de $\delta(A)$. Anem a establir, per exemple, el límit $(A(r_{0,2(\text{AM})})-A_{\text{ref}}) / (A(0)-A_{\text{ref}}) = 0,2$. Aquí el 0,2 implica simplement que el 80% del contrast s'atenua en un radi $r_{0,2(\text{AM})}$ respecte $r = 0$ que és la posició del defecte (veure per exemple els límits de la figura 2.6b a 0,2 per $r_{0,2(\text{AM})}$). Això permet definir un radi $r_{0,2(\text{AM})}$ com el mecanisme per la resolució dels àtoms individuals en AM-AFM o FM-AFM amb contrast topogràfic suficient. Cal dir que el valor 0,2 es tria arbitràriament com un valor adequat per al coeficient normalitzat $(A(r_{0,2(\text{AM})})-A_{\text{ref}}) / (A(0)-A_{\text{ref}})$ i no s'ha de confondre amb per la distància intermolecular de 0,2 nm. Després, a partir de la inserció a la figura 2.6d, si el *tip* és esmolat, és a dir, $R = 5$ nm (quadrats plens) i si $\delta(A)$ es pogués baixar a la regió dels picometres, l'àtom diferent o defecte podria ser potencialment vist. Amb una amplada aparent de nanòmetres, és a dir $r_{0,2(\text{AM})} \approx 1$ nm. Aquest valor es similar en AM-AFM (marques plenes en la inserció de la figura 2.6d) i FM-AFM és a dir $r_{0,2(\text{FM})} \approx 1$ nm (marques buides a la figura 2.6c). Es clar que $r_{0,2(\text{FM})}$ es pot definir en d'una manera similar $r_{0,2(\text{AM})}$.

En quant a la relació de contrast, els canvis en el radi del *tip* també afecten AM-AFM i FM-AFM de manera similar (compareu els quadrats i els triangles a les insercions en les figures 3c i 3d). Deduïm que la mida del *tip* és molt important en termes de contrast relatiu (figures 2.6c i 2.6d). És a dir, hi ha un augment dramàtic de l'ampliació aberrant quan R creix. L'ampliació aberrant ha de comprometre encara més el contrast quan prenem imatges d'un *sample* heterogeni amb àtoms individuals o nanoestructures, que difereixen en la química, però estan prou a prop entre si com per estar en el *saSH* d'un dels altres àtoms o defectes individuals (veure zona acolorida en blau a la figura 2.6b).

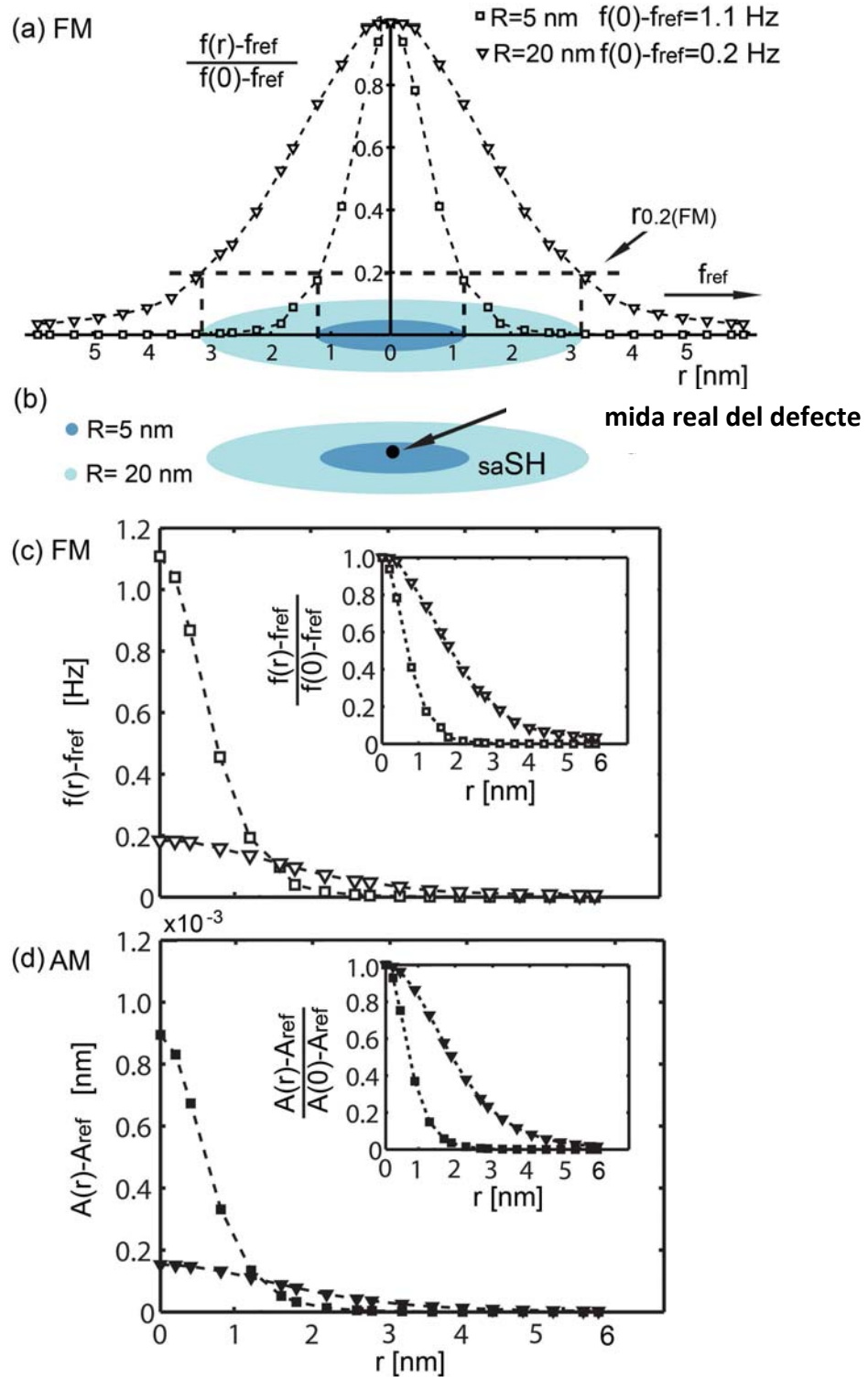


Figura 2.6 SH d'un sol defecte atòmic. a) Esquema de la diferència relativa produïda per un sistema amb FM-AFM quan detecta un sol defecte atòmic de 0,2 nm de diàmetre. b) El fet que la dinàmica és sensible a les interaccions amb els àtoms que estan a una distància r major que 0,2 nm condueix a un *SH* d'un sol àtom (o defecte) (*saSH*) més gran que el de la veritable distància interatòmica, o la mida del defecte atòmic (color clar). Al seu torn, això condueix a la formació de l'ampliació aberrant. El *saSH* s'incrementa amb la radi del tip R . Contrast absolut i relatiu (gràfic inserit) quan estem fent la imatge d'un defecte atòmic per c) FM-AFM i d) AM-AFM. En termes absoluts un sistema AM-AFM no detecta la presència d'un àtom, mentre que en termes relatius (gràfic inserit) el contrast podria ser el mateix que es té per un sistema FM-AFM.

Experimentalment, aquests resultats impliquen que el *saSH* hauria al augmentar al anar augmentant el radi del *tip* R , per un mateix conjunt de paràmetres operatius. A la pràctica, l'amplada aparent de l'àtom o defecte atòmic s'incrementarà amb R i el contrast absolut quedarà reduït. Com a nota final, és important adonar-se que el terme ampliació aberrant aquí implica una convolució entre el *sample* i el *tip* i la causa les restriccions mecàniques i/o geomètriques imposades per la grandària finita del *tip* [3]. Així la magnificació aberrant es produeix a causa de que la dinàmica del *cantilever* es veu afectada per les interaccions amb els àtoms que no es troben directament sota del *tip*. A més a més, aquestes interaccions es produeixen en general, fins i tot si l'extrem de el *tip* és d'un sol àtom i fins i tot si no hi ha contacte mecànic lateral amb aquest elements de la superfície com es diu en altres treballs.

2.3. Conclusions

Hem introduït el concepte de horitzó espacial en el camp de la dinàmica de l'AFM i s'ha utilitzat per a quantificar les diferències en la sensibilitat entre AM-AFM i FM-AFM. En definitiva, el *SH* és l'àrea efectiva del *sample* per les interaccions entre *tip* i *sample* que són detectables. Els resultats han demostrat que el *SH* és més gran en FM-AFM que en AM-AFM implicant que en FM-AFM, els desplaçaments de freqüència detectables parcialment s'originen en interaccions amb els àtoms que es troben relativament lluny del *tip*. Aquesta conclusió és directament atribuïble a:

- 1) les variacions en la freqüència a causa de la presència d'àtoms a distàncies llargues (en relació a àtoms directament sota del *tip*),
- 2) la facilitat amb què el sistema FM-AFM detecta canvis en la freqüència en el ordre de les fraccions de Hertz,
- 3) les dificultats de la detecció de les variacions en amplitud en el rang de picometres.

Les limitacions experimentals en detecció de l'amplitud afecten particularment a sol àtom o la detecció de defectes únics. Per exemple, hem demostrat que el contrast en termes de canvis de freqüència són fàcilment detectables en aquests casos, és a dir en FM-AFM fins i tot amb l'ús de radis del *tip* relativament grans. En les mateixes condicions, l'AM-AFM hauria de detectar els canvis d'amplitud fins al rang dels picometres. Es podria argumentar que reduint la temperatura es podria reduir el soroll tèrmic i podria augmentar potencialment la sensibilitat d'AM-AFM, de manera que fossin detectables els canvis en l'amplitud a causa d'àtoms individuals.

Tanmateix, la reducció de la temperatura té un efecte similar en la freqüència de detecció. Per tant, els resultats de les nostres conclusions diuen que encara que es baixin temperatures s'apliquen els mateixos conceptes a tots dos modes. A més a més, en aquest estudi en hem centrat en comparar dels resultats de tant en AM-AFM i FM-AFM en condicions reals i idèntiques. El nostre estudi també apunta que el contrast relatiu és equivalent en AM-AFM i FM-AFM quan es tracta de detectar un sol àtom. És a dir, si la detecció del canvi d'amplitud no està limitada, llavors el contrast produït per un sol àtom o defecte i la seva resolució i amplada aparent, seria idèntica a la produïda pels canvis de freqüència. El fet que el *SH*, o el *saSH* (per a la detecció d'un sol àtom), és finit i condueix a l'ampliació aberrant. És a dir, la mida d'un sol àtom es reconstrueix i es mostra, tant en AM-AFM com en FM-AFM, amb unes dimensions que són molt més grans que les veritable, és a dir típicament de 3 a 10 vegades més gran.

En la interpretació donada en aquest treball, aquest augment de la dimensió s'origina a partir de la interacció entre el *tip* i els àtoms que són relativament lluny de l'àtom respecte els que estan directament sota del *tip*. L'estudi mostra a més a més que per tal d'interactuar amb un sol àtom o nanoestructura, el *SH* s'ha de reduir, com a mínim a la mida en l'àtom o nanoestructura.

Finalment, aquí hem aplicat els paràmetres característics de les condicions ambientals. No obstant, el concepte de *SH* es pot aplicar a qualsevol altre mitjà d'interacció, per exemple, en líquid i entorns on s'ha fet el buit. El fet que tant en AM-AFM i FM-AFM són en l'actualitat utilitzats rutinàriament en líquid implica que les investigacions futures es podria dur a terme per comparar el seu rendiment amb l'ús dels conceptes aquí presentats.

Capítol 3. Interaccions capil·lars a la nanoescala en els modes dinàmics de l'AFM.

Les superfícies que es troben en el medi aire amb un cert grau d'humitat, que habitualment anomenem condicions ambientals, queden cobertes amb capes d'aigua de gruix nanoescalar. Aquestes capes poden donar lloc a la formació de ponts d'aigua o capil·lars. Aquesta interacció capil·lar provoca una força d'atracció que actua entre les superfícies. Els ponts capil·lars habitualment tenen dimensions nanomètriques i es considera que és la força d'interacció dominant entre les superfícies en condicions ambientals [43, 50 - 53]. Aquesta interacció capil·lar que és relativament de llarg abast, fins i tot pot afectar fenòmens de la macroescala com la corrosió [18], el flux de materials granulars [54], la cohesió de partícules en pols, així com l'adherència a les superfícies d'aquestes partícules [55] i les propietats sísmiques de les roques [56]. Les superfícies per planes que siguin poden tenir petites rugositats o *asperities* nanoescalars, de manera que es pot formar un pont capil·lar a cadascuna d'aquestes *asperities* [83].

L'AFM ha jugat un paper clau en l'última dècada en l'estudi de les dependències de la força involucrada en la formació del pont capil·lar [50 - 53, 57]. En els modes d'operació dinàmics de l'AFM, el *cantilever* es fa vibrar prou a prop del *sample* com per que la seva dinàmica es vegi afectada per les forces intermoleculars de les superfícies entre el *tip* i el *sample*. Com ja hem dit al capítol 2 aquestes forces d'interacció entre *tip* i el *sample* afecten els paràmetres dinàmics, com ara l'amplitud d'oscil·lació A , el desplaçament de la fase entre l'amplitud de l'oscil·lació i l'amplitud de la força d'accionament Φ i la deflexió mitja del *cantilever*. És a dir, tots aquests paràmetres són pertorbats per la interacció *tip-sample* i varien respecte els valors no pertorbats quan el *cantilever* oscil·la lliurement amb amplitud A_0 , d'acord amb les forces particulars implicades en la interacció utilitzant el mode dinàmic AM-AFM. En condicions ambientals la superfície del *tip* i del *sample* queda coberta per una pel·lícula d'aigua de dimensions nanomètriques, així que les interaccions capil·lars poden governar la dinàmica del *cantilever*.

Les interaccions capil·lars poden implicar la formació i ruptura del pont capil·lar i en general s'observen forces intermoleculars degudes a les capes d'aigua que hi ha sobre les superfícies que interactuen [43, 44, 58]. El mecanisme per a la formació i la ruptura de ponts capil·lars pot conduir a un comportament amb histèresi. Es a dir, primer el *tip* s'aproxima al *sample* i es pot formar un pont capil·lar entre la superfície del *sample* i la del *tip*. A continuació en la retracció del *tip* es pot trencar el pont capil·lar. Com que les distàncies de la formació i ruptura del pont capil·lar no coincideixen, es produeix la histèresi ja que les forces que intervenen són diferents respecte la distància a l'aproximació i a la retracció.

És important assenyalar que en els modes dinàmics de l'AFM, les distàncies implicades en la formació i ruptura del pont capil·lar poden diferir d'aquelles trobades en mesures preses amb els modes estàtics. Així, la informació sobre les interaccions capil·lars i en particular, la informació sobre la dinàmica de la formació i ruptura de ponts capil·lars es pot monitoritzar utilitzant els modes dinàmics de l'AFM [43, 44, 50 - 53, 57, 62]. D'altra banda, a causa de l'alta resolució lateral dels modes dinàmics de l'AFM, aquestes interaccions dinàmiques proporcionen informació sobre els processos de capil·lars que es produeixen a la nanoescala [44, 52, 55, 57, 103].

En aquest capítol, mesurarem la interacció *tip-sample* de forma dinàmica en condicions ambientals i demostrarem que les diverses expressions que habitualment s'han utilitzat per modelar les interaccions dinàmiques capil·lars en l'AFM, no són validades experimentalment. En particular, demostrarem que aquestes expressions o bé no són vàlides per si mateixes per modelar les interaccions capil·lars a la nanoescala i la dinàmica de la formació i el trencament de ponts capil·lars o bé no es validen empíricament. En primer lloc ens plantegen quines són les forces dominants d'atracció a la nanoescala en les interaccions dinàmiques en les condicions ambientals. Si la força capil·lar és la dominant, llavors les expressions que s'han utilitzat fins al moment no expliquen l'essència dels fenòmens dinàmics que tenen lloc en les capes d'aigua. La principal contribució de la nostra recerca és que hem determinat que la força dominant a pocs nanòmetres de la proximitat de la superfície, encara que atractiva, és relativament independent de la separació en els primers nanòmetres i després la dependència amb distància és aproximadament quadràtica. La segona contribució és que hem determinat que hi ha dues respostes relativament diferents del comportament dinàmic del *cantilever* i interpretem que aquestes són una conseqüència de l'absència o presència d'*asperities* al *tip*. Hi ha una cert tipus de respostes que de forma raonable es preveuen teòricament si suposem el cas d'una única *asperity*. Per aquest cas considerem que la interacció de dispersió de London té lloc entre els àtoms de les pel·lícules d'aigua sobre les superfícies del *tip* i el *sample*, proposem que aquesta força domina quan hi ha contacte amb l'aigua; podem o no tenir histèresi i gairebé no hi ha dependència de la força amb distància. Els nostres resultats indiquen, a més a més, que quan hi ha un segon comportament amb histèresi, la força disminueix ràpidament amb la distància en alguns experiments, mentre que en altres casos no ho fa.

Finalment, proposem el cas de múltiples *asperities* com a tercer cas en el qual es poden donar diverses situacions de forma experimental. Segons els nostres resultats, el comportament en el cas de múltiples *asperities* no pot ser reproduït de forma teòrica d'una manera trivial. Això és possiblement a causa de la varietat de característiques geomètriques, propietats dels materials i químiques de les múltiples *asperities* i/o la formació estocàstica de múltiples ponts capil·lars. Malgrat aquesta complexitat, també discutim les tendències generals que observem en l'escenari de múltiples *asperities*.

És important remarcar que el comportament que nosaltres interpretem com un cas de múltiples *asperities* s'observa quan el radi del *tip* és relativament gran. I al revés, el comportament per el cas d'una sola *asperity* s'observa quan el radi del *tip* és menor.

Finalment, assenyalem que el principal objectiu d'aquest treball és arribar a una descripció de la força neta entre *tip-sample* que pugui reproduir les dades experimentals que normalment s'observen en l'ambient quan utilitzem els modes dinàmics de l'AFM. És important destacar que aquestes dependències han de reproduir el comportament experimental especialment quan l'amplitud d'oscil·lació A és petita. Això és perquè, en aquests casos, l'energia emmagatzemada en el *cantilever* és del mateix ordre de magnitud que la interacció *tip-sample*. Referent a això, els resultats presentats aquí poden representar un avanç important en el coneixement del fenomen.

3.1. Mètodes i models utilitzats

Al tenir en compte les interaccions capil·lars les forces difereixen de les utilitzades en el capítol 2. Hi ha una component comuna de la força que domina en la llarga distància segons la dispersió de London i van der Waals (vdW) [18, 51, 53]. La gran diferència és que aquesta força es comporta amb histèresi i disminueix amb la separació [53, 104]. La histèresi en la formació i la ruptura del pont capil·lar és un dels principals mecanismes a través del qual es dissipa l'energia utilitzant els modes dinàmics de l'AFM [53]. Encara que existeixen diverses possibilitats en la derivació d'aquesta força capil·lar, les expressions finals són coherents amb el que acabem d'escriure [50 - 53, 104]. A part de les forces capil·lars, hi ha diverses forces conservatives que s'han utilitzat en la literatura per a modelar i interpretar la interacció *tip-sample*. Aquests estudis han demostrat que proporcionen coneixements fonamentals en termes de dinàmica del *cantilever* [44, 51, 59 - 61]. Tres de les forces més àmpliament utilitzades són la de llarg abast de dispersió de London (1), la d'adhesió de curt abast (2) i la de repulsió de curt abast (3). Aquestes tres expressions es poden escriure de manera compacta en funció de la química, l'elasticitat i la geometria del sistema *tip-sample*. Les expressions [59] les escrivim tot seguit:

$$F_A(d) = -\frac{HR}{6d^2} \quad d > a_0 \quad (1)$$

$$F_{AD} = -4\pi R\gamma \equiv -\frac{HR}{6a_0^2} \quad d \leq a_0 \quad (2)$$

$$F_{DMT}(d) = \frac{4}{3}E^*\sqrt{R\delta^3} \quad d \leq a_0 \quad (3)$$

on d és la distància instantània entre *tip* i *sample*, a_0 és la distància intermolecular que implica que la matèria no pot ser interpenetrada, H és la constant de Hamaker, R és la curvatura efectiva del *tip* (modelat com una esfera), γ és l'energia superficial, E^* és el mòdul elàstic efectiu dels cossos en contacte (el *tip* i el *sample*) i δ és la indentació que es produeix quan hi ha contacte mecànic.

Els subíndex A, AD i DMT signifiquen que la força és d'atracció, d'adhesió i de contacte repulsiu que es modelen segons el model de la mecànica de contacte Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [59, 99], respectivament. El mòdul efectiu E^* el calculem en funció dels coeficients de Poisson del *tip* (ν_{tip}) i el *sample* (ν_{sam}) i del seu mòdul elàstic E_{tip} i E_{sam} respectivament com en [59, 105]

$$E^* = \frac{1}{\frac{1-\nu_{tip}^2}{E_{tip}} + \frac{1-\nu_{sam}^2}{E_{sam}}} \quad (4)$$

Els coeficients de Poisson en tot l'estudi els considerem de 0,3. En les expressions anteriors conservatives (1-3), la informació química sobre el parell *tip-sample* es proporciona a través de H i/o γ , la informació sobre l'elasticitat del *tip* i el *sample* es proporciona a través del mòdul d'elasticitat E^* i la geometria *tip-sample* es caracteritza pel radi efectiu del *tip* R i la distància d entre el *tip* i el *sample*. La interacció es modela com la que existeix entre una superfície infinita, és a dir el *sample* i una esfera de radi R el *tip*. La indentació la podem escriure en funció de la distància instantània entre *tip-sample* com a $\delta = a_0 - d$ i es produeix quan $d \leq a_0$.

3.1.1. La força capil·lar

La força neta entre *tip* i *sample* F_{ts} la podem escriure com la suma dels tres termes descrits en (1) a (3). Com s'ha indicat, aquestes components són diferents de la força capil·lar, però està ben establert que aquestes tres forces són molt importants en els modes d'AFM dinàmics i en particular en la modulació d'amplitud AM-AFM [51, 59, 62, 106]. Si altres forces estan involucrades en la interacció, aquestes també se sumen a F_{ts} . Si tenim p forces F_i implicades en la interacció *tip-sample*, llavors la força neta es pot escriure com $F_{ts} = \sum_{i=1}^{i=p} F_i$ on cada terme F_i podria tenir diferents dependències amb la distància *tip-sample* com en el cas de les expressions (1) a (3). La suma de totes les contribucions a la força F_{ts} controla la dinàmica del *cantilever* i és la dependència neta de F_{ts} en distància d *tip-sample* que és de particular interès en aquest estudi. Les conseqüències sobre la dinàmica causades per l'addició de la força capil·lar F_{CAP} a les expressions conservatives (1-3) es discuteix tot seguit.

Les dependències amb la distància de diverses expressions estàndard per a la força neta *tip-sample* F_{ts} , es mostren a les figures 3.1a i 3.1b. El comportament es mostra a la figura 3.1a (línies en blau fosc) s'obté quan es considera la component atractiva de llarg abast de van der Waals (dispersió de London) F_A (1), les forces d'adhesió F_{AD} (2) que són independents de la distància [99], les forces de contacte repulsives de curt abast F_{DMT} (3) [99] i una relació lineal $F_{CAP}(d) \propto d$ per la força capil·lar (5) comunament escrita com [53]

$$F_{CAP}(d) = -2\pi\gamma_{H_2O}R X \left(1 - \frac{d}{d_{off}}\right) \quad \text{quan s'ha format el pont capil·lar i } d > a_0 \quad (5)$$

on X és el coeficient de contacte mitjà [53]. Hem utilitzat $X = 1,5 \dots 2,5$ en les nostres simulacions i en particular, $X = 2$ a la figura 3.1a. El coeficient X ja ha estat utilitzat en la literatura per modelar les interaccions dinàmiques capil·lars en AFM, donant valors similars [53].

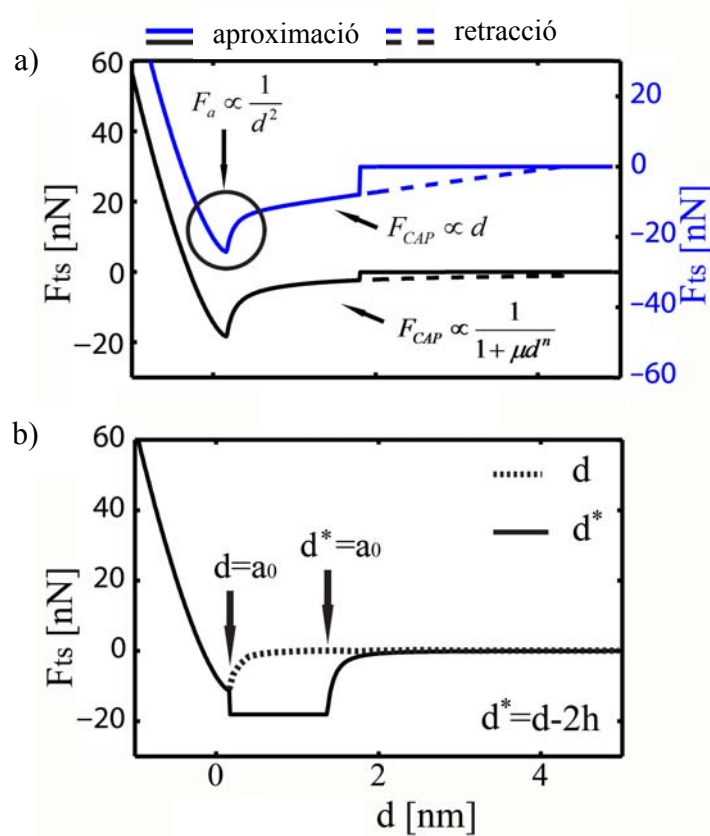


Figura 3.1 Dependència de la força *tip-sample* (F_{ts}) per diferents models numèrics amb la distància (d). a) Model amb histèresi i pics a les proximitats de la superfície. **b)** Model per a un sistema conservatiu (sense histèresi) amb presència d'aigua en línia contínua (sense aigua línia puntejada). Els paràmetres utilitzats per generar els gràfics són: $R = 20$ nm, $\gamma = 45$ mJ (energia superficial), $\gamma_{H_2O} = 72$ mJ (energia superficial de l'aigua), $E_{sam} = 10$ GPa (mòdul d'elasticitat del *sample*), $E_{tip} = 120$ GPa (mòdul d'elasticitat del *tip*) i $h = 0,6$ nm (altura de les capes d'aigua al *tip* i al *sample*), amb el que obtenim un mòdul elàstic de $E^* \approx 10$ GPa. La distància intermolecular és en tot moment $a_0 = 0.165$ nm [57].

L'expressió (5) dona lloc a la histèresi típica de les interaccions capil·lars ja que actua quan $d < d_{on}$ en l'aproximació del *tip* i quan $d < d_{off}$ en la retracció del *tip*. D'aquesta manera d_{on} i d_{off} es refereixen a les distàncies de formació i ruptura del pont capil·lar on $d_{off} \geq d_{on}$. Quan $d_{off} > d_{on}$ es produeix histèresi i es dissipa energia en la interacció. Si $d_{off} = d_{on}$ no hi ha histèresi i la interacció és conservativa. Per $d \leq a_0$ el valor de F_{CAP} és zero [53] com s'explica tot seguit. Normalment $d_{off} > d_{on}$ essent aquest el mecanisme que condueix a una funció amb dos valors i la histèresi en la dependència distància d de la força F_{ts} a la figura 3.1a.

En aquest treball, el valor de d_{on} sempre està en l'interval de $d_{on} = 2h \dots 3h$ on h és l'altura de les capes d'aigua adsorbides sobre les superfícies hidratades, és a dir el *tip* i el *sample*. En estudis anteriorment publicats s'ha utilitzat un valor de $d_{on} = 2h$ on no s'han tingut en compte la inestabilitat a causa de la condensació capil·lar i/o l'atracció deguda a les forces vdW [51].

Si el material que provoca el pont és un líquid que humidifica, les pel·lícules d'aigua es tornen inestables en l'aproximació sota l'efecte del pont capil·lar i/o de les interaccions de vdW i es creu que es forma a $d_{on} \approx 3h$ [104]. En qualsevol cas ja sigui $d_{on} = 2h$, o $3h$, o valors d'entre aquests dos, es produeix el mateix fenomen en l'aproximació del *tip*. En poques paraules, per $d = d_{on}$ es produeix una discontinuïtat en la força des del gairebé insignificant (en comparació) valor de la força de vdW, a la força d'interacció capil·lar de contacte. Val la pena assenyalar que mentre que altres treballs han reportat manca de convergència quan s'utilitzen expressions com aquestes discontinues en les simulacions numèriques [51], no hem detectat aquest problema en les nostres simulacions (veure detalls en algorismes numèrics més endavant). En aquest treball la força s'ha afegit amb aquests salts discrets a l'equació del moviment del *cantilever* (vegeu més endavant) sense la necessitat d'afegir algorismes per permetre la convergència. El valor de d_{off} es pot calcular numèricament resolent de l'equació de Laplace-Young. Això dóna com a resultat [51, 107]:

$$d_{off} \approx V_{men}^{1/3} - \frac{1}{5R} V_{men}^{2/3} \quad (6)$$

on V_{men} és el volum del menisc o el volum d'aigua que forma el pont d'aigua. V_{men} es pot calcular a partir de consideracions geomètriques i simplement assumint que és només l'aigua ja present en les pel·lícules d'aigua que cobreixen les superfícies *tip-sample* que s'afegeix a V_{men} [51]

$$V_{men} = 4\pi R h^2 + \frac{4}{3}\pi h^3 + 2\pi r_{DMT}^2 h \quad (7)$$

on tots els paràmetres ja s'han definit a excepció de r_{DMT} que és el radi de l'àrea de contacte quan es produeix la indentació en el model DMT [108], $r_{DMT} = (R \delta)^{1/2}$. És evident que $r_{DMT} = 0$ quan no es produeix indentació, és a dir $\delta = 0$ o $d > a_0$. Així V_{men} és constant per $d > a_0$ i està compostat per l'aigua desplaçada per les superfícies del *tip* i el *sample* a la regió de solapament on es forma el pont capil·lar.

Quan $d \leq a_0$, V_{men} augmenta a causa de l'aigua que es desplaçada a la zona on té lloc el contacte mecànic [51]. La suposició que V_{men} està formada per l'acumulació d'aigua desplaçada de les regions on les capes d'aigua se solapen és l'aproximació habitual utilitzada per a derivar les expressions de força capil·lar i en particular, en les expressions que fan servir l'aproximació de volum constant V_{men} [18, 51, 104]. Cal assenyalar però, que (5) assumeix un potencial químic constant en lloc d'una aproximació d'un volum constant (menisc) V_{men} [104].

Tot i això (6) i (7) també s'han utilitzat en el nostre estudi, excepte quan ho indiquem. En qualsevol cas, es veurà més endavant que el valor de d_{off} no és crític per reproduir les dades experimentals. És a dir, es mostrarà que d_{off} no és un paràmetre crític en aquest treball. A continuació donem dues expressions per la força capil·lar on s'utilitza l'aproximació de volum constant V_{men} [18, 51], una es mostra en negre a la figura 3.1a. Aquestes expressions s'han utilitzat anteriorment per analitzar les interaccions dinàmiques capil·lars en AFM [43, 44, 51].

Com s'ha indicat, l'aproximació és a volum constant, es a dir no es consideren ni el creixement del menisc per la condensació i ni la dissolució de vapor d'aigua. El mecanisme per a la formació del pont capil·lar en l'aproximació de volum constant està relacionat amb la coalescència de les pel·lícules d'aigua que ja estan formades en les superfícies més aviat que amb la condensació de vapor d'aigua. En l'aproximació de volum constant pot ser una situació més realista considerar les interaccions dinàmiques que fixen un potencial químic constant pel fet que el temps requerit per la condensació de vapor d'aigua no hi intervé [104]. En AFM dinàmic, la formació i ruptura del capil·lar s'estima que té lloc en un temps de l'ordre de μs .

3.1.2. Diferents escenaris considerats en les interaccions capil·lars

Les interaccions capil·lars es defineixen a partir d'ara, i en general, com el fenomen pel qual les capes d'aigua de les superfícies del *tip* i del *sample* s'aproximen encara que el pont capil·lar es formi o no. Els dos casos extrems es mostren en la figura 3.2, a la part superior i la fila del mig respectivament. A la fila superior, el pont capil·lar no es forma i les capes d'aigua interactuen només a causa del solapament de capes d'aigua. A la fila del mig el pont capil·lar es forma abans de les capes d'aigua se solapin, és a dir $d = d_{\text{on}} = 3h$, i es trenca més endavant quan $d = d_{\text{off}} > d_{\text{on}}$, on d_{off} es calcula a partir de (6,7). Aquests dos casos corresponen a un escenari amb una sola *asperity*. El cas de les múltiples *asperities* es mostra a la fila inferior a la figura 3.2 i es discuteixen al final de la següent secció. L'escenari representat a la fila central a la figura 3.2 és la interacció més comunament acceptada i la majoria dels estudis es basen en supòsits com aquest [44, 51, 53, 62]. Quantitativament aquests són els fenòmens que condueixen a les dependències amb la distància com els mostrats en la figura 3.1a, és a dir, la formació i ruptura del pont capil·lar (línies blau fosc i negres); l'aproximació i la retracció del *tip* es mostren amb l'ús de línies contínues i discontinües respectivament.

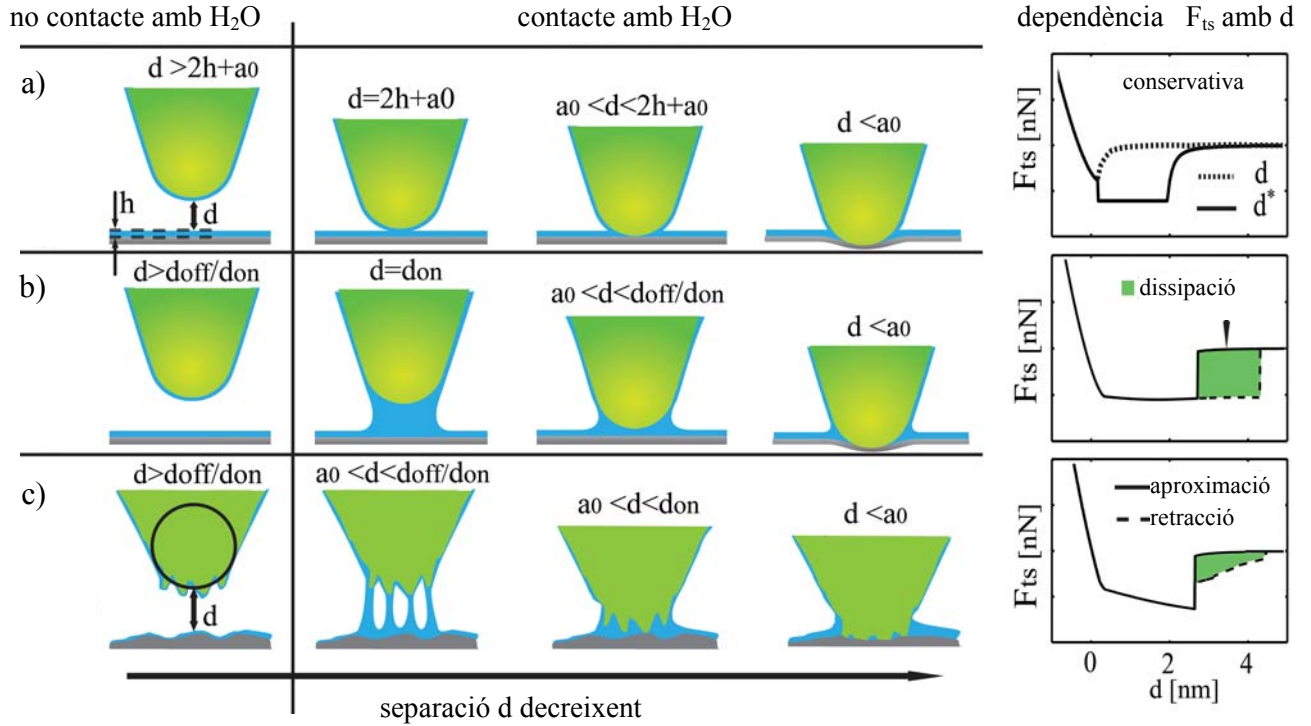


Figura 3.2 Diferents escenaris modelats d'interaccions capil·lars. **a)** Cas d'una sola *asperity* on les capes d'aigua poden estar en contacte durant un cicle d'oscil·lació, però sense formar-se el pont capil·lar. **b)** El mateix cas d'una sola *asperity* però aquí es forma i es trenca el pont capil·lar en un cicle d'oscil·lació. **c)** Cas amb múltiples *asperities* amb formació de ponts capil·lars a separacions prou grans. Les *asperities* del tip *don* donen lloc a interaccions de repulsió quan fan contacte mecànic amb la mostra.

L'altre dependència de la força F_{ts} respecte la distància d es mostra a la figura 3.1a (línies negres de sota), s'ha representat gràficament mitjançant la substitució de l'expressió de la força capil·lar (5) per (8) i (9)

$$F_{CAP}(d) = -\frac{4\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + \frac{d}{h}} \quad \text{amb el pont capil·lar format i } d > a_0 \quad (8)$$

$$F_{CAP}(d) = -\frac{4\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + \frac{a_0}{h}} \quad \text{quan } d \leq a_0 \quad (9)$$

on tots els paràmetres ja han estat definits. Les expressions anteriors (8) i (9) per a la força capil·lar s'han utilitzat també en estudis anteriors, juntament amb (1) a (3), per a modelar les interaccions capil·lars pels modes dinàmics en AFM [51]. Altres expressions similars per a la interacció capil·lar s'han derivat d'una manera semblant. Per exemple [44, 104]:

$$F_{CAP}(d) = -\frac{4\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + \frac{\pi R d^2}{V_{men}}} \quad \text{amb el pont capil·lar format i } d > a_0 \quad (10)$$

on, com per (8) i (9) la força es pot suposar que es satura en termes de distància quan $d \leq a_0$, és a dir substituïm $d = a_0$ per $d \leq a_0$. No obstant això, (8) té una dependència amb V_{men} i per tant s'incrementa amb la indentació. Les expressions (8) a (10) s'obtenen a partir de l'aproximació de volum constant [18, 104]. En resum, les tres expressions capil·lars proporcionades fins ara, és a dir (5), (8) i (10), corresponen a situacions en què:

- 1) hi han formacions de ponts capil·lars en l'aproximació i ruptures en la retracció, com es mostra a la figura 3.1a i a la fila central a la figura 3.2b,
- 2) la força capil·lar controla les interaccions en les distàncies més llargues,
- 3) la força neta F_{ts} disminueix significativament amb la separació de $d = a_0$ a $d = d_{off}$.

A la figura 3.1a, (10) no s'ha representat gràficament, però cal fer notar que s'ha donat una expressió general $F_{CAP}(d) \propto \frac{1}{1 + \mu d^n}$ (línies negres) on totes dues equacions (8) i (10) poden ser reproduïdes

fixant $n=1$ o $n=2$, respectivament; μ és simplement una constant. En particular, totes dues expressions (8) i (10), condueixen a un tipus similar de la dependència de F_{ts} amb d (vegeu més endavant). A la figura 3.1a es mostren les trajectòries corresponents a l'aproximació (línies contínues) i retracció (línies discontinües) quan el pont capil·lar es forma i es trenca en un cicle. De nou, aquest és el mecanisme pel comportament amb histèresi i la dissipació capil·lar [51, 53]. Una descripció general de l'ús de les expressions (1) a (3) i les tres expressions per la força capil·lar, és a dir (5), (8) i (10), es dona a continuació amb l'explicació de la figura 3.1a.

En primer lloc, a partir de la figura 3.1a hem de tenir en compte que hi ha un pic (mínim absolut) en F_{ts} quan $d=a_0$. Aquest pic és degut principalment a la força de dispersió de London (vdW) equació (1) i la seva dependència amb d , és a dir $F_{CAP}(d) \propto \frac{1}{d^2}$. Llavors, F_{ts} augmenta ràpidament amb la distància a només Àngströms o fraccions passat aquest pic. Aquest comportament dona a F_{ts} una forma convexa en aquesta zona (cercle de la figura 3.1a) en tots els casos.

Doncs resulta que cap de les dependències de la força com les de la figura 3.1a, provades en les nostres simulacions, preveuen alguns dels fenòmens experimentals que s'observen en l'AFM dinàmic. Això és el cas particular de les separacions z_c petites del *cantilever* entre el *tip* i el *sample*; z_c és la posició d'equilibri del *tip* respecte a la superfície sòlida del *sample* i és un terme comunament utilitzat per descriure la dinàmica del *cantilever* [3]. Com que estem en les separacions més petites, és a dir, separacions z_c de l'ordre de nanòmetres, la dinàmica del *cantilever* és més sensible a les dependències de F_{ts} amb d , aquesta regió és de particular interès i serà el tema central d'aquest treball en la següent secció.

Tingueu en compte que en el mode AM-AFM en ambient, l'amplitud d'oscil·lació pertorbada A és aproximadament z_c [91] el que implica que les separacions petites, que solen implicar petites amplituds. També cal tenir en compte que la majoria dels estudis publicats, directament ometen informació d'aquesta regió o diuen que la reproductibilitat és difícil quan es condueix el *cantilever* en aquestes separacions tant petites. En general, el radi del *tip* s'esmenta com una possible font de falta de reproductibilitat [51, 61, 109]. La interpretació física de la rellevància dels valors petits de z_c és que és en aquestes separacions que l'energia emmagatzemada en *cantilever* E_{cant} és més a prop de la energia d'interacció *tip-sample* [44]. $E_{\text{cant}} \approx \frac{1}{2} k A^2$ en una primera aproximació, on k és la constant de la molla del *cantilever*. Ara suposant que les energies d'interacció són de l'ordre de $10 \dots 10^2$ eV i considerant els valors estàndard de k ($2 \dots 40$ N/m), es troba que per $A=1$ nm una $E_{\text{cant}} = 6 \dots 125$ eV i per a $A = 10$ nm una $E_{\text{cant}} = 0,625 \dots 12,5$ keV per $k = 2 \dots 40$ N/m, respectivament.

Significativament, la majoria dels estudis també insisteixen en la importància d'una elecció apropiada per a la magnitud o la variació de la força capil·lar F_{CAP} quan es produeix la indentació del *sample*. Per exemple, quan s'utilitza (5), uns [53] fan ús d'arguments termodinàmics per establir que per $d < a_0$ la força capil·lar ha de ser zero, és a dir $F_{\text{CAP}} = 0$ per a $d < a_0$. Altres [51] han usat un valor constant per a la força capil·lar durant la indentació del *sample*, és a dir $F_{\text{CAP}} = \text{constant}$ per $d < a_0$. No obstant això, altres estudis [104] indiquen que s'ha de produir un augment en F_{CAP} quan es produeix amb indentació creixent, és a dir, F_{CAP} augmenta amb δ . Un cop més, tots aquests models i variacions s'han implementat en aquest treball i s'han resolt numèricament (veure més avall) per determinar si reproduïen les dades experimentals. El resultat principal, és que cap dels models i/o variacions, en termes del comportament de F_{CAP} quan es produeix la indentació, pot reproduir els fenòmens experimentals descrits en aquest treball, és a dir, el comportament de l'amplitud A , la fase Φ i la deflexió mitjana def , en la dinàmica de l'AFM quan l'amplitud d'oscil·lació i/o separacions són prou petites.

No obstant, hem trobat una dependència F_{ts} respecte d , en principi més contrària a la intuïció (ja que s'allunya del perfil Lenard-Jones estàndard), representada a les figures 3.1b, 3.3b-c 3.4 i 3.5, que sí que s'ajusta a aquest comportament experimental.

Per tal de derivar les expressions que condueixen a la figura 3.1b hem considerat que li passa a l'expressió (1) de vdW quan hi ha aigua sobre les superfícies del *tip* i del *sample* (figura 3.3a). Cal tenir en compte que (1) va ser obtinguda per Hamaker per la suma de les interaccions de dispersió àtom-àtom de dos cossos, per exemple una esfera i una superfície infinita. No obstant, el més lògic serà que quan hi han pel·lícules d'aigua a les superfícies [43, 44], les interaccions aparellades són entre les molècules d'aigua. Podrem tenir en compte aquest fenomen escrivint de forma pot descriure de forma compacta les següents equacions:

$$F_A(d) = -\frac{HR}{6d^{*2}} \quad d^* > a_0 \quad (d > 2h+a_0) \quad (11)$$

on $d^* = d - 2h$ i (11) reemplaça (1). Més important encara, els màxims en la força de vdW es preveuen per (1) quan $d = a_0$ on la F_A coincideix amb la força d'adhesió F_{AD} (2) i des d'aquí la component atractiva és la única força d'adhesió que és constant amb la disminució de la separació, per això també escrivim:

$$F_{AD} = -\frac{HR}{6a_0^2} \quad d^* \leq a_0 \quad (d \leq 2h + a_0) \quad (12)$$

Hem utilitzat (3, 11-12) per obtenir les dependències de F_{ts} amb la distància d de la figura 3.1b. Cal tenir em compte que (3, 11-12) són forces conservatives, (3) és la força de repulsió DMT i actua només quan hi ha indentació de la mostra, és a dir $d < a_0$, (11) correspon a la interacció de vdW quan les capes d'aigua al del *tip* i de les superfícies del *sample* no es solapen i (12) correspon a la regió on les capes d'aigua es solapen. Una il·lustració d'aquest procés es mostra a la primera filera de la figura 3.2. Aquest és el cas de la única *asperity* quan no hi ha formació del pont capil·lar. És important assenyalar que la naturalesa conservativa d'aquesta interacció implica que no es produeixi histèresi en l'aproximació i retracció del *tip*. La principal característica d'aquesta dependència F_{ts} respecte d és que apareix una variació quadràtica en les separacions més petites (línies negres contínues a la figura 3.1b), és a dir que la força és independent de la distància. La dependència F_{ts} / d quan no hi ha pel·lícules d'aigua presents en les superfícies també es mostra a la figura 3.1b amb el dibuix de línies discontinües utilitzant les equacions (1-3).

Per tal de comprovar la validesa de les expressions anteriors en la dinàmica de l'AFM, l'equació rectora del moviment (13) s'ha modelat amb el sistema massa-molla, com tot seguit s'especifica:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = F_0 \cos \omega t + F_{ts} \quad (13)$$

on ω_0 és la pulsació angular natural de l'oscil·lador, la massa efectiva del *tip* és $m = k / (\omega_0)^2$, Q és el factor de qualitat de l'oscil·lador, k és la constant de la molla del *cantilever* i la força d'accionament s'escriu com $F_0 \cos \omega t$ on ω és la freqüència d'excitació. La posició instantània z , es mesura des de la posició d'equilibri del *cantilever* z_c [43, 44, 59].

El model massa-molla és una molt bona aproximació al fenomen real en les condicions ambientals on el factor Q és relativament alt [97, 110], és a dir entre 10^2 i 10^3 i ja que no s'exciten harmònics superiors (la resposta és pràcticament sinusoidal). La distància *tip-sample* d entre la superfície sòlida del *tip* a la superfície sòlida del *sample* està relacionada amb z per $d = z_c + z$ [59].

Cal tenir en compte que les interaccions viscoses que experimenta el *cantilever* en condicions ambientals, es modela aquí amb la forma estàndard, considerant un valor efectiu per al factor Q . El terme efectiu aquí fa referència al fet que, mentre que la viscositat pot sorgir a partir de la velocitat del *cantilever* respecte al medi i/o viscositat interna del *cantilever*, Q hauria de valorar la contribució neta d'aquests dos fenòmens.

En la literatura de referència aquest fenomen es descriu en termes d'una energia de fons que es dissipa en el que no és la interacció *tip-sample* [109, 110]. Afortunadament aquestes contribucions poden ser experimentalment valorades per un equip estàndard AFM mitjançant el control de la resposta de freqüència del *cantilever* lliure i registrar el valor de Q [3]. Aquí, Q es mesura directament de forma experimental d'aquesta manera i s'utilitzen valors similars als obtinguts en els experiments per les simulacions.

Hem implementat aquest model, tant en Matlab [95] com en llenguatge C. Els dos codis van produir resultats idèntics, el model implementat en C és computacionalment molt superior. Per a la integració numèrica s'utilitza algorisme Runge Kutta de quart ordre en tots dos. Els resultats s'han comparat amb algoritmes de Runge Kutta de cinquè i vuitè ordre i amb l'algorisme d'Adams-Bashforth de quart ordre, sense una millora significativa en les simulacions. No s'han experimentat problemes de convergència fins i tot aplicant forces *tip-sample* que canvien de forma discreta provocant discontinuïtats.

El treball experimental s'ha dut a terme utilitzant microscopis Asylum Research Cypher i Asylum Research MFP-3D-SA AFM funcionant a la freqüència natural d'oscil·lació, és a dir $\omega = \omega_0$ ($f = f_0$). En els experiments, les corbes de fase Φ , amplitud A i de deflexió def respecte la distància s'han obtingut amb *samples* de quars, mica, alumini, grafit i silici. Els experiments s'han dut a terme en condicions ambientals. Els experiments també han dut a terme amb diferents valors de la constant de molla del *cantilever* k (2 ... 40 N/m) i funcionant amb freqüències en el rang de la de ressonància f_0 (70 ... 320 kHz). Els models de *cantilever* específics utilitzats en aquests experiments són els AC240TS amb $k \approx 2$ i $f_0 \approx 70$ kHz, el AC160TS amb $k \approx 40$ i $f_0 \approx 300$ kHz d'Olympus i el Multi75AL amb $k \approx 3-5$ i $f_0 \approx 75$ kHz de Budget Sensors (veure detalls a la sèrie de corbes experimentals en l'apartat 3.3). En resum, els diferents tipus de comportament descrits en aquest treball (figures 3.3-3.5) han estat raonablement reproduïts en totes les mostres. Això indica que el present estudi és vàlid per a tota la gamma de freqüències considerades estàndard en ambient i fent servir els modes dinàmics de l'AFM [3, 16, 15]. En la següent secció es comparen els resultats experimentals amb les previsions de les simulacions.

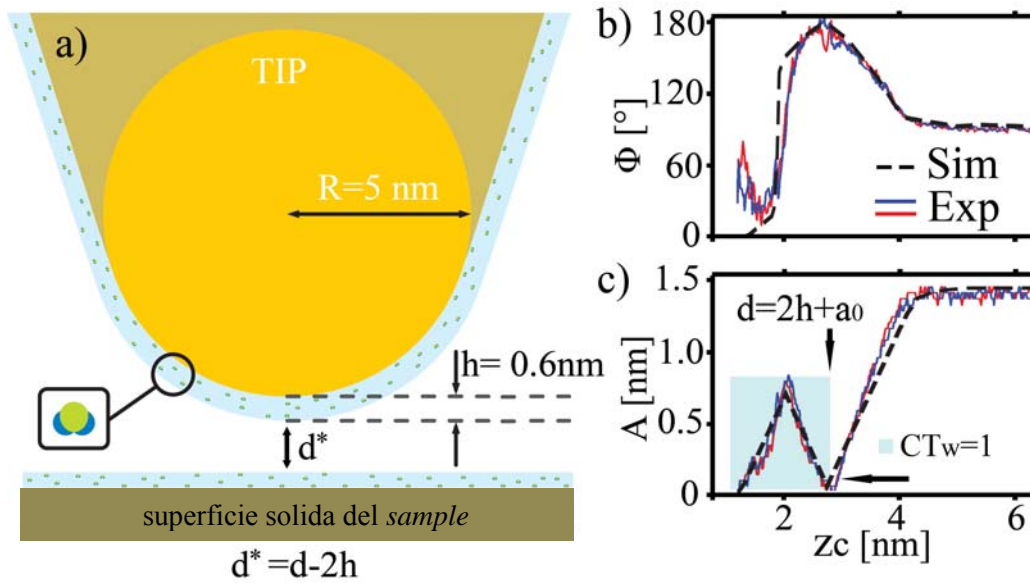


Figura 3.3. Interacció capil·lar entre *tip* i *sample*, cas d'una *asperity* i sense formació del pont capil·lar.

a) Geometria de la interacció *tip-sample* quan hi ha molècules d'aigua formant pel·lícules a les superfícies. **b)** Corba de fase i **c)** Corba d'amplitud adquirida experimentalment (línia vermella aproximació i blava retracció) en un *sample* de mica. Les corbes es reproduïxen correctament amb simulacions numèriques (línies de traços negres) quan s'utilitza el model de línies contínues de la figura 3.1b. A la simulació, s'obté un temps de contacte amb l'aigua normalitzat $CT_w=1$ (contacte permanent) en la regió marcada en color blau. Els paràmetres experimentals són: $f = f_0 \approx 300$ kHz, $k \approx 40$ N/m, $R \approx 5$ nm (d'acord amb les anàlisis SEM), $Q \approx 500$ i $A_0 \approx 1,5$ nm i humitat relativa $RH \approx 50\%$. Els paràmetres de la simulació són: $f = f_0 = 300$ kHz, $k = 40$ N/m, $R = 5$ nm, $Q = 500$, $\gamma = 45$ mJ, $\gamma_{H_2O} = 72$ mJ, $E_{sam} = 10$ GPa i $E_{tip} = 120$ GPa, $A_0 = 1,5$ nm i $h = 0,6$ nm.

3.2. Resultats obtinguts

3.2.1. Cas d'una sola *asperity* sense formació del pont capil·lar

Inicialment hem suposat el cas d'una sola *asperity* i que el pont capil·lar no es forma. Per tant hem d'aplicar les forces conservatives (3), (11) i (12). Aquestes expressions corresponen a la situació en què les capes d'aigua sobre les superfícies dels cossos en interacció simplement es solapen i l'energia no es dissipa a través d'histèresi capil·lar. Com s'ha indicat, aquest fenomen es mostra a la fila superior de la figura 3.2. Recordem que amb una única *asperity* implica que el radi del *tip* R és força esmolat, és a dir $R < 10\text{-}20$ nm, i que els supòsits pels que es van deduir les expressions capil·lar i vdW són vàlids [99, 100]. El comportament experimental de les corbes d'amplitud i fase (vermell per l'aproximació i blau per la retracció) obtingudes en un *sample* de mica es mostren a les figures 3.3b i 3.3c. S'ha de tenir compte que per separacions z_c petites hi ha un clar canvi en el pendent de l'amplitud (figura 3.3c), els mínims locals de A es corresponen a les variacions de la fase. Experimentalment hem obtingut les corbes similars en superfícies de silici, alumini, quars i mica (veure apartat 3.3 per a més detalls).

Aquest comportament experimental per la resposta d'amplitud A i fase Φ es mostra a les figures 3.3b i 3.3c respectivament, mai pot ser reproduïda utilitzant les dependències de força com ara els mostrades en la figura 3.1a, és a dir les equacions (1) a (10). En particular, d'acord amb els nostres anàlisis, és la curvatura convexa (en el cercle a la figura 3.1a) de la F_{ts} força neta *tip-sample* quan estan pròxims i la seva pendent positiva a la regió sense histèresi que inhibeixen la presència dels fenòmens com l'observat a la figura 3.2. En aquest estudi, les simulacions s'han dut a terme amb aquests models, és a dir (1) a (10), per a una ampla gamma de radis *tip* de $5 < R < 30$ nm, d'amplituds d'oscil·lació lliures de $1 < A_0 < 20$ nm, de constants de la molla del cantilever de $2 < k < 40$ N/m i de les freqüències ressonants de $70 < f_0 < 350$ kHz per confirmar que el comportament experimental no pot ser reproduït. Noteu que amb les amplituds petites d'oscil·lació A i en les separacions més petites s'observen experimentalment els fenòmens més notables, és a dir els canvis abruptes en la pendent en l'amplitud i fase. Com hem indicat, la dinàmica del *cantilever* no es considera en la literatura sota aquestes condicions i és en la previsió de fenòmens com aquests en que els models anteriors en particular fallen.

D'altra banda, tenint en compte únicament les expressions conservatives de (3), (11) i (12) (veure les dependències de distància en línies negres a la figura 3.1b) els resultats experimentals (línies discontinues negres a les figures 3.3b-c) són fàcilment reproduïbles en les simulacions. Aquest resultat confirma la importància de les interaccions entre els àtoms en les pel·lícules d'aigua. En particular, aquestes dades mostren que l'escenari es mostra a la fila superior de la figura 3.2 és possible en el mode dinàmic de l'AFM. És a dir, el pont capil·lar podria no formar-se i trencar-se durant un cicle d'oscil·lació i les capes d'aigua podrien simplement solapar-se.

És important tenir en compte però, que passat el mínim locals en amplitud A , i en l'aproximació del *tip*, el *tip* queda permanentment atrapat en les capes d'aigua d'acord a les simulacions (figura 3.3c). Llavors diem que el temps de contacte normalitzat per cicle amb l'aigua, tant si es forma el capil·lar com no, $CT_W = 1$, quan el *tip* està en contacte permanent amb les capes d'aigua com es mostra en blau a la figura 3.3c. De fet, en l'exemple mostrat en les figures 3.3b-c, hi ha un petit salt negatiu en la deflexió mitjana tant en els experiments com en les simulacions quan això passa.

El salt en la deflexió mitjana és positiu en la retracció a la mateixa posició i tant l'amplitud com la fase se superposen en l'aproximació i en la retracció. En resum, el salt de la deflexió mitjana coincideix amb el començament del contacte perpetu amb l'aigua $CT_W = 1$ i amb el mínim local de l'amplitud (vegeu la justificació de la figura 3.4).

3.2.2. Cas d'una *asperity* amb formació del pont capil·lar

Passem ara a analitzar el que succeeix quan s'incrementa A_0 , llavors assolim el règim repulsiu i el pont capil·lar es forma i es trenca durant un cicle d'oscil·lació (figura 3.3b i figura 3.3c com es justifica més endavant). Aquí tornem a introduir els conceptes de d_{on} i d_{off} el que implica que la histèresi capil·lar pot aparèixer i que el pont capil·lar es pot formar abans que les capes d'aigua se solapin, és a dir, $d_{on} > 2h$. Seguint el mateix raonament que abans, es consideren dos casos possibles de la magnitud de la força neta F_{ts} . Els casos considerats són:

- 1) que F_{ts} es manté relativament constant a la regió $d_{on} < d < d_{off}$ (figures 3.4a-c)
- 2) que F_{ts} creix monòtonament quan decreix la separació en aquesta regió (figures 3.4f-h).

En els dos casos s'utilitza com a motivació inicial els resultats obtinguts de les figures 3.1b i 3.3b-c. Per al primer cas, és a dir, si el F_{ts} roman relativament constant en la retracció quan el pont capil·lar està format, el resultat el mostrem a la figura 3.4a. Aquesta dependència força neta amb d s'ha obtingut escrivint per a la interacció vdW:

$$F_A(d^*) = -\frac{H_{H_2O}R}{6(d^*)^2} \quad \text{pont capil·lar no format i } d > d_{on} \quad (14)$$

$$F_{AD}(H^*) = -\frac{H^*R}{6a_0^2} \quad \text{pont capil·lar format i } a_0 < d < d_{off} \quad (15)$$

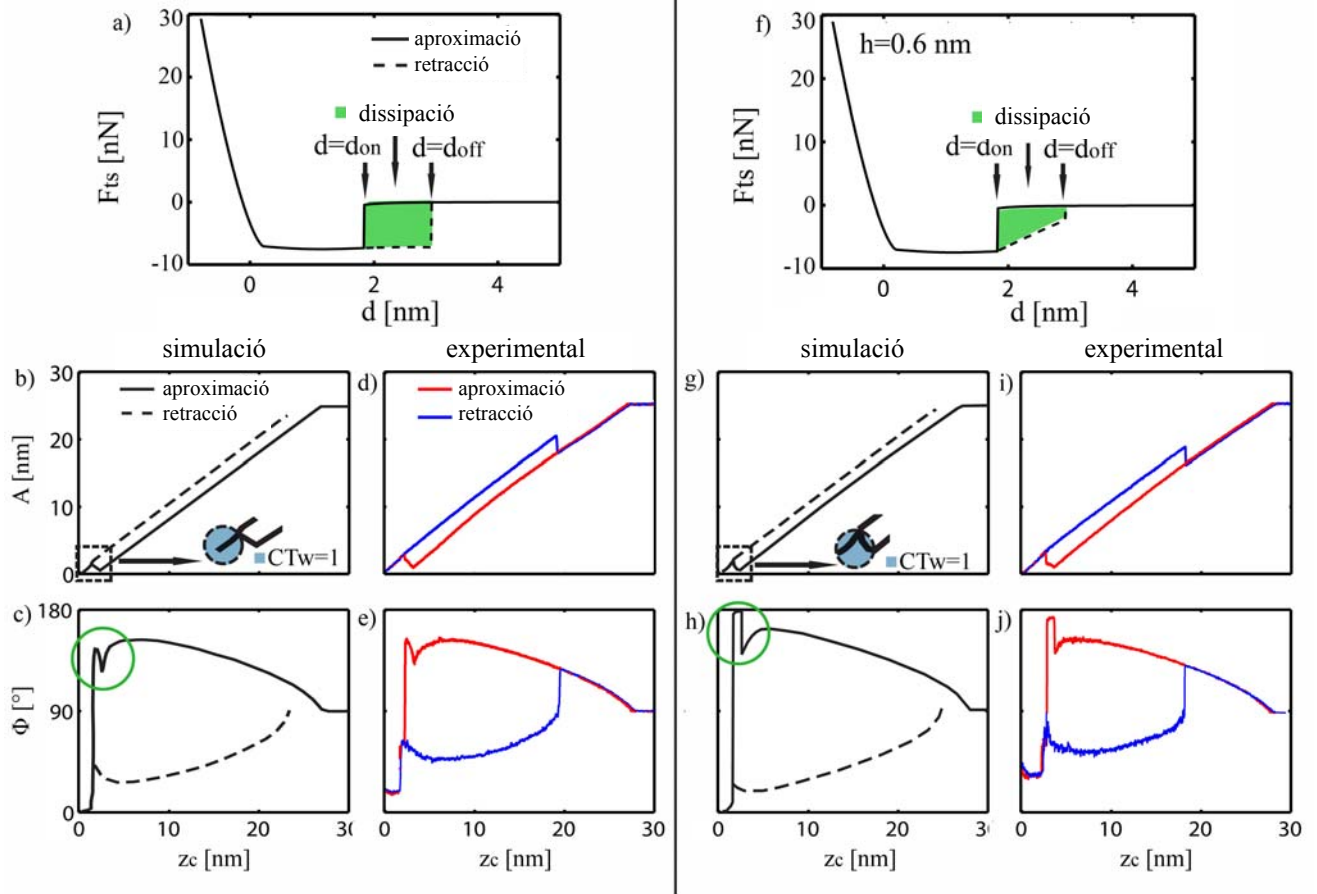


Figura 3.4 Corbes d'amplitud i fase respecte la separació en funció del tipus de dependència F_{ts} respecte d .

a) F_{ts} relativament independent de d . **f)** F_{ts} dependent de d en la regió d'histeresi. Les simulacions fetes a **b-c)** i **g-h)** reproduïxen els resultats experimentals representats a **d-e)** i **i-j)** respectivament. Les mostres són de quars a l'esquerra i alumini a la dreta. Els paràmetres experimentals són: $f = f_0 \approx 270$ kHz, $k \approx 35$ N/m, $R \approx 5$ -10 nm, $Q \approx 500$ i $A_0 \approx 25$ nm. Els paràmetres de la simulació són: $f = f_0 = 270$ kHz, $k = 35$ N/m, $R = 7$ nm, $Q = 500$, $\gamma = 45$ mJ, $\gamma_{H_2O} = 72$ mJ, $E_{sam} = 10$ GPa i $E_{tip} = 120$ GPa, $A_0 = 25$ nm i $h = 0,6$ nm.

A (15) H^* implica que la constant de Hamaker ha de ser interpolada per aquest rang. Hem utilitzat una interpolació lineal:

$$H^* = \frac{H_{H_2O} - H}{d_{off} - a_0}(d - a_0) + H \quad (16)$$

La constant H_{H_2O} que s'utilitza en (14) indica que la interacció vdW entre el *tip* i el *sample* de no contacte a contacte mecànic és deguda a la presència de capes d'aigua sota del *tip*. És a dir, en el llarg abast, les interaccions vdW es veuen afectades per les interaccions àtom-àtom entre les molècules d'aigua al *tip* i les superfícies del *sample*. Això s'indica mitjançant un valor de Hamaker H_{H_2O} .

Llavors, quan es produeix contacte mecànic, les molècules d'aigua es desplacen i la força d'adhesió vdW s'origina en el contacte mecànic entre les superfícies sòlides del *tip* i del *sample*. En aquest cas, la força d'adhesió s'escriu amb el terme de la constant H (16). És evident que aquests dos valors han de convergir des de la situació de (14) a la situació de (15), això es té en compte a (16).

Per la força capil·lar F_{CAP} hem utilitzat una petita variació de (10) de la figura 3.4, de la manera següent

$$F_{CAP}(d) = -\frac{2\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + \frac{\pi R_a d^2}{V_{men}}} \quad \text{quan el pont capil·lar està format i } d > a_0 \quad (17)$$

on:

$$R_a = R_0 + \frac{R C_a - R_0}{d_{off} - a_0} (d - a_0) \quad \text{de } d = d_{off} \text{ fins a } d = a_0 \quad (18)$$

essent: $C_a = d_{off}/R$ i $R_0 = a_0$.

Si $d \leq a_0$ tant en (17) i (18). Noteu que a causa de l'elecció de R_0 i C_a en (18) llavors $R_a = d$ a lo llarg de la regió $a_0 < d < d_{off}$. La principal motivació per modificar (10) està relacionat amb el requisit de l'eliminació dels pics observats en la F_{ts} a la figura 3.1a prop de $d = a_0$ (veure cercle a la figura 3.1a) per tal de reproduir les observacions experimentals. Com s'ha indicat, aquests pics poden conduir a l'aparició de fenòmens que no s'observen experimentalment.

La interpretació física de les expressions utilitzades per generar la figura 3.4a (14) a (18) han d'estar relacionades amb l'existència d'un altiplà en la força neta F_{ts} a la regió $a_0 < d < d_{on}$. Aquesta interpretació s'obté del fet que només quan aquests altiplans estan presents les simulacions reproduïen les observacions experimentals. En qualsevol cas, cal destacar que l'objecte d'aquest treball és trobar les expressions de la força neta F_{ts} respecte d que es puguin reproduir les dades experimentals en les simulacions.

Els resultats de l'aplicació de (2), (3), (14) - (18) per a les forces entre *tip-sample* i la resolució numèrica de l'equació del moviment (13) es mostren en les figures 3.4a-c. Es presta especial atenció a les regions d'amplituds d'oscil·lació A i separacions z_c més petites a l'hora d'interpretar les dades. En termes de la resposta d'amplitud A , a la figura 3.4b, la situació és relativament similar a la mostrada a la figura 3.3c a la regió de color blau i ja s'ha discutit anteriorment. No obstant, es poden observar algunes diferències en les simulacions. La diferència més òbvia entre les figures 3.3b-c, i les figures. 3.4b-i es refereix al fet que, en la retracció, el règim repulsiu (línies discontinües) s'assoleix més tard. Arribar al règim repulsiu amb grans amplituds lliures però, és un comportament estàndard en l'AM-AFM [101] i pot ser reproduït amb tots els models anteriors d'acord amb els nostres resultats.

En particular, cal observar que en les figures 3.3b-c $A_0 \approx 1,5$ nm, mentre que a la figura 3.4 $A_0 \approx 25$ nm. Cal destacar que a la figura 3.4c la resposta de fase es veu alterada per la histèresi del pont capil·lar, tant en el règim atractiu (branca superior) i com en el repulsiu (branca inferior). Hi han mínims locals en la fase en la branca atractiva (cercle verd a la figura 3.4c) coincidint amb l'inici de la pendent negativa de l'amplitud i un salt suau negatiu en la deflexió (vegeu la figura 3.6 per detalls sobre la deflexió mitjana). A més a més en aquest cas, a la regió que coincideix amb la pendent negativa a l'amplitud es produeix excitació de subharmònics d'acord amb els nostres resultats numèrics. La interpretació física per l'excitació subharmònics [44] en aquesta zona de les figures 3.4b-c es deguda a la impossibilitat d'assolir el règim permanent. És a dir, hi han impactes intermitents amb l'aigua que es produeixen quan en algunes oscil·lacions del *cantilever* perd energia emmagatzemada quan es trenca el pont capil·lar i com a conseqüència l'amplitud cau significativament fins que es torna a produir el contacte permanent amb l'aigua. No obstant, en el contacte permanent amb l'aigua augmenta l'amplitud d'oscil·lació un cop més fins que es torna a trencar el pont capil·lar i l'energia emmagatzemada es perd una vegada més. Aquesta situació es repeteix indefinidament per una separació donada en aquestes condicions i no s'assoleix mai el règim permanent. Per a més detalls del procés d'excitació de subharmònics veure el capítol 4. D'això es dedueix que en aquests casos $CT_w = 1$ s'obté només a en la regió marcada en blau en el requadre (vegeu figura 3.6) i en aquesta zona el pont capil·lar mai es trenca. Trobem evidències experimentals coincidents per aquest comportament en l'amplitud, la fase (figura 3.4d-e) i la deflexió mitjana (veure figures 3.6-3.10) Per a totes les mostres analitzades a les figures 3.4d-e el *sample* és el quars.

El cas per al qual la força disminueix monòtonament quan la separació augmenta en la regió $d_{on} < d < d_{off}$ es mostra a les figures 3.4f-h. Aquí les dependències *tip-sample* són les mateixes que els de les figures 3.4a-c, és a dir (2), (3), (14)-(18), excepte que per a $d_{on} < d < d_{off}$ la força vdW (15) es permet que baixi monòtonament amb separació creixent. Això s'aconsegueix en forçar el terme vdW a convergir en d_{on} i mitjançant l'ús d'una constant C_{off} que permet controlar la disminució de la força amb la separació. L'expressió és:

$$F_A(d) = \frac{F_{Doff} - F_{Don}}{d_{off} - d_{on}}(d - d_{on}) + F_{Don} \quad \text{per } d_{on} < d < d_{off} \quad (19)$$

on

$$F_{Don} = -\frac{R}{6a_0^2} \left[\frac{H_{H_2O} - H}{d_{off} - a_0} (d_{on} - a_0) + H \right] \quad (20)$$

$$F_{Doff} = -C_{off} \frac{RH_{H_2O}}{6a_0^2} \quad C_{off} \geq 0 \quad (21)$$

Tots els paràmetres ja han estat definits. Noteu que l'ús de (19) a (21) és més general que (15). Ja que (15) pot ser generada si $C_{\text{off}} = 1$ en (21). A les figures 3.4f i 3.4i-j $C_{\text{off}} = 0,15$. L'única diferència en la dependència F_{ts} respecte d aquí és una disminució monòtona de F_{ts} amb la separació a la regió $d_{\text{on}} < d < d_{\text{off}}$ quan el capil·lar està format (vegeu figures 3.4a i 3.4f).

Des del punt de vista de la dissipació, la energia mitjana dissipada per cicle disminueix en disminuir el C_{off} . Cal tenir en compte que el valor mínim de C_{off} pot ser zero.

Les conseqüències d'una disminució de la força en el rang $d_{\text{on}} < d < d_{\text{off}}$ amb una separació cada vegada major, d'acord amb la simulació numèrica, es mostren en les figures 3.4g-h. Només es descriuen les principals diferències en relació amb el comportament descrits anteriorment en estudiar les figures 3.4b-c per evitar redundància. En primer lloc, la fase (figura 3.4g) mostra un salt discontinu que tendeixen a 180° (cercele verd a la figura 3.4h). Això coincideix amb l'inici de la pendent negativa de l'amplitud en l'aproximació i l'aparició de contacte perpetu amb l'aigua, és a dir $CT_{\text{W}} = 1$. Quan $CT_{\text{W}} = 1$ no hi ha dissipació, ni excitació de subharmònics. També s'observa un salt suau en la deflexió (figura 3.6).

L'evidència de l'observació experimental d'aquest fenomen es mostra a les figures 3.4i-j on el *sample* és Alumini. El diferent comportament en la fase en aquests dos casos, és a dir, les figures 3.4e i 3.4j proporciona un mètode empíric per estudiar les dependències de la força amb la distància a la regió d'histeresi en el mode dinàmic de l'AFM. Cal assenyalar que podríem canviar d'una forma arbitrària el valor de d_{off} , per exemple $d_{\text{on}} < d_{\text{off}} < 2C$ on $C = d_{\text{off}}$ com es preveu a (6), i d'acord amb les nostres simulacions, el comportament discutit en les figures 3.3 i 3.4 encara és reproduïble. En poques paraules, és la presència de l'altiplà a la regió $a_0 < d < d_{\text{on}}$ (figures 3.1b, 3.4a i 3.4f), que sempre ha de ser considerat. A més a més, experimentalment trobarem (figura 3.7) que un o l'altre resultat pot esdevenir amb un mateix *tip* en una seqüència de corbes.

L'origen d'aquest fenomen físic, aparentment estocàstic, podria ser a causa del modelat utilitzant l'aproximació de volum constant, que no explica completament les interaccions dinàmiques i/o possibles inestabilitats del *tip* amb l'aigua [18, 52, 53]. Per exemple, un possible mecanisme podria estar relacionat amb les gotetes que queden a la superfície després de l'explosió del pont capil·lar en la retracció. Després la coalescència podria o no tenir lloc en el proper cicle augmentant o disminuint significativament el volum del menisc V_{men} [104].

3.2.2. Cas de múltiples *asperities*

Finalment presentem de l'escenari de múltiples *asperities*. Aquest cas es mostra a la fila inferior de la figura 3.3. La motivació darrere d'aquesta anàlisi és que hem observat experimentalment que quan el *tip* no és prou esmolat, és a dir $R > 10\text{-}20$ nm, el comportament discutit en les figures 3.3-3.4 no es reproduïx en els experiments. De fet per un *tip* donat, el comportament pot convergir en l'observat en les figures 3.3-3.4 al de la figura 3.5 a mesura que el *tip* es va aixafant.

Les diferències que hem observat en aquests casos inclouen:

- 1) les situacions on la pendent negativa de l'amplitud queda reduïda (vegeu les figura 3.3 i 3.4) i de vegades fins i tot no és present,
- 2) la histèresi o la captura del *tip* es produeix només a la retracció (veure figura 3.5). La interpretació d'aquest escenari de múltiples *asperities* es suporta amb la gran varietat de desviacions que ens trobem quan el comportament no és com el que es descriu a les figures 3.1, 3.3-3.4.

En resum, és probable que la varietat en les característiques geomètriques, propietats dels materials i químics de les *asperities* múltiples (figura 3.3c) jugui un paper important en aquests casos, fent molt complexa una aproximació analítica. Tal com la variació en la geometria del *tip*, el nombre i la forma de les *asperities* han de ser particularment significatiu per als *tips* més grans, és a dir amb R gran, coincidint amb els nostres resultats experimentals. No obstant, som capaços de descriure certs fenòmens en l'escenari de múltiples *asperities* on el radi del *tip* és gran, és a dir $R > 10\text{-}20$ nm. Per exemple, les dependències de la força amb la distància F_{ts} / d a la regió amb histèresi entre $d_{on} < d < d_{off}$ encara ha d'obeir les mateixes regles, quan parlem de la fase, independentment del nombre o la forma d'*asperities*.

A la figura 3.5a es presenta una dependència distància de F_{ts} amb d en què:

- 1) és consistent amb l'esquema de la figura 3.3c,
- 2) presenta només lleugeres variacions de les dependències de les figures 3.4a i 3.4f,
- 3) reproduïx els aspectes principals que s'observen experimentalment.

D'aquesta figura, cal tenir en compte que la disminució de la dissipació és deguda a que els múltiples punts capil·lars són més petits. Aquest escenari s'il·lustra en els esquemes de la fila inferior de la figura 3.2.

També cal tenir en compte el pendent a la regió conservativa atractiva $a_0 < d < d_{on}$. Aquí F_{ts} és relativament constant, però té una lleugera pendent negativa en comparació amb les figures 3.4a i 3.4f. Aquesta pendent es podria explicar per la deformació de l'*asperity*. Al seu torn, la deformació capil·lar pot conduir a l'aparició de les petites interaccions repulsives depenent de l'elasticitat, mida i nombre de les *asperities* (veure fila inferior a la figura 3.2). Per exemple, quan el capil·lar està format en l'aproximació, és a dir $d = d_{on}$, es poden formar múltiples ponts capil·lars i augmentar la component atractiva de la força de contacte amb el valor de la força de contracció capil·lar.

No obstant, aquesta força pot ser ràpidament contrarestada per la aparició de forces repulsives del contacte de les *asperities* del *tip* amb la superfície del *sample*. El resultat net és un augment lent en la força neta F_{ts} al disminuir la separació fins que el *tip* entra en contacte mecànic amb la superfície sòlida, en aquest punt les forces de repulsió a (3) comencen a dominar la interacció. Per modelar aquestes interaccions, (3) s'utilitza per modelar les forces de contacte repulsives, com de costum, la força capil·lar F_{CAP} es modela amb (17) i per les interaccions vdW utilitzem:

$$F_A(d^*) = -\frac{H_{H_2O}R}{6(d^*)^2} \quad d > d_{on} \quad (22)$$

i

$$F_{AD}(H^*) = -\frac{H^*R}{6a_0^2} \quad a_0 < d < d_{on} \quad (23)$$

on H^* es interpola amb l'ús de (24)

$$H^* = \frac{H_{H_2O} - H}{d_{on} - a_0}(d - a_0) + H \quad (24)$$

i (2) s'utilitza per $d < a_0$. Tots els paràmetres ja han estat definits. Físicament, (23) i (24) condueixen a una pendent negativa a F_{ts} a la regió $a_0 < d < d_{on}$ ja que $H_{H_2O} > H$ i sempre que F_{AD} sigui prou gran en comparació amb F_{CAP} (17). Aquest és el cas mostrat a la figura 3.5a. Un cop més estem interessats en les regions corresponents a les separacions z_c i oscil·lacions A petites en termes de la resposta dinàmica del *cantilever*. En resum, l'aplicació d'aquests valors del model a les simulacions numèriques preveuen que la regió amb pendent negativa en amplitud no hi és present i que el *tip* queda atrapat en la retracció (figures 3.5b-c), l'amplitud A és relativament independent distància quan el *tip* queda atrapat. És important destacar que un valor de $R = 20$ nm ens ha funcionat bé aquí en comparació amb el valor $R = 7$ nm utilitzats per produir les figures 3.4a-c i 3.4f-h. Això és consistent amb la discussió anterior sobre els trets distintius dels escenaris amb múltiples *asperities*. Les nostres simulacions mostren que a la regió on

està el *tip* atrapat es produeix el contacte permanent d'aigua, és a dir $CT_w = 1$ (zona blava a la figura 3.5b).

Les figures 3.5d-e ens proporcionen l'evidència experimental d'aquest fenomen en què el *sample* utilitzat és la mica. De nou, hem reproduït aquest comportament en una varietat de mostres (vegeu l'apartat 3.3 per a més detalls).

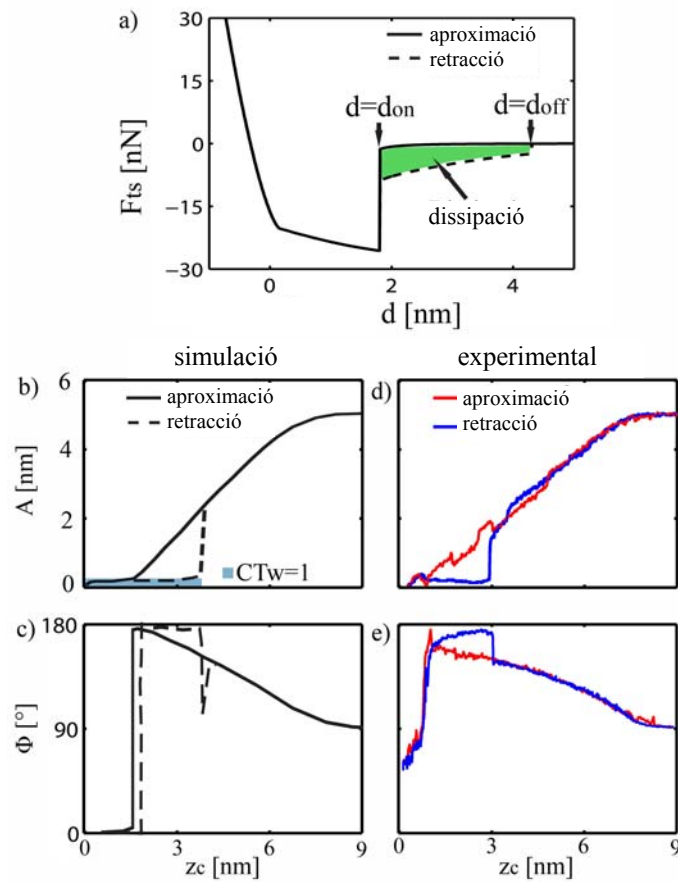


Figura 3.5 Escenari amb múltiples asperities.

a) Proposta de la dependència de la força respecte la distància. **b-c)** Simulacions obtingudes. **d-e)** Resultats experimentals obtinguts amb un *sample* de mica. Per tal de reproduir la histèresi i la captura del *tip* en la retracció cal introduir la pendent negativa de la força en $d > a_0$. Els paràmetres de simulació són els de la figura 3.4 excepte $R = 20$ nm i $A_0 = 5$ nm. Els paràmetres experimentals també són els de la figura 3.4 excepte $R \approx 20$ -30 nm i $A_0 \approx 5$ nm.

3.3. Corbes experimentals de fase i amplitud obtingudes amb diferents *samples*

Aquí mostren les corbes de fase, amplitud i deflexió obtingudes utilitzant diversos *samples* i estudiem les possibles desviacions observades. Els diferents tipus de comportament que hem descrit poden ser raonablement reproduïts en tots aquests resultats experimentals obtinguts amb diferents *cantilevers* amb que tenen diferents constants de molla k .

Les diferents corbes (tant simulades com experimentals) han estat adquirides variant z_c a un ritme molt lent de 0.05 nm/s. Primer en aproximació des de $z_c = 2A_0$ fins a 0 i després en retracció fins a tornar a $2A_0$.

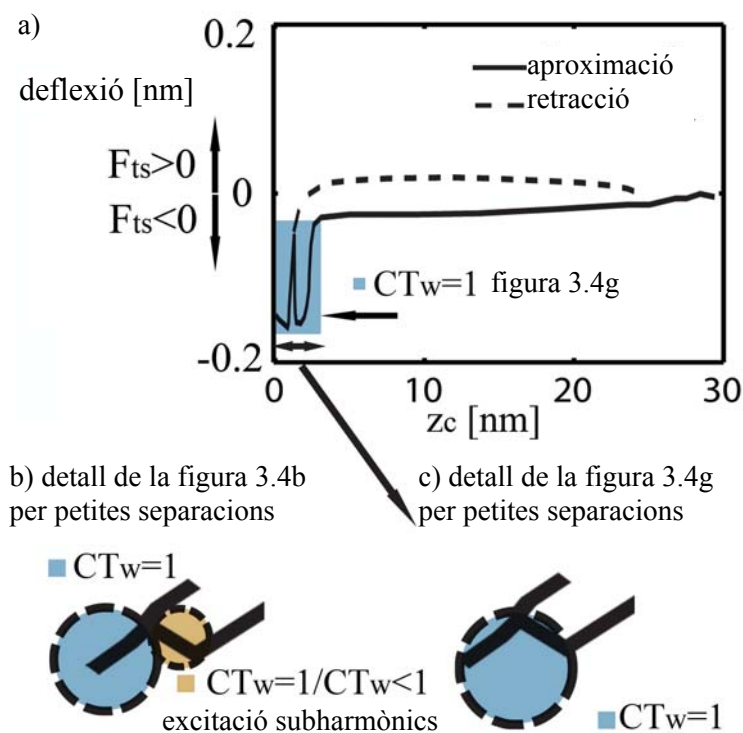


Figura 3.6 Simulació de la resposta de la deflexió mitjana del cantilever.

a) Deflexió mitjana corresponent a la figura 3.4g. b) Detall de la figura 3.4b en la zona de petites separacions on s'especificuen les zones de contacte perpetu amb l'aigua en blau i la zona de contacte intermitent amb l'aigua on s'exciten subharmònics. c) Detall de la figura 3.4g en la zona de petites separacions on tota les zones tenen contacte perpetu amb l'aigua.

La deflexió mitjana és negativa en l'aproximació i positiva en retracció quan z_c és prou gran. En l'aproximació en la zona on es produeix l'augment de l'amplitud d'oscil·lació (figura 3.6c), és a dir la inversió de la pendent, hi ha una disminució significativa en la deflexió. Aquesta disminució de la deformació coincideix amb l'inici del contacte perpetu amb l'aigua, és a dir $CT_w = 1$. Cal tenir en compte que això passa en les separacions suficientment petites (regió blava de dalt) i on A és l'ordre d'1 nm (vegeu les figures 3.2c, 3.4b i g). A més al disminuir més la separació passat el màxim local, l'amplitud torna a canviar de pendent un cop més i es manté el contacte perpetu amb l'aigua. Noteu que la deflexió segueix aquest patró en aquesta regió.

En general la força mitjana F_{ts} és atractiva en tota l'aproximació i repulsiva a la retracció per separacions més grans, la força mitjana segueix el comportament de la deflexió mitjana. Quan F_{ts} baixa significativament en augmentar la distància a la regió d'histèresi, com a la figura 3.4f, es reproduïx en les simulacions el comportament en les figures 3.4i-j (figura 3.4g-h) i la deformació i la força mitjana segueixen els patrons que hem descrit anteriorment. Quan F_{ts} és significativament independent de la separació, com a la figura 3.4a, es reproduïx en les simulacions el comportament en les figures 3.4d-i, (figures 3.4b-c) i la deflexió i la força mitjana, mentre que encara es mantenen negatives o atractives, segueixen patrons lleugerament diferents en la regió de la pendent negativa. En particular, no es manté $CT_w = 1$ a lo llarg de tot el tram i en un nombre enter de cicles d'oscil·lació el *tip* i es trenca del pont capil·lar. En aquestes situacions s'exciten subharmònics [44].

No obstant això, es produeix un canvi sobtat en la deflexió negativa encara que és més suau en aquestes situacions (figures 3.4b-c) de manera similar al cas mostrat en aquesta figura. De manera similar, per a les figures 3.2b-c ens trobem que hi ha un salt en la deflexió en la mateixa regió com a la figura 3.4g. Llevat que en el cas de les figures 3.2b-c, no hi ha histèresi i el rang de la distància per al contacte perpetu amb l'aigua és més curt. Considerem la força d'atracció és negativa també a les nostres simulacions.

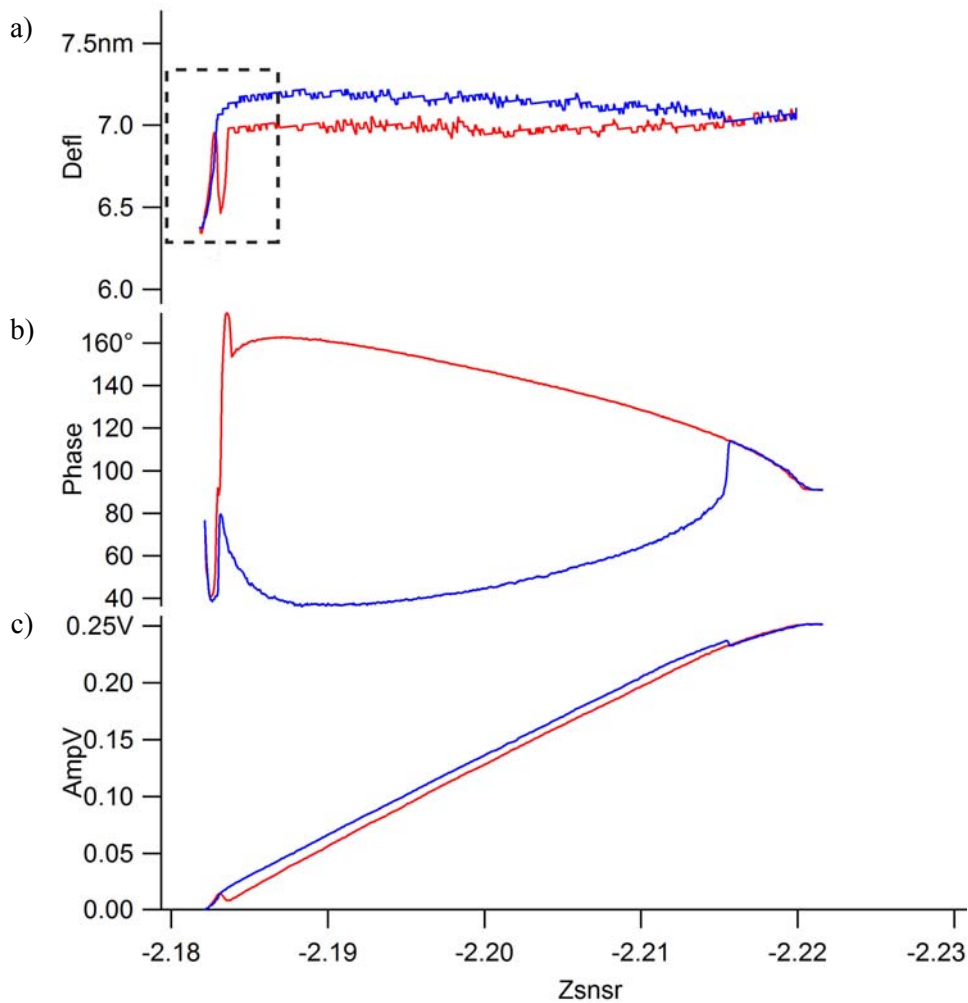


Figura 3.7 Corbes experimentals amb un *sample* de mica.

a) Deflexió mitjana, b) fase i c) amplitud respecte la separació.

La deflexió mitjana experimental trobada experimentalment fent servir un *sample* de mica s'assembla molt a la de la figura 3.6a. Les corbes de fase i amplitud mostren el mateix comportament que les de la figura 3.4i-j. Els paràmetres experimentals utilitzats són com els utilitzats per generar la figura 3.4.

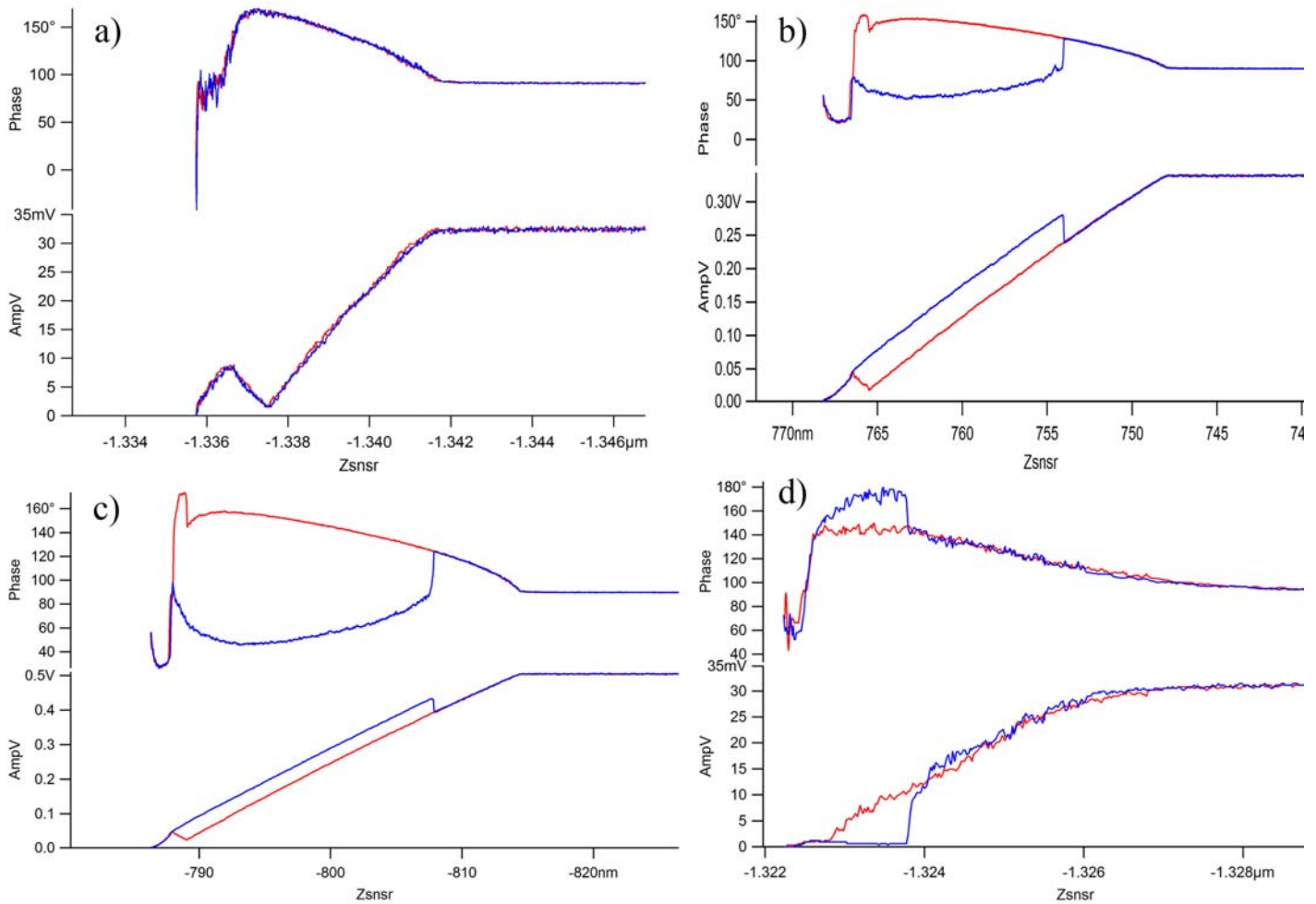


Figura 3.8 Més corbes experimentals amb *samples* de mica.

S'han obtingut els diferents comportaments observats a les figures a) 3.1b-c, b) 3.4b-i, c) 3.4g-j i d) 3.5b-e.

Cal tenir en compte que es poden reproduir totes les tipologies. Significativament s'observa que les corbes com les de 3.8b i 3.8c es poden obtenir en una seqüència, és a dir una rere l'altre, el que implica que els processos que intervenen en la dinàmica que condueixen a aquestes respostes podria ser de naturalesa estocàstica i relacionades amb la dinàmica del pont capil·lar. La tipologia de 3.8d s'obté després de fer diferents experiments de manera que ens porta a pensar que s'han produït variacions en la geometria del *tip* o *asperities*.

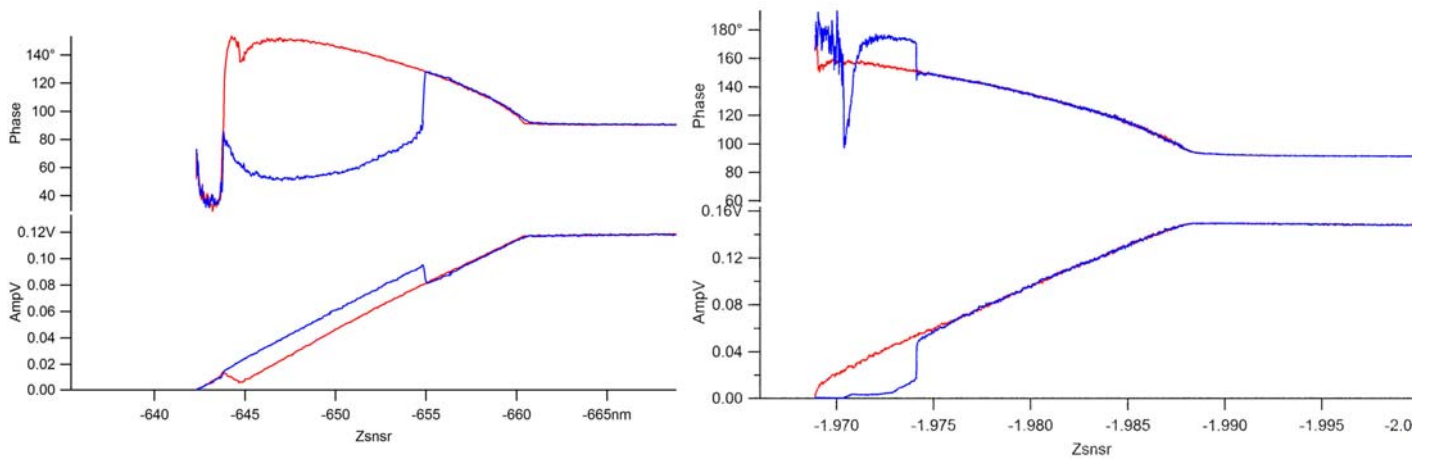


Figura 3.9 Corbes experimentals amb *samples* de grafit.

Totes les corbes van ser obtingudes amb el mateix *sample* i amb *tips* de característiques similars les de la figura 3.4. Reproduïm el comportament de les figures 3.4b-e (esquerra) i 3.5b-e (dreta).

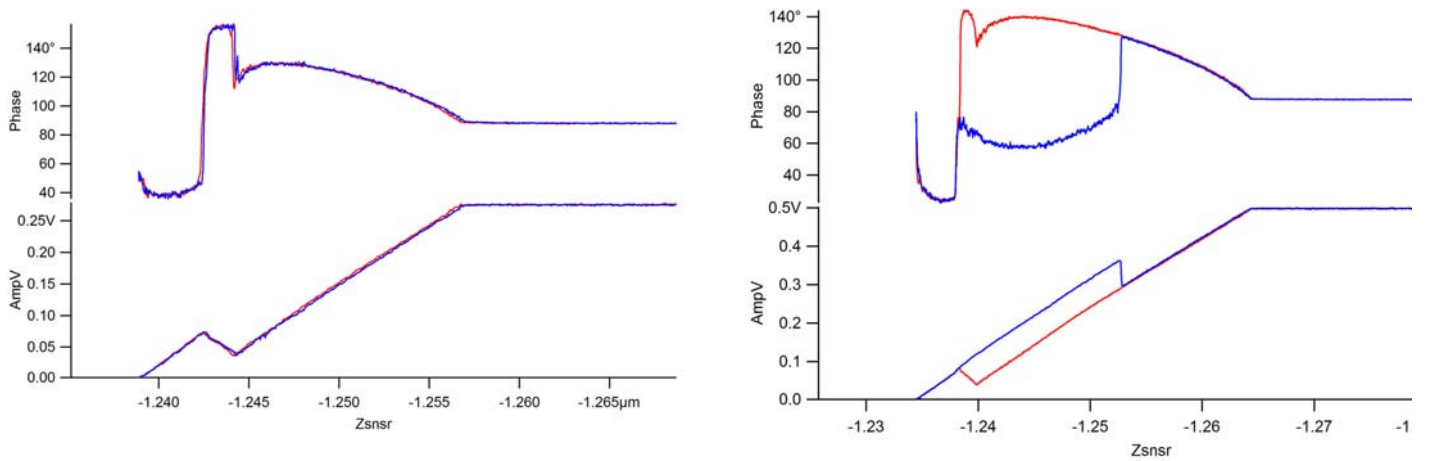


Figura 3.10 Corbes experimentals amb *samples* de quarz.

Totes les corbes van ser obtingudes amb el mateix *sample* i amb *tips* de característiques similars les de la figura 3.4. Reproduïm el comportament de les figures 3.4g-j (esquerra) i 3.4b-i (dreta).

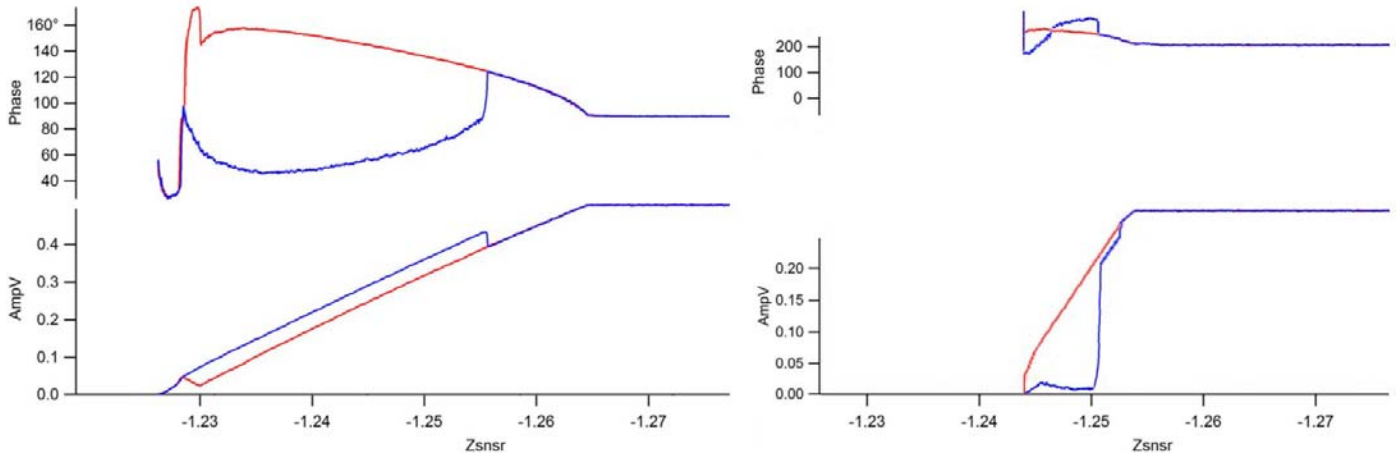


Figura 3.11 Corbes experimentals amb samples de silici.

Totes les corbes van ser obtingudes amb el mateix sample i amb tips de característiques similars les de la figura 3.4. Reproduïm el comportament amb el salt a la fase de les figures 3.4g-j (esquerra) i 3.5b-e (dreta).

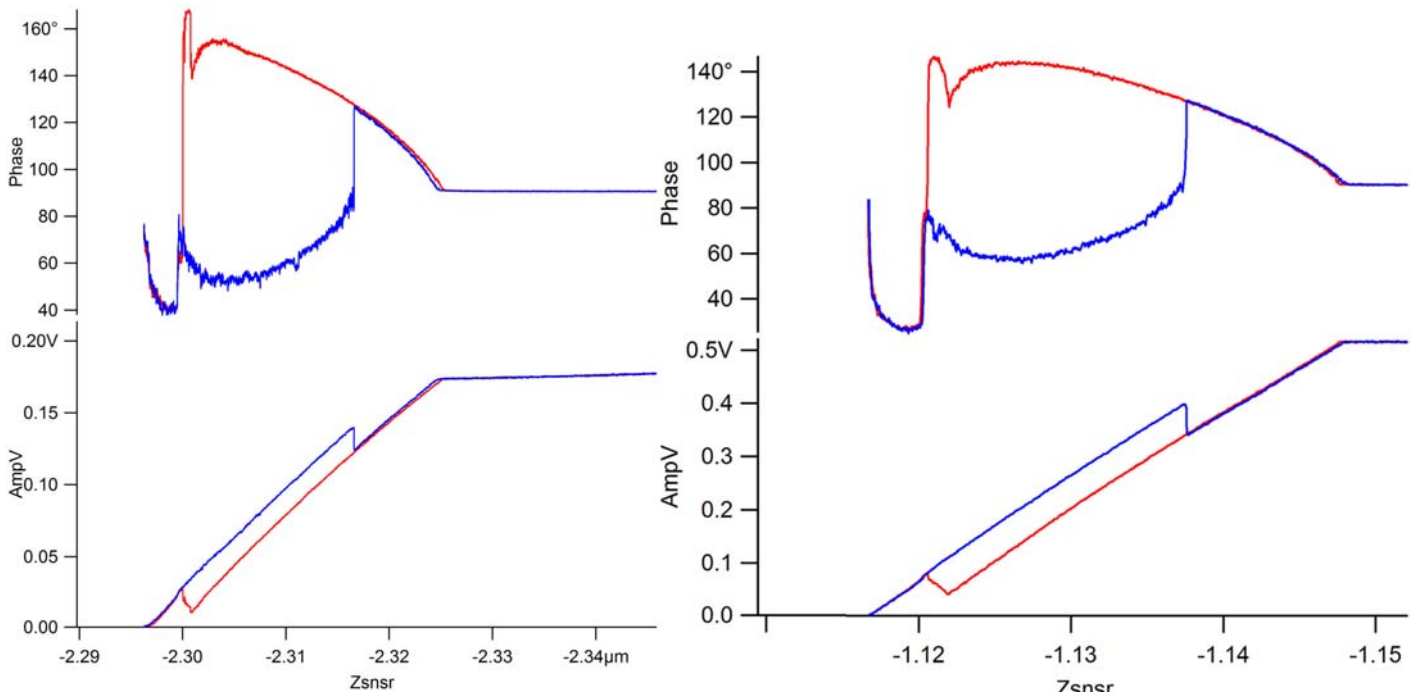


Figura 3.12 Corbes experimentals amb *samples* d'alumini.

Totes les corbes van ser obtingudes amb el mateix *sample* i amb *tips* de característiques similars a les de la figura 3.4b-i (esquerra) i 3.4g-j (dreta).

Com ja s'ha comentat en la figures 3.8b i 3.8c aquestes corbes es poden obtenir en una seqüència, és a dir una rere l'altre, el que implica que els processos que intervenen en la dinàmica que condueixen a aquestes respostes podria ser de naturalesa estocàstica i relacionades amb la dinàmica del pont capil·lar o variacions en la geometria del *tip* o *asperities*.

3.4. Conclusions

Hem demostrat que les dependències de la força respecte la distància en les interaccions capil·lars dinàmiques a la nanoescala són significativament diferents a les que normalment es discuteixen en la literatura. En particular, les expressions estàndard fallen per preveure la majoria dels fenòmens experimentals que es poden observar en una varietat de mostres en condicions ambientals, fallant així al intentar predir el comportament empíric. Això és a causa de diversos motius, però el més important, cal tenir en compte que la derivació de les expressions relacionades amb les interaccions capil·lars es porta a terme típicament sota el supòsit d'equilibri termodinàmic. És evident que en modes dinàmics de l'AFM, on la freqüència d'oscil·lació és de l'ordre de kHz aquest requisit no se satisfà. A més a més cal tenir en compte que en aquests modes dinàmics la interacció *tip-sample* evita la zona morta de contacte típic dels mètodes estàtics, això vol dir que els modes dinàmics poden proporcionar informació que els modes estàtics no poden.

El nostre estudi realitza una sèrie de contribucions destacades. En primer lloc demostra que les dependències de la força respecte la distància proposades són realistes, ja que permeten explicar els resultats experimentals obtinguts. El que ens ha permès obtenir aquests bon resultats ha estat el suposar que les d'interaccions dinàmiques entre les superfícies hidratades tenen una zona relativament plana, independent de la distància a uns pocs nanòmetres de separació de la superfície. Hem utilitzat les forces de dispersió de London entre els àtoms que formen les làmines d'aigua absorbides en les superfícies, per poder sintetitzar una força amb aquesta llei de variació.

Un altre resultat interessant d'aquest estudi és que hem desenvolupat un mètode per deduir la dependència amb distància de la component amb histèresi de les interaccions capil·lars de llarg abast. En resum, els resultats mostren dos tipus de comportament diferenciats:

- 1) en un cas la força neta disminueix amb la separació a la regió d'histèresi,
- 2) en l'altre cas la força és independent de la distància.

Aquests dos casos els poden distingir al monitoritzar el comportament de la fase en amplituds d'oscil·lació petites.

En l'escenari de múltiples *asperities* també hem presentat un model que pot aplanar el camí per interpretar aquestes interaccions més complexes.

Com a nota final, els resultats obtinguts ens confirmem que el comportament observat a les figures 3.3 i 3.4 pot ser reproduït rutinàriament, excepte quan utilitzem *tips* funcionalitzats hidròfobs i *samples* hidròfobs recentment exfoliats.

A causa de la reproductibilitat del nostre estudi en una varietat gran de mostres i la clara correspondència entre les previsions teòriques i les experimentals, arribem a la conclusió que la nostra aportació és fonamental per entendre les dependències de la força amb la distància en condicions ambientals. En particular, l'estudi ha de ser rellevant per a tota la gamma de freqüències típiques dels modes dinàmics de l'AFM en condicions ambientals. Creiem que les futures investigacions han de prendre en compte el nostre estudi per tal d'interpretar els fenòmens que intervenen en les interaccions dinàmiques capil·lars.

Capítol 4. Detecció de la presència de capes d'aigua absorbides per la superfície per mitjà de l'excitació de subharmònics en el mode AM-AFM

Part de l'interès en la mesura de característiques de la superfície amb resolució nanomètrica i subnanomètrica està en el fet que la dimensió és una de les característiques fonamentals a la nanoescala [4, 111]. La mida d'un objecte d'escala nanomètrica està estretament vinculada a les seves propietats, com ara els nivells d'energia electrònica i la relació superfície a volum, això afecta a les propietats elèctriques i òptiques, l'adhesió, la reactivitat química i la cohesió. Recordem que la investigació a la nanoescala està interessada en les propietats de les superfícies, ja que és principalment a través d'elles que els sistemes interaccionen. Per tant, no és sorprenent que es posi molt esforç en la comprensió dels fenòmens a la nanoescala en superfícies [2, 9, 18, 46].

Ja hem vist que l'AFM és un instrument particularment adequat per estudiar les superfícies amb resolució nanomètrica [1, 2]. Com hem exposat als capítols anteriors els modes dinàmics de l'AFM permeten augmentar la sensibilitat al interactuar periòdicament amb els àtoms de la superfície [112 - 124]. Com hem explicat al capítol 2 en el mode dinàmic AM-AFM el *cantilever* es fa oscil·lar en la seva freqüència de ressonància i es controla l'alçada fixada per la posició de repòs del *cantilever* z_c per tal de mantenir constant l'amplitud al valor predeterminat A_{sp} .

En condicions ambientals, es a dir en aire i amb un cert grau d'humitat, les superfícies queden recobertes per les capes d'aigua absorbides [19] o pegats d'aigua a escala nanomètrica, depenent de la humitat relativa i la història de la superfície és ben acceptat [19, 43, 67, 68]. La dinàmica queda afectada a petites separacions *tip-sample* per les interaccions capil·lars [62] com hem explicat al capítol 3 es comporten amb histèresi i afecten la linealitat de l'amplitud de l'oscil·lació contràriament al que deien alguns estudis [51]. Altres han demostrat teòricament que les no linealitats introduïdes per les interaccions capil·lars poden donar lloc a l'aparició de diversos atractors [62]. El capil·lar ha estat modelat per diversos grups i els seus efectes han estat generalment discutits en termes de l'estabilitat de l'instrument [62, 63] i la seva capacitat per sondejar interaccions hidrofíliques / hidrofòbiques [51, 53], així com les responsables dels mapes de dissipació energètica en aquestes interaccions [53]. Els resultats suggereixen que a prop de superfícies hidrofòbiques l'aigua en contacte en la superfície és d'una densitat superior que la que hi ha prop de superfícies hidrofíliques [64].

No obstant, altres [65] han detallat que la interacció amb les capes d'aigua es pot predir mitjançant l'anàlisi de la deflexió mitjana del *cantilever*, on és d'esperar un petit salt en la deflexió quan es produeixen les interaccions amb l'aigua, aquest serà el punt d'inici del nostre estudi utilitzant AM-AFM.

L'AFM també s'ha utilitzat per verificar una disminució de la força d'adhesió amb l'augment de humitat relativa [55] i quantificar una rigidesa efectiva de l'aigua (effective water stiffness) per columna nanomètrica d'aigua [57].

Aquestes propietats a la nanoescala es traslladen a la macroescala [66]. En condicions ambientals, el fet que les capes d'aigua cobreixen les superfícies, ja sigui per la formació de pegats de d'aigua a escala nanomètrica o pel·lícules d'aigua senceres, depenent de la humitat relativa i la història de la superfície [68], és ben acceptat [19, 43, 67].

Un cop en el capítol 3 hem fet l'estudi de les dependències de la força entre *tip* i *sample* amb la separació d , ara ens centrarem en l'estudi de les pertorbacions introduïdes en la dinàmica del *cantilever* pel contacte amb aquestes capes d'aigua. En principi quan el *tip* està submergit en les capes d'aigua, és a dir en contacte perpetu amb ella, només es preveu trobar un únic cicle límit que consisteix en un orbital d'un sol període. A priori la mateixa situació es dona quan el pont capil·lar es forma i es trenca durant un mateix cicle d'oscil·lació. Preveiem una situació on mai assolirem el règim permanent obtenint una amplitud d'oscil·lació constant, degut a que la formació i ruptura del pont capil·lar tingui lloc en cicles diferents, així el seu cicle límit ens mostrarà orbitals de múltiples períodes. Així apareixeran oscil·lacions modulades per freqüències menors de la fonamental o d'excitació, degut a l'impacte periòdic del *tip* amb les capes d'aigua, que anomenem freqüències subharmòniques $f_{subH} = f/n$ on n és un nombre enter i f és la freqüència fonamental de vibració del *cantilever* i *subH* és el sufix del subharmònic.

Ens disposem a comprovar aquestes previsions primer per simulació i després experimentalment mitjançant l'anàlisi de les senyals generades pel moviment del *cantilever* o analitzant l'aparició de subharmònics en l'espectre de freqüència d'elles. La interpretació física és que el *tip* és pertorbat per la formació del pont capil·lar amb les freqüències que són més petites que la fonamental, però encara amb un període en el rang dels microsegons. L'aparició de subharmònics ens pot proporcionar els mitjans per investigar l'escala de temps per la nucleació dels ponts capil·lars a la nanoescala. La comprensió de l'escala de temps per aquests processos és encara incipient [52, 53, 83], el nostre mètode pot proporcionar coneixement per aquestes investigacions. També mesurarem els efectes de la pertorbació de l'aigua en la mesura de l'alçada aparent de forma experimental i es contrasta amb els resultats de les simulacions numèriques.

També explorarem la relació entre l'excitació dels subharmònics i el règim d'interacció en el que es produeixen si és atractiu o repulsiu on es produeix el contacte mecànic intermitent, on es suggereix en estudis anteriors [112], que una o diverses capes d'aigua es mantenen quan es produeix d'indentació mecànica de la superfície. Caldrà tenir en compte els àtoms de les capes d'aigua tant al *tip* com a la superfície i així com els seus efectes en la força de llarg abast de van der Waals i els efectes d'adhesió d'aquests àtoms quan es forma el pont capil·lar.

4.1. Model i mètodes

Com en el capítol anterior, utilitzem el model massa-molla amb excitació sinusoidal externa i la força neta entre *tip* i *sample* F_{ts} com es detalla a la seva equació diferencial:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = F_{ts} + F_0 \cos \omega t \quad (1)$$

En condicions ambientals aquest model és una molt bona aproximació al fenomen real, ja que podem menysprear la contribució dels modes d'oscil·lació superiors (harmònics) degut a que el factor de qualitat de l'oscil·lador Q és relativament gran de l'ordre de 10^2 a 10^3 [97].

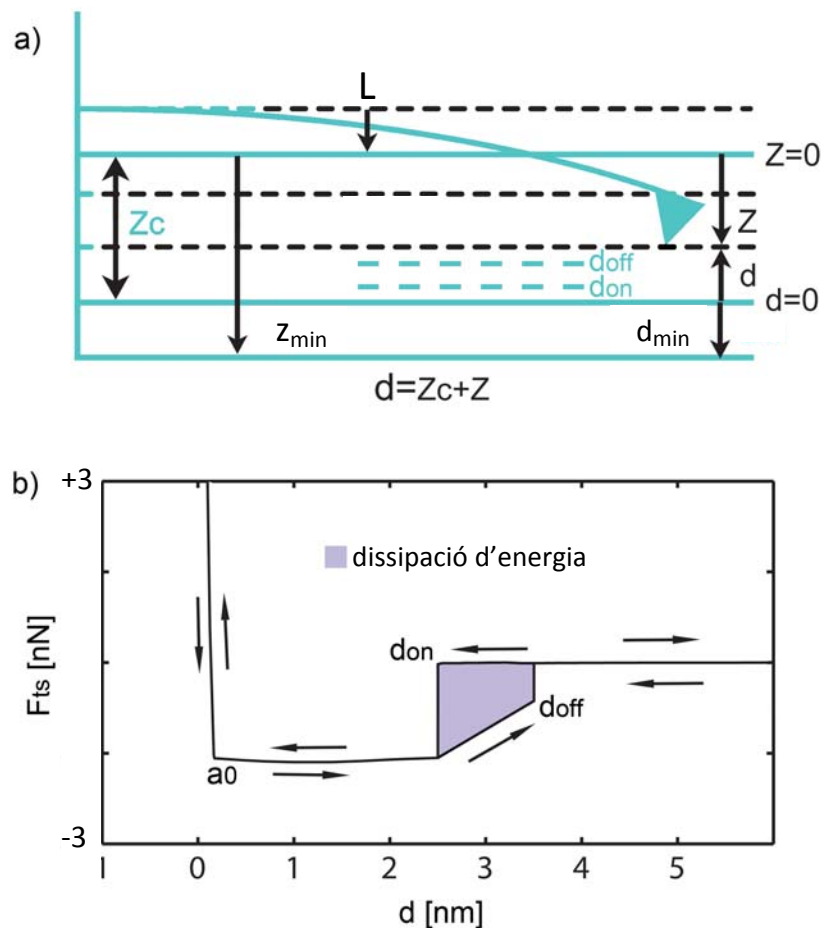


Figura 4.1. Dependències entre el tip i la superfície del sample en presència de capes d'aigua absorbides.

a) Esquema de les dependències entre les distàncies considerades. b) Dependència de la força neta *tip-sample* F_{ts} amb distància d en la presència de capes d'aigua considerada.

Les dependències geomètriques i de la força interacció entre el *tip* i el *sample* considerades es mostren a la figura 4.1.

A la figura 4.1a hi ha l'esquema de les dependències entre les distàncies considerades on z_c és la separació entre el *tip* en equilibri i la superfície del *sample*, z és la posició instantània del *tip* respecte z_c ($z=0$ posició d'equilibri del *tip*) i d és la distància a la superfície sòlida o sigui la superfície sense aigua ($d=0$ posició d'aquesta superfície). Amb els signes considerats a l'esquema en tot moment $d=z_c+z$. d_{on} i d_{off} són les distàncies d a les que es forma i es trenca el pont capil·lar. d_{min} i z_{min} corresponen a la d i z mínimes, en l'esquema considerat hi hauria contacte mecànic amb indentació a la superfície. L és la distància entre el *tip* i el *cantilever*, que no la necessitem per a la equació del moviment, cal tenir en compte que no està representada a escala ja que és d'uns ordres de magnitud més gran que z_c .

A la figura 4.1b es mostra la dependència de la força neta *tip-sample* F_{ts} amb distància d en la presència de capes d'aigua. A la regió pintada de color gris es produeix la dissipació d'energia com a resultat de la histèresi deguda a la formació i ruptura del pont capil·lar. Aquesta força neta *tip-sample* la calculem a partir de les diferents components (2) que tot seguit detallem en funció de l'interacció del *tip* amb la superfície hidratada.

$$F_{ts}(d) = F_{vdW} + F_{AD} + F_{DMT} + F_{CAP} \quad (2)$$

Hem tingut en compte l'escenari d'una sola *asperity* amb formació del pont capil·lar estudiat al capítol 3. L'esquema d'aquest escenari amb les forces considerades el reproduïm a la figura 4.2.

A les equacions (3) a la (8) el *tip* es modela com una esfera de curvatura R .

$$F_{vdW}(d^*) = -\frac{H_{H_2O}R}{6(d^*)^2} \quad \text{No contacte aigua. Força de llarg abast.} \quad (3)$$

$$F_{AD}(H^*) = -\frac{H^*R}{6a_0^2} \quad \text{Contacte aigua. Força d'adhesió.} \quad (4)$$

$$F_{CAP}(d) = -C \left(\frac{2\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + \frac{\pi R d^2}{V_{men}}} \right) \quad \text{Contacte aigua. Força capil·lar.} \quad (5)$$

$$F_{AD} = -\frac{HR}{6a_0^2} \quad \text{Contacte mecànic. Força d'adhesió.} \quad (6)$$

$$F_{CAP}(d) = -C \left(\frac{2\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + \frac{\pi R a_0^2}{V_{men}}} \right) \quad \text{Contacte mecànic. Força capil·lar.} \quad (7)$$

$$F_{DMT}(d) = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R(a_0 - d)^3} \quad \text{Contacte mecànic. Força repulsiva.} \quad (8)$$

On a_0 és la distància intermolecular el que implica que en la matèria no és possible l'interpenetració [18]. En les interaccions *tip-sample* tenim en compte les forces de llarga distància o de van der Waals entre una esfera i un pla infinit [100], però els efectes de la capa d'aigua també es tenen en compte considerant la distància efectiva de la interacció d^* . Així en l'equació (3) H_{H_2O} és la constant de Hamaker efectiva [100] per al parell hidratat *tip-sample* a la distància efectiva $d^* = d - 2h$ (figura 4.2a) [114].

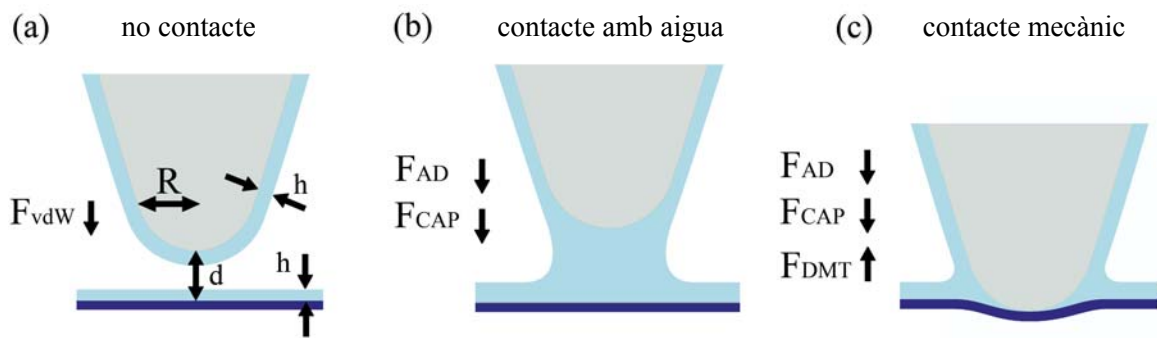


Figura 4.2. Esquema de diferents estats de l'interacció del *tip* amb la superfície hidratada.

a) No contacte. Només actuen les forces de llarg abast com les de van der Waals (F_{vdW}). **b)** Contacte aigua. Les capes d'aigua entren en contacte, es produeix una força d'adhesió (F_{AD}) i una altre deguda al pont capil·lar (F_{CAP}), totes dues atractives. **c)** Contacte mecànic. El *tip* indenta la superfície, apareix una nova força repulsiva (F_{DMT}). Les capes d'aigua són pertorbades en el segon i tercer cas.

Aquesta és la força de llarg abast i té en compte les interaccions de llarg abast sense contacte dels àtoms en els sistemes sòlids i també amb les capes d'aigua. Quan el pont capil·lar està format (figura 4.2b), una component adhesiva apareix a causa de la interacció aigua-aigua entre el *tip* i la mostra. Aquesta és la component F_{AD} (4) i com que el contacte entre les capes d'aigua ja s'ha establert en aquest cas, no depèn de cap distància explícita, és a dir, $d^*=a_0$. No obstant, la constant de Hamaker encara té una dependència amb la distància ja que els àtoms en les capes d'aigua del *tip* i la superfície i els àtoms en la part sòlida del *tip* estan interaccionant.

Per tant, interpolarem el valor constant de Hamaker i escriurem H^* des del punt en que es forma el capil·lar fins té lloc el contacte mecànic, aquest es produeix per $d=a_0$ [115]. Per descomptat en aquest punt la força capil·lar [104] (5) també actua. No obstant això, es multiplica la força capil·lar per una constant C que implica que la interacció capil·lar té una reducció com s'observa experimentalment amb la relació de l'expressió entre parèntesi. Això es deu a les *asperities* del *tip* que no es tenen en compte en les derivacions d'aquesta equació [18, 104]. Hem utilitzat $C=0,5$ en les nostres simulacions. Llavors γ_{H_2O} és l'energia superficial de l'aigua i V_{men} és el volum del menisc que es pot obtenir per consideracions geomètriques [51]. En últim lloc (figura 4.2c) es produeix el contacte mecànic. En aquest punt, la constant de Hamaker és simplement H_{sam} pel parell sòlid *tip-sample* i la component adhesiva (6) és constant [99]. A la zona de contacte, també es satura la força capil·lar en termes de distància (7), però permet que el volum creixi amb l'augment de indentació [51, 115]. Aquí la força principal és la repulsiva (8) del model de contacte mecànic de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [99].

Hem implementat aquest model utilitzant l'algorisme estàndard de Runge-Kutta de quart ordre tant en Matlab [95] com en llenguatge C. Els dos codis produeixen resultats idèntics, el model implementat en C és computacionalment superior.

El nostre treball experimental es va dur a terme en un Asylum Research Cypher i en un Asylum Research MFP-3 D-SA AFM treballant a la freqüència natural d'oscil·lació utilitzant els *cantilevers* d'Olympus AC160TS (de $k \approx 40$ N/m i $f_0 \approx 300$ kHz) i AC240TS ($k \approx 2$ N/m i $f_0 \approx 70$ kHz). Hem realitzat experiments en superfícies de mica i en la superfície de BaF_2 (111) on les molècules d'aigua poden formar pegats ben definits, ja que té una estructura semblant a la del gel [112]. Finalment, en els nostres experiments hem estabilitzat els *tips* abans d'obtenir les nostres dades sotmetent-los a forces cada vegada més grans des de forces d'atracció inicials petites. Prèviament [116, 117] hem descrit en detall aquest procediment i ha demostrat que pot conduir al *tip* a l'estabilitat i reproductibilitat pel que fa a la dinàmica del *cantilever*.

4.2. Resultats i discussió

4.2.1. L'expressió analítica per a l'estabilitat i les seves conseqüències

Comencem establint els paràmetres per a l'estabilitat del moviment harmònic analíticament. El treball net realitzat per la força capil·lar durant un període depèn de la magnitud de la força capil·lar, la histèresi provocada per la formació i la ruptura del capil·lar (d_{on} i d_{off}) i la diferència en l'adhesió entre aproximació i retracció del *tip* (3) i (4). Aquí d_{on} és la distància *tip-sample* (d) a la que es forma el capil·lar en la aproximació del *tip* i d_{off} és la distància a la que es trenca el capil·lar en la retracció. S'ha de tenir en compte que $d_{off} > d_{on}$ [51]. Compactem l'equació (5) en:

$$F_{CAP}(d) = -\theta(C, R, \gamma_{H_2O}) \Gamma(V_{men}, R, d) \quad (9)$$

on:

$$\theta = 2\pi\gamma_{H_2O}CR \quad (10)$$

$$\Gamma = \frac{1}{1+(Bd)^2} \quad (11)$$

$$B = \left(\frac{\pi R}{V_{men}} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Aquí θ (10) representa les característiques geomètriques com ara el radi del *tip* R , les possibles *asperities* través de C i de la química a través de la energia superficial de l'aigua γ_{H_2O} . Aquests paràmetres els suposem constants en els experiments. D'altra banda, les dependències de les distàncies es tenen en compte a través de la funció Γ (11), encara que aquesta funció també depèn de R i el volum del menisc d'aigua V_{men} a través de B (12).

Ara podem trobar el treball realitzat per la força capil·lar, suposant una distància mínima d'aproximació $d_{min} \leq d_{on}$ per tant s'ha format el capil·lar quan ens aproximem a la superfície. No estem interessats en les distàncies més petites que d_{on} ja que per sota d'aquesta distància el capil·lar sempre està format. En tot moment suposem que $d_{on} = 3h$ [18, 104].

El treball és fa doncs entre d_{on} i d_{off} en la retracció, ja que a d_{off} la força capil·lar deixarà d'actuar. Això implica que per $d_{min} < d_{on}$ i per $d_{max} > d_{off}$ on d_{max} és la distància màxima entre el *tip* i la superfície en un cicle d'oscil·lació, el rang de l'oscil·lació $d_{max} - d_{min}$ serà més gran que la diferència entre d_{on} i d_{off} i per tant que queden inclosos en aquest rang.

Així el treball net realitzat per la força capil·lar en un cicle, serà de:

$$W_{CAP} = \theta \int_{z=d_{on}}^{z=d_{off}} \Gamma(z) dz \quad (13)$$

que dóna:

$$W_{CAP} = \frac{\theta}{B} \left[\tan^{-1}(Bd_{off}) - \tan^{-1}(Bd_{on}) \right] \quad (14)$$

Interpretem tot el treball com a positiu, que representa l'energia dissipada en la interacció. També podem considerar el treball realitzat per la força d'adhesió a causa de la histèresi provocada per les equacions (3) i (4) ja que, com hem dit l'equació (3) s'aplica en l'aproximació i l'equació (4) en la retracció quan es forma i es trenca el capil·lar en un cicle [115]. Per aquest treball podem escriure:

$$W_{AD} = \xi^1 (d_{off}^2 - d_{on}^2) + \xi^2 (d_{off} - d_{on}) - \xi^3 \left[\frac{1}{d_{on} - 2h} - \frac{1}{d_{off} - 2h} \right] \quad (15)$$

on per tal de fer més compacte l'expressió, hem utilitzat:

$$\xi^1 = \left[\frac{\Delta HR}{12(d_{off} - a_0) a_0^2} \right]$$

$$\xi^2 = \frac{R}{6a_0^2} \left[H_{sam} - \frac{\Delta H a_0}{(d_{off} - a_0)} \right]$$

$$\xi^3 = \left[\frac{H_{H_2O} R}{6} \right]$$

$$\Delta H = H_{H_2O} - H_{sam}$$

A més a més, com que l'energia dissipada per l'histèresi d'adhesió a causa de l'equació (15) també té a veure amb la formació del pont capil·lar, podem escriure de forma més compacta W_{CAP} com l'addició de les equacions (14) i (15). En resum W_{CAP} procedent de les equacions (14) + (15), és l'energia que surt del *cantilever* durant un cicle, quan el pont capil·lar es forma a una distància d_{on} i després es trenca a d_{off} .

Així W_{CAP} es pot considerar com una energia de pertorbació. Si aquesta energia pertorbació és gran comparada amb l'energia emmagatzemada en el *cantilever*, el moviment harmònic es veu compromès.

Aquesta relació pot ser escrita com:

$$P = \frac{W_{CAP}}{E_c} \quad (16)$$

on P representa pertorbació normalitzada de l'energia i E_c és l'energia emmagatzemada en el *cantilever*.

D'altra banda E_c es pot trobar fàcilment per al moviment harmònic en una primera aproximació com a:

$$E_c \approx 1/2kA^2 \quad (17)$$

De les equacions (16) i (17) es dedueix que les oscil·lacions estables, és a dir obtenint un moviment harmònic, estarà compromesa amb la disminució d'amplitud de l'oscil·lació i la disminució constant de molla k quan el pont capil·lar es forma i es trenca durant un cicle, és a dir $d_{min} < d_{on}$ i $d_{max} > d_{off}$. La dependència del volum del menisc d'aigua V_{men} a les pertorbacions en l'equació (16) s'explica per B (12). Per descomptat les contribucions de θ a la equació (16) no ha de ser ignorada. Això implica que l'estabilitat està compromesa amb l'augment del radi del *tip* R i la disminució del nombre o augment de la mida de les *asperities* quan el capil·lar es forma i es trenca. Cal recordar que les *asperities* les controlem amb C en les equacions (5) i (9) com vam descriure al capítol 3.

No obstant, si les *asperities* i la curvatura del *tip*, juntament amb l'alçada del menisc d'aigua i k els suposem paràmetres constants en els experiments, llavors l'estabilitat només serà controlada per A i d_{min} . Així l'estabilitat disminuirà en disminuir A sempre que es trenqui el capil·lar en un cicle, és a dir que el d_{min} resultant és prou petit com per al pont capil·lar que es formi i el d_{max} resultant és prou gran com per que el pont capil·lar es trenqui, és a dir $d_{min} < d_{on}$ i $d_{max} > d_{off}$. Noteu que aquesta condició implica que si $d_{max} < d_{off}$ mentre que el capil·lar està format, hi haurà contacte perpetu amb l'aigua i les pertorbacions es reduiran al mínim, de fet a zero ja que considerem que el capil·lar és la única pertorbació en aquest estudi. En la següent secció mostrem amb les simulacions que en aquestes condicions es produeix un cicle límit amb un sol període orbital i no s'exciten subharmònics.

4.2.2.- Subharmònics i els cicles límit

A la figura 4.3a es mostra una corba d'amplitud respecte la distància (AD) experimental obtinguda en una superfície de mica amb una humitat relativa (RH) del 50-60%. Aquesta corba s'ha obtingut per a un valor petit de A_0 , és a dir $A_0 = 3$ nm. El radi del *tip* es va estimar entre 10-20 nm en aquests experiments [26]. Les corbes AD s'obtenen mitjançant l'oscil·lació del *cantilever* en un amplitud lliure A_0 donada a la freqüència de ressonància [92]. Així A_0 es defineix com l'amplitud d'oscil·lació quan el *cantilever* no està pertorbada per les forces de la superfície, és a dir quan $z_c \gg A_0$. Després es monitoritza la resposta de l'amplitud d'oscil·lació quan la separació z_c va disminuint. Aquí l'amplitud i la separació s'han normalitzat com A/A_0 i z_c/A_0 respectivament.

En les corbes experimentals però, el valor de zero es tria arbitràriament ja que no es pot trobar experimentalment d'una forma senzilla [109]. L'aproximació i la retracció cap a la superfície estan indicades per fletxes a la figura 4.3a. Noteu que l'amplitud per separacions petites coincideix en l'aproximació i la retracció. No obstant per a grans separacions, és a dir $z_c/A_0 \sim 1$ hi ha histèresi en la retracció. Aquest comportament es reproduïx en les simulacions de la figura 4.3b perquè s'han utilitzat els valors $A_0 = 3$ nm i $R = 15$ nm. Els patrons durant l'aproximació i retracció en les simulacions són els mateixos que els experimentals. A la figura 4.3b diferenciem les regions on no hi ha contacte amb l'aigua amb línies contínues negres. Anomenem a aquesta regió *nc* (*non contact*). Les regions on es produeix el contacte intermitent amb l'aigua les anomenem *ic* (*intermitent contact*) i la indiquem amb línies discontinües negres al gràfic. En aquest cas, però la única regió on això passa és quan el *tip* o bé queda atrapat o bé s'allibera de la capa l'aigua. Aquests són només fenòmens transitoris a les corbes. Finalment a les regions on el contacte amb l'aigua permanent es produeix durant un cicle d'oscil·lació es mostren amb línies blaves i les anomenem *pc* (*permanent contact*).

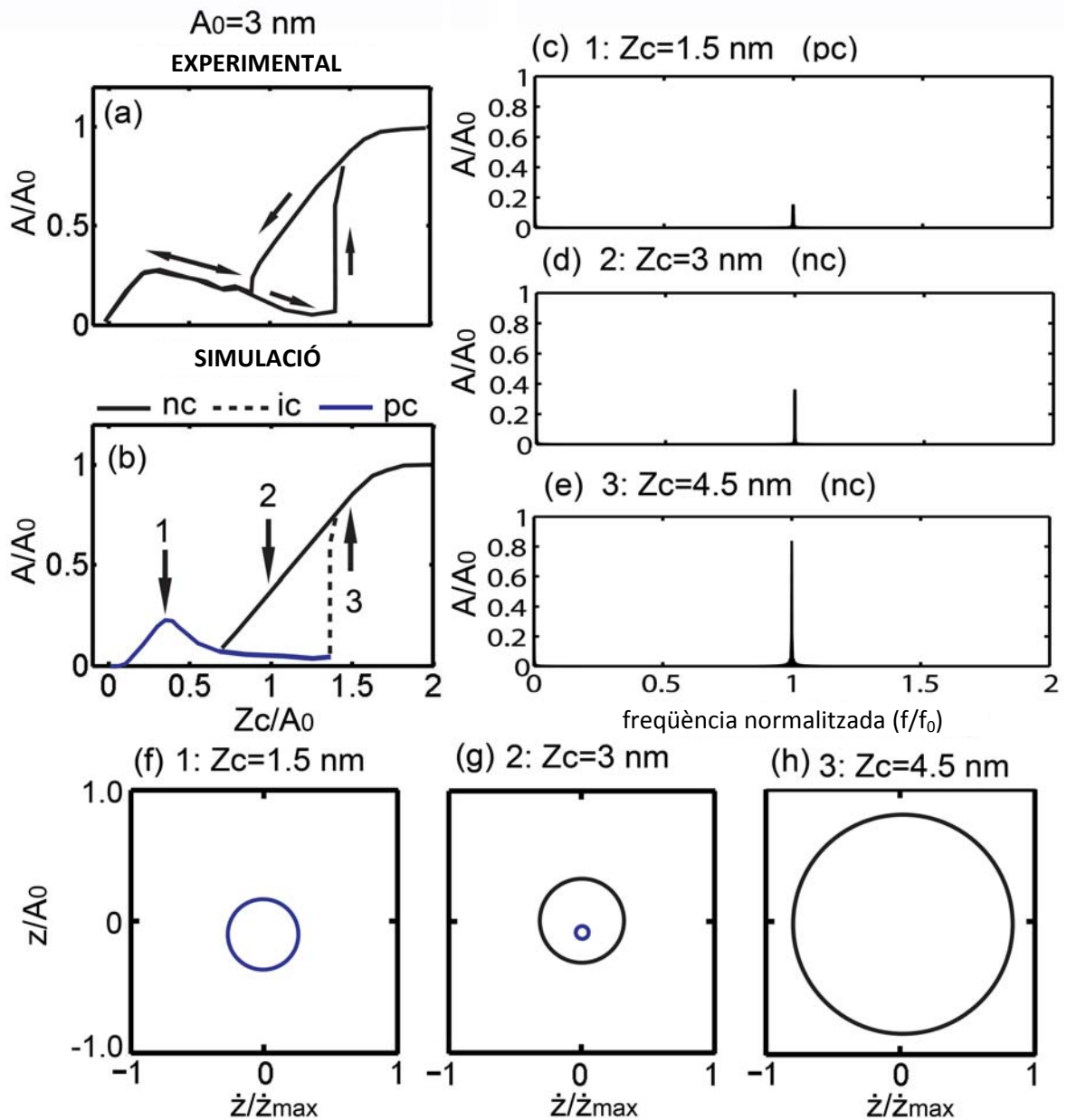


Figura 4.3. Resultats experimentals i simulacions sense impactes amb les capes d'aigua.

a) Corba experimental d'amplitud - distància (AD) obtinguda en un *sample* de mica amb una amplitud d'oscil·lació lliure A_0 de 3 nm i una humitat relativa (RH) de 50-60%. Les fletxes indiquen els camins seguits en l'aproximació i en la retracció. **b)** AD obtinguda per simulació amb uns paràmetres similars als experimentals. Es representen les diferents zones segons la interacció resultant amb les capes d'aigua, marcades per *nc*: no contacte amb línies contínues negres, *ic*: contacte intermitent amb línies discontinúes negres i *pc* contacte permanent amb línies blaves. **c) - e)** transformades ràpides de Fourier FFT obtingudes en tres separacions z_c/A_0 diferents indicades per les fletxes en **b)** i marcades amb 1, 2 i 3 respectivament. A l'eix horitzontal la freqüència s'ha normalitzat com f/f_0 on f_0 és la freqüència natural d'oscil·lació. L'eix vertical mostra l'amplitud normalitzada A/A_0 . En **d)** la FFT correspon a la regió *nc*. Els resultats mostren que no hi ha excitació de subharmònics ni d'harmònics superiors. **f) - h)** Diagrames d'espai de fase que mostra els cicles límit del sistema a cada separació. Aquests són tots formats per orbitals d'un sol període. A l'eix vertical tenim la posició instantània normalitzada i a l'eix horitzontal hi ha la velocitat instantània normalitzada. Els paràmetres experimentals per **a)** són: $f=f_0=270$ kHz, $k=35$ N/m and $Q=400$ (factor de qualitat). Els paràmetres de simulació són: $f=f_0=270$ kHz, $k=35$ N/m, $Q=400$, $R=15$ nm, $\gamma=20$ mJ (energia superficial del *sample*), $\gamma_{H_2O}=72$ mJ (energia superficial de l'aigua), $E_{sam}=10$ GPa (mòdul elàstic del *sample* [59]), $E_{tip}=120$ GPa (mòdul elàstic del *tip*) i $h=0.6$ nm (alçada de la capa d'aigua).

La regió de contacte permanent amb l'aigua es caracteritza per valors relativament grans de deflexió mitjana (vegeu figura 4.4 i la discussió més endavant). El contacte permanent implica que mai es trenca el pont d'aigua durant un cicle d'oscil·lació, és a dir que $d_{\max} < d_{\text{off}}$. Contacte perpetu condueix a una deflexió mitjana negativa i en canvi la regió *nc* (negres línies contínues) té deflexió gairebé zero (vegeu la figura 4). Tenint en compte que per a la regió *nc* a la figura 4.3b, $A_0 = 3$ nm, té la deflexió mitjana zero i es pot observar que la distància mínima d'aproximació en la regió *nc* és aproximadament de 2 nm. Això és consistent amb *nc*, ja que hem utilitzat $h = 0,6$ nm i el $d_{\text{on}} = 3h = 1,8$ nm. A les figures 4.3c - 4.3e es mostra la resposta de freqüència per la corba de la figura 4.3b. Aquestes s'han obtingut en tres separacions diferents com s'indica per fletxes a la figura 4.3b. Les separacions són (1) $z_c/A_0 = 0,5$ ($z_c = 1,5$ nm), (2) $z_c/A_0 = 1,0$ ($z_c = 3$ nm) i (3) $z_c/A_0 = 1,5$ ($z_c = 4,5$ nm) i no han estat excitats subharmònics o harmònics en qualsevol d'aquests casos. Això és coherent amb l'expressió analítica (16) per a l'estabilitat, ja que en tots els casos $W_{\text{CAP}} = 0$. És a dir mai es forma i es trenca el pont capil·lar durant un cicle d'oscil·lació.

El fenomen de la $W_{\text{CAP}} = 0$ està demostrat que condueix cicles límit amb orbitals amb l'únic període en les figures 4.3f - 4.3h respectivament. En aquestes a l'eix vertical tenim la posició normalitzada instantània del *tip* z/A_0 (vegeu figura 4.1a) i l'eix horitzontal és la velocitat instantània normalitzada \dot{z}/\dot{z}_{\max} . Aquí, \dot{z}_{\max} és la velocitat màxima instantània del *tip* quan $z/A_0 = 1$, és a dir $\dot{z}_{\max} = 5,1$ mm/s en aquest cas. Com s'assenyala, per $z_c/A_0 = 0,5$ és a dir $z_c = 1,5$ nm, el *tip* està en contacte continu amb l'aigua i a la figura 4.3f mostra que només hi ha un cicle límit únic amb un sol període orbital. Noteu que fins i tot quan es produeix el contacte permanent la solució és dinàmica, ja que té una amplitud d'oscil·lació A major que zero. Noteu també que l'amplitud A coincideix en les figures 4.3f a 4.3h amb la meitat del interval de z i coincideix també amb les amplituds en la resposta de freqüència en les figures 4.3c a 4.3i. Per $z_c/A_0 = 1,0$ (figura 4.3g) s'observen dos cicles límit. La branca de baixa amplitud (en línia de color blau) coincideix amb el contacte perpetu amb l'aigua. La branca de gran amplitud (línies contínues negres) de la figura es troba en regió de no contacte. D'altra banda aquest cicle límit coincideix amb el l'estat L o règim atractiu [3, 59, 51, 106]. La figura 4.3h mostra que amb amplitud d'oscil·lació creixent de $A = 1$ nm (figura 4.3g) a $A = 2,5$ nm (figura 4.3h), o equivalentment en aquest cas, a grans separacions, des de $z_c/A_0 = 1$ o $z_c = 3$ nm (figura 4.3g) i per $z_c/A_0 = 1,5$ o $z_c = 4,5$ nm (figura 4.3g), hi ha un sol cicle límit, és a dir el règim de l'estat L o atractiu. Aquest és un període orbital únic i de no contacte.

En el discurs anterior s'ha demostrat que tant en el contacte perpetu aigua (línia de color blau) o sense contacte amb l'aigua (en línia contínua negra) es produeix durant un cicle d'oscil·lació i només hi ha una freqüència d'oscil·lació en la resposta del *cantilever* i es produeixen cicles límit amb un sol orbital. Això és, d'alguna manera sorprenent, ja que el fenomen físic en l'un i l'altre escenari és diferent amb la participació de ambient líquid i aire respectivament. No obstant es pot trobar alguna informació addicional mitjançant l'observació del comportament de la deflexió mitjana del *cantilever*.

A la figura 4.4a es mostra la corba de la deflexió mitjana corresponent a la figura 4.3b. Noteu com en l'extensió i a la regió de no contacte (línies contínues negres), es produeix una deflexió mitjana molt propera a zero. Aquesta és la resposta corresponent al cicle límit que es mostra a les figures 4.3g-h en línies negres, és a dir en mode de no contacte. Després amb la disminució de la separació es produeix un salt bruscatiu negatiu en la deflexió. Aquest salt s'indica mitjançant línies de traços. Passat aquest punt la deflexió mitjana és de l'ordre d'Ångströms i correspon al cicle límit que es mostra a la figura 4.3f.

El *tip* es troba ara en contacte permanent amb l'aigua. En retracció hi ha histèresi en la deflexió mitjana corresponent a l'existència de dos cicles límit o atractors per a una separació donada. No obstant, no es realitza treball per la força capil·lar durant aquesta histèresi que no sigui a la regió en que es produeix la transició (línies negres discontinües), vegeu l'argumentació anterior. L'augment de l'amplitud lliure a $A_0 = 8$ nm (figura 4.4b) dóna com a resultat l'aparició d'una regió on la deflexió no pren un sol valor sinó que té un rang. Aquesta regió queda acolorida en negre a la figura 4.4b i correspon a una regió de contacte intermitent. És a dir el *tip* entra en contacte intermitent amb la capa d'aigua i el pont capil·lar es forma i es trenca. Això implica que la distància mínima d_{\min} en l'aproximació s'ha reduït per sota de d_{on} . D'acord amb simulacions aquest és el comportament típic quan A_0 augmenta el que implica que d_{\min} disminueix amb l'augment A_0 . Finalment amb l'augment d' A_0 , es pot aconseguir un cert valor d' A_0 pel qual el conjunt entra en el règim repulsiu i es produeix el contacte mecànic intermitent amb la superfície [92, 116]. No obstant per aquesta gamma de valors de A_0 , figures 4.3, 4.4 i 4.5, el contacte mecànic no es produeix per sobre del punt per al qual s'observa un màxim local en amplitud (1 a la figura 4.3b).

El màxim local en amplitud es produeix lleugerament més lluny de la superfície relativa al punt que la deflexió canvia de pendent (figura 4.4). Quan la deflexió canvia abruptament el pendent de l'amplitud d'oscil·lació és igual a zero. El punt en què es produeix contacte mecànic, passat el màxim local en amplitud, marcat en color gris a la figura 4.4. Aquesta regió coincideix sempre amb contacte perpetu amb l'aigua. Per tant aquesta regió està fora de l'abast de les pertorbacions calculades per l'equació (16). D'altra banda, aquí només es discuteixen les regions fora d'aquesta zona de contacte mecànic. Tenint en compte això recordem que d_{\min} es fa més petita amb l'augment d' A_0 .

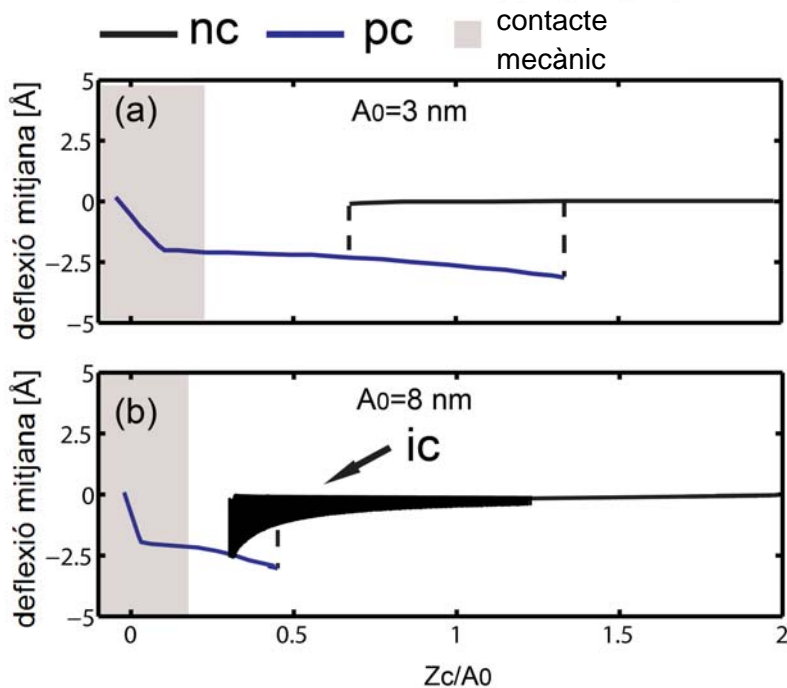


Figura 4.4. Deflexió mitja simulada respecte la separació normalitzada.

a) per $A_0 = 3$ nm que correspon a la figura 4.3b i b) $A_0 = 8$ nm que correspon a la figura 4.5b. El contacte mecànic té lloc a separacions molt petites $z_c/A_0 \ll 1$ i correspon a les zones acolorides en gris. A les dues corbes observem 2 amplituds diferents: la marcada en blau correspon quan el *tip* està en contacte permanent amb les capes d'aigua (*pc*) i la marcada en línia negra contínua correspon a la zona on no hi ha contacte amb l'aigua (*nc*). La regió marcada a b) amb *ic* correspon a la zona de contacte intermitent on el pont capil·lar s'està formant i trencant intermitentment, s'hauria de veure com a negra discontinua però les diferents amplituds que es poden aconseguir per una mateixa separació li donen aquest aspecte de franja. Els paràmetres de simulació són els mateixos descrits a la figura 4.3.

De l'expressió de l'estabilitat (16), observem que la disminució dels valors de d_{\min} porten a la creixent inestabilitat, ja que els capil·lars amb les formacions i ruptures durant un cicle d'oscil·lació, és a dir quan $d_{\min} < d_{\text{on}}$ i $d_{\max} > d_{\text{off}}$ van reduint l'energia del cantilever. Així, des de que d_{\min} disminueix amb l'augment A_0 , ha d'augmentar la inestabilitat amb, per exemple $A_0 = 8$ nm relatiu a $A_0 = 3$ nm. Com que el contacte intermitent amb l'aigua es produeix quan $A_0 = 8$ nm en comparació amb el que succeeix a $A_0 = 3$ nm. En observar la figura 4.4, es podria concloure que aquestes previsions són de fet acomplertes per les simulacions, ja del rang de valors de la deflexió augmenta amb A_0 i d'aquesta manera a la regió de contacte intermitent amb l'aigua. També cal recordar que l'equació (16) prediu perturbacions més grans amb la disminució de l'amplitud d'oscil·lació A o A/A_0 . El rang de valors de deflexió s'observa també que augmenta en la figura 4.4b amb la disminució de A/A_0 . Els cicles límit i la resposta de freqüència en el cas de contacte intermitent es discuteix a continuació. Aquests resultats proporcionen una prova més de les perturbacions en l'amplitud de l'oscil·lació induïda pel contacte intermitent d'aigua.

També utilitzem l'expressió analítica (16) per comparar les pertorbacions previstes per ella amb excitació subharmònics predits per les simulacions numèriques. A la figura 4.5 la corba AD per al cas $A_0 = 8$ nm es mostra experimentalment (figura 4.5a) i amb simulacions (figura 4.5b). En la corba simulada es mostra la regió on es produeix el contacte intermitent amb l'aigua (línia discontinua). Aquesta regió de contacte intermitent coincideix amb la regió on augmenta la deflexió mitjana en la figura 4.4b. En aquesta corba tret de la regió de contacte intermitent, la resta és similar a al de la figura 4.3b. L'espectre de freqüències a les mateixes separacions z_c d'abans (figura 4.3) es mostra a les figures 4.5c - 4.5e.

No obstant amb aquest valor més gran de A_0 , l'amplitud d'oscil·lació A ha augmentat i el valor corresponent de d_{\min} ha disminuït per les mateixes separacions així indueixen un contacte intermitent d'aigua a les regions on no s'ha produït abans a la figura 4.3 per $A_0 = 3$ nm. Les separacions són $z_c/A_0 = 0,19$ ($z_c = 1,5$ nm), (2) $z_c/A_0 = 0,38$ ($z_c = 3$ nm) i (3) $z_c/A_0 = 0,56$ ($z_c = 4,5$ nm). En les separacions més petites (figura 4.5c) no hi ha subharmònics o harmònics superiors excitats.

Aquesta és una regió de contacte permanent amb l'aigua (vegeu regió a la figura 4.5b). El pont capil·lar es forma i no es trenca durant un cicle i llavors $W_{CAP} = 0$. Tampoc hi ha excitació de subharmònics i llavors el resultat és consistent amb l'equació (16) amb un cicle límit únic i amb un sol període orbital (figura 4.5f), els eixos aquí tenen el mateix significat i valors com els de la figura 4.3 essent la única diferència el valor de A_0 , on $A_0 = 3$ nm a la figura 4.3 i $A_0 = 8$ nm a la figura 4.5. Amb una separació lleugerament major, hi ha dues solucions d'amplitud, una on es produeix el contacte permanent amb l'aigua i una altre on té lloc el contacte intermitent. En el primer cas es troba una situació similar en termes de freqüència tal com es suggereix al observar seu cicle límit a la figura 4.5g. No obstant per a aquest últim s'exciten els subharmònics (figura 4.5d). Aquests tenen amplituds de prop de 1 \AA i per tant són físicament perceptibles amb AM-AFM. A més a més aquests subharmònics tenen freqüències típiques que són aproximadament una desena part de la freqüència fonamental (requadre a l'esquerra en la figura 4.5d). Freqüències pròximes a la fonamental són també excitades (requadre a la dreta a la figura 4.5d). El cicle límit corresponent (regió negra a la figura 4.5g) cobreix una àrea gran de l'espai de fases i això és degut a que es tracta d'un orbital de període múltiple.

La interpretació física és que el contacte intermitent amb les capes d'aigua amb $W_{CAP} > 0$ estan pertorbant l'amplitud d'oscil·lació. A més a més, segons l'equació (16) hi ha d'haver pertorbacions relativament grans quan W_{CAP} és comparable a $1/2 k A^2$. Així les pertorbacions d'amplitud disminueixen amb l'augment de l'amplitud d'oscil·lació A a la regió de contacte intermitent. A la figura 4.5 es mostra aquesta previsió que s'ha de complir pel que fa a la freqüència (figura 4.5i) i pel que fa a la zona coberta pel cicle límit (figura 4.5h). En termes de la freqüència, els subharmònics ara tenen amplituds d'aproximadament $0,1 \text{ \AA}$ (requadre a l'esquerra en la figura 4.5i) i a freqüències properes a la fonamental hi trobem amplituds de prop de $0,5 \text{ \AA}$ (requadre a la dreta a la figura 4.5i). Així mitjançant l'augment de l'amplitud d'oscil·lació de $A/A_0 \approx 0,15$ ($A = 1,2$ nm) a $A/A_0 \approx 0,35$ ($A = 2,8$ nm) veiem que l'àrea en l'espai de fase s'ha reduït (regions negres de les figures 4.5g a 4.5h) i la excitació de subharmònics ha estat inhibida (insercions en la part esquerra de les figures 4.5d a 4.5i).

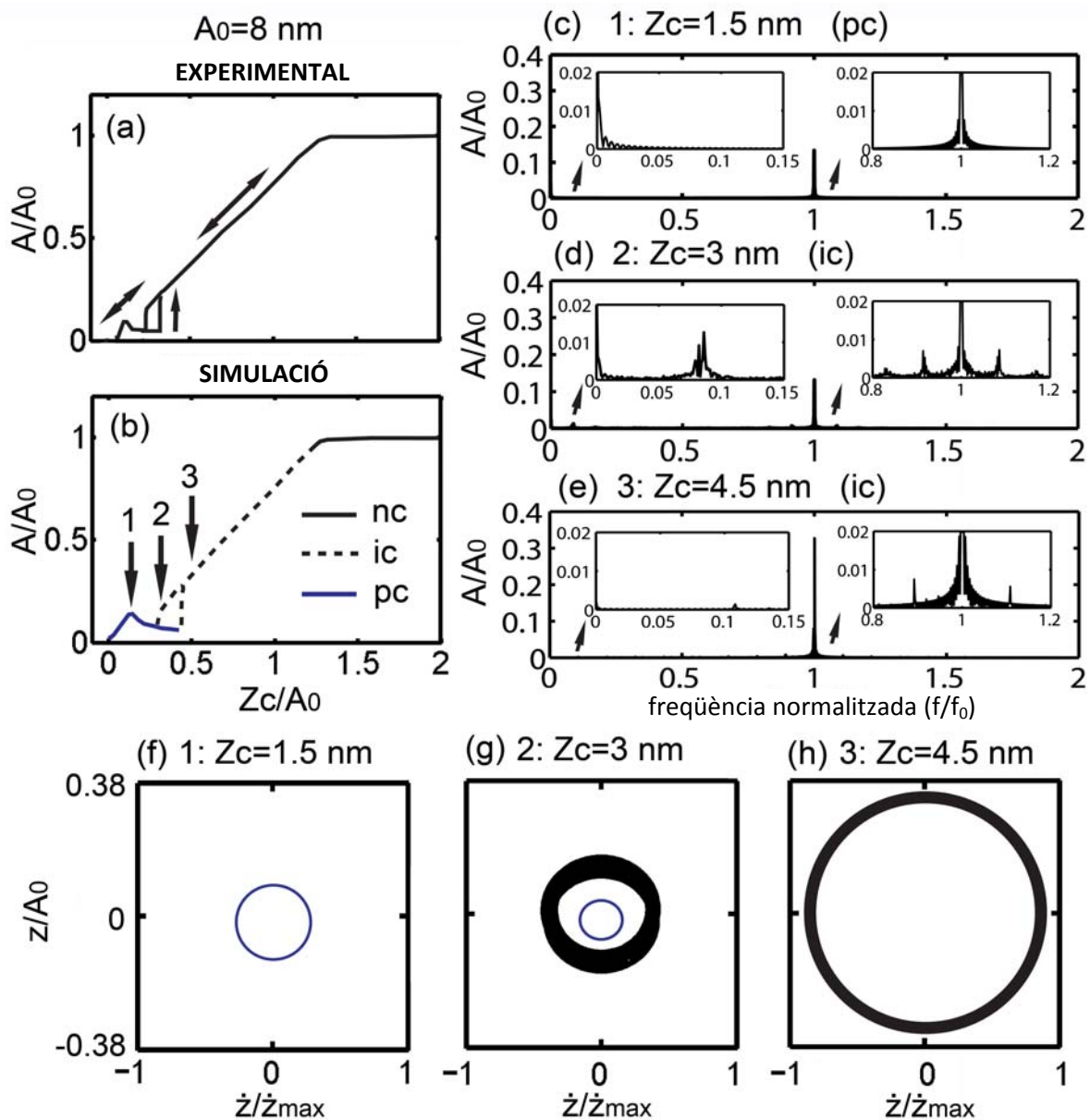


Figura 4.5. Resultats experimentals i simulacions amb impactes amb les capes d'aigua.

a) Corba experimental d'amplitud - distància (AD) obtinguda igual que la figura 4.3 però canviant l'amplitud d'oscil·lació lliure A_0 a 8 nm. b) AD obtinguda per simulació amb uns paràmetres similars als experimentals. Les etiquetes són les mateixes que per la figura 4.3. c) - e) FFT obtingudes a les tres separacions z_c/A_0 indicades. Els resultats mostren que ara hi ha excitació de subharmònics com es predeia en la zona de contacte intermitent (ic). f) - h) Diagrames d'espai de fase que mostra els cicles límit a cada separació. Ara els corresponents a les zones de contacte intermitent (ic) estan formats per orbitals de període múltiple. Els paràmetres experimentals i de simulació són els mateixos als descrits a la figura 4.3.

Els resultats mostren que l'excitació de subharmònics i els orbitals de període múltiple s'inhibeixen en el règim repulsiu. A la pràctica això implica que hem de proporcionar al *cantilever* amplituds lliures prou grans com per induir l'aparició del règim repulsiu, on es produeix el contacte mecànic intermitent [92].

Aquests resultats es poden comparar amb les previsions de l'equació (16) a través dels paràmetres que controlen la energia de pertorbació P . Per exemple quan $A = 1,2$ nm i amb els paràmetres utilitzats en la figura 4.5, obtenim: $W_{CAP} \approx 10$ eV (14), $W_{AD} \approx 170$ eV (15), $E_C \approx 157$ eV (17) i $P \approx 1,15$ (16). Com que P és més gran que 1 s'ha d'excitar subharmònics d'acord amb la figura 4.5d. Llavors si augmentem l'amplitud d'oscil·lació a $A = 2,8$ nm, llavors obtenim: $W_{CAP} \approx 10$ eV, $W_{AD} \approx 170$ eV, $E_C \approx 860$ eV i $P \approx 0,21$. De nou aquest resultat està d'acord amb una reducció en l'excitació de subharmònics com es preveu numèricament a la figura 4.5i.

És evident que augmentant encara més l'amplitud d'oscil·lació conduirà a $P \rightarrow 0$. Aquesta interpretació podria proporcionar una explicació física per a la habilitat d'AM-AFM per eludir les inestabilitats al augmentar prou l'amplitud d'oscil·lació [22], la qual cosa redueix els problemes involucrats en la captura i l'adhesió del *tip*.

L'excitació de subharmònics es pot entendre a partir d'un punt de vista físic mirant a les formes d'ona de l'amplitud i la força (figura 4.6) per $A_0 = 3$ nm (figura 4.6a i 4.6b) i per $A_0 = 8$ nm (figura 4.6c i 4.6d) respectivament. Totes aquestes formes d'ona corresponen a una separació de $z_c = 3$ nm i es pot comparar amb la freqüència i cicle límit en les figures 4.3 i 4.5 respectivament. En primer lloc recordar que per $A_0 = 3$ nm, la interacció és tipus no contacte i l'aigua mai es pertorba. Per tant la forma d'ona és una ona sinusoidal gairebé perfecta (figura 4.6a). A més a més el perfil de la força mostra un patró periòdic i monòton (figura 4.6b). Quan l'amplitud lliure s'incrementa a $A_0 = 8$ nm, a la forma d'ona s'observa que es modula amb una component de freqüència més baixa (figura 4.6c). A més a més el patró no és monòton, és a dir la modulació de baixa freqüència es troba en una gamma que va des d'aproximadament 1/8 a 1/13 de la fonamental, en aquest cas cal observar els pics en la freqüència (requadre a l'esquerra en la figura 4.5d). La forma d'ona corresponent a la força neta, ara mostra pics no repetitius (figura 4.6d). Físicament aquests resultats mostren que el *tip* està impactant amb l'aigua durant cada 8-13 períodes d'oscil·lació fonamental. Quan el *tip* impacta en les capes d'aigua (vegeu les fletxes a la figura 4.6c), el capil·lar funciona contra la força elàstica de la molla, per tant $W_{CAP} > 0$.

En aquest punt apareixen transitoris que provoquen una pèrdua en amplitud d'oscil·lació A o l'energia emmagatzemada E_C (vegeu la forma d'ona després de l'impacte en la figura 4.6c). No obstant això els impactes de l'aigua no són repetitius en el temps, cal tenir en compte el comportament no repetitiu, tant en amplitud (figura 4.6c) com als pics de força (figura 4.6d). En resum, és l'impacte intermitent durant diverses oscil·lacions respecte les fonamentals qui excita els subharmònics. D'altra banda, mentre que els impactes intermitents amb l'aigua tenen lloc cada varis cicles dels fonamentals, aquest temps encara es troba en el rang de temps de microsegons ja que f_0 aquí és de 270 kHz, els impactes amb l'aigua tenen lloc cada 40µs aproximadament com veiem a la figura 4.6. La predicció de subharmònics a causa dels impactes d'aigua per tant podria ser utilitzat per investigar els processos com ara el temps de nucleació de columnes d'aigua a la nanoescala perquè una comprensió física encara està en procés d'estudi [53, 57, 83, 118, 119].

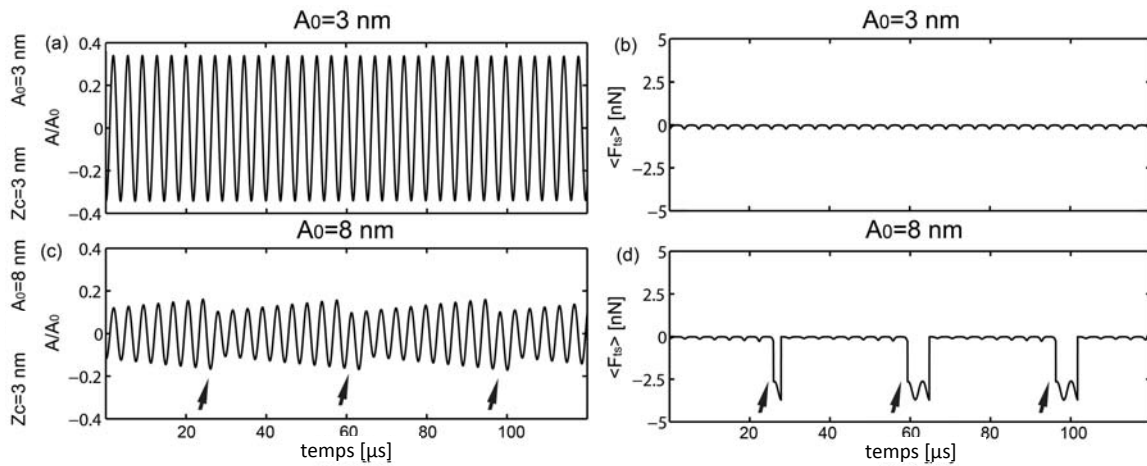


Figura 4.6. Formes d'ona simulades on s'observen els impactes amb les capes d'aigua.

a) l'amplitud de l'oscil·lació normalitzada A/A_0 i **b)** força neta *tip-sample* F_{ts} per $z_c = 3$ nm i $A_0 = 3$ nm. Això correspon a les simulacions de la figura 4.3 i en particular les figures 4.3d i g per a les oscil·lacions en zona de no contacte. L'amplitud d'oscil·lació és pràcticament sinusoidal i el perfil de la força no presenta pics. Quan l'amplitud lliure s'incrementa a $A_0 = 8$ nm **c)** i **d)** l'amplitud d'oscil·lació és modulada per components de freqüències més baixes i el perfil de força presenta pics corresponents als impactes amb les capes d'aigua. Els punts on es produeixen els impactes estan assenyalats per mitjà de fletxes. Els paràmetres de simulació són els mateixos que els utilitzats a la figura 4.3.

Resultats equivalents es poden obtenir en altres condicions de funcionament de l'AFM utilitzant uns altres *cantilevers* diferents, concretament el model AC240TS d'Olympus. Els paràmetres de simulació són: $f=f_0=70$ kHz, $k=2$ N/m, $Q=120$, $R=10$ nm, $\gamma=10$ mJ (energia superficial del *sample*), $\gamma_{H_2O}=72$ mJ (energia superficial de l'aigua), $E_{sam}=1$ GPa (mòdul elàstic del *sample*), $E_{tip}=120$ GPa (mòdul elàstic del *tip*) i $h=0.6$ nm (alçada de la capa d'aigua).

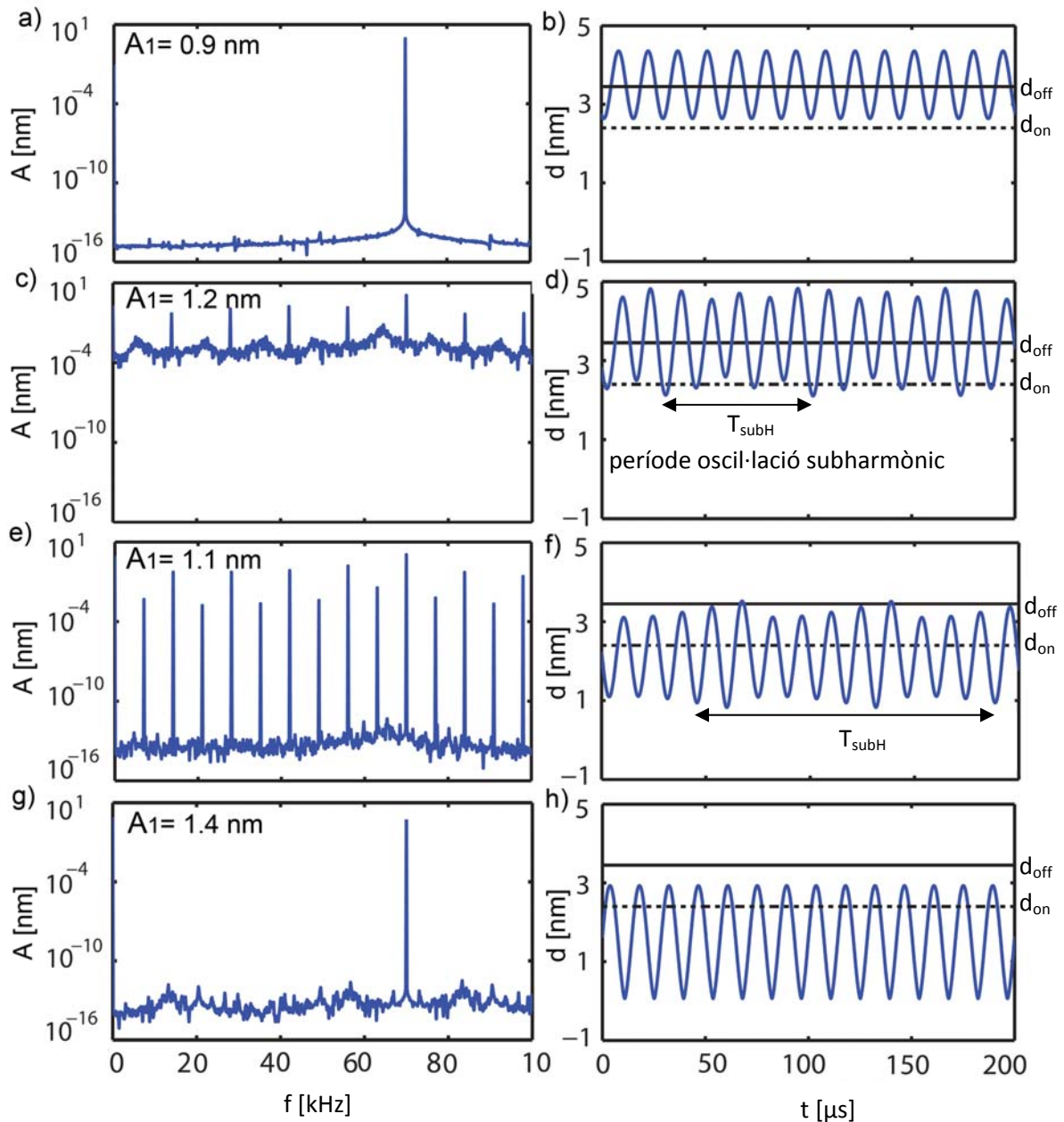


Figura 4.7. Mecanisme d'excitació de subharmònics.

Es mostra la FFT a la columna de l'esquerre i la forma d'ona a la de la dreta per $A_0=1\text{nm}$. **a i b)** Els subharmònics no s'exciten ja que el *tip* oscil·la prou amunt com perquè d_{\min} sigui sempre més gran que d_{on} . **c i d)** s'exciten subharmònics degut a que el capil·lar es forma de manera intermitent cada 5 cicles del període fonamental T , de manera que $T_{\text{subH}} = 5T$. **e i f)** s'exciten subharmònics degut a que el capil·lar es trenca cada 10 cicles del període fonamental T , de manera que $T_{\text{subH}} = 10T$. **g i h)** No s'exciten subharmònics degut a que hi ha contacte permanent amb l'aigua.

4.2.3.- Conseqüències per l'alçada aparent

La previsió d'un rang d'amplituds d'oscil·lació a causa de la presència de subharmònics i orbitals de període múltiple també té implicacions en la topografia d'imatges en AM-AFM. AM-AFM és un dels modes més àmpliament utilitzats d'AFM per caracteritzar la topografia de superfícies [2, 3, 22]. A la figura 4.8 es mostra la simulació de les prediccions de l'alçada aparent de les capes d'aigua. Aquests són els resultats de les simulacions on es representa la diferència en distància d'equilibri z_c (vegeu figura 4.1a) entre una superfície sense capes d'aigua, és a dir $h = 0$ nm i una superfície amb capes d'aigua d'altura h , és a dir $h = 0,6$ nm en l'eix vertical. Aquesta diferència en la z_c es correspon amb la mesura de l'alçada aparent, o la topografia en l'AM-AFM. L'eix horitzontal correspon a l'amplitud d'oscil·lació normalitzada A/A_0 .

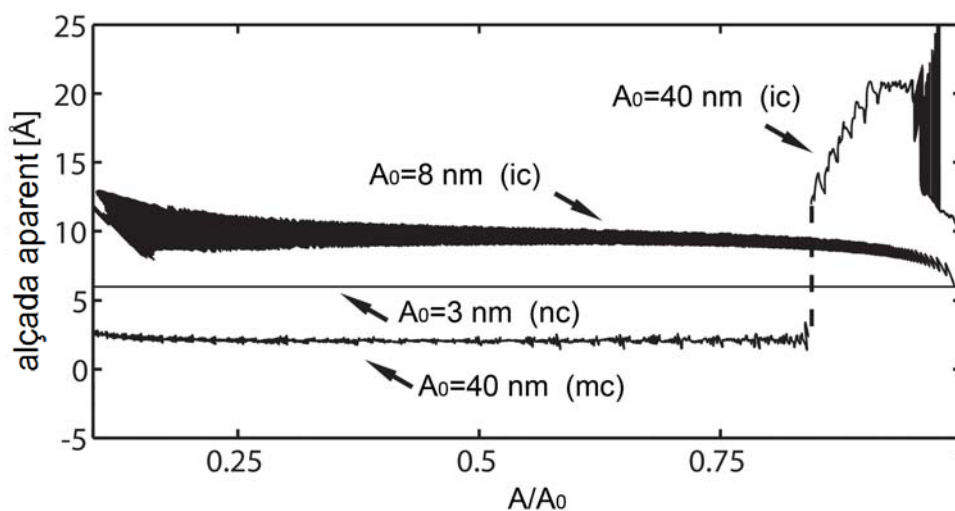


Figura 4.8. Simulacions de l'alçada aparent de les capes d'aigua de 6 Å.

L'alçada aparent es mesura respecte a les regions seques i es representa en funció de l'amplitud d'oscil·lació normalitzada A/A_0 . Es representen tres corbes per a tres valors d'amplitud lliure A_0 diferents. Per $A_0 = 3$ nm no tenim contacte amb l'aigua (nc) i l'alçada aparent mesurada és de 6 Å i per tant reproduïx l'alçada real. Aquest comportament es correspon a quan les capes d'aigua no són pertorbades (figures 4.3, 4.4a i 4.6a-b). Amb l'augment de l'amplitud lliure a $A_0 = 8$ nm), entrem amb contacte intermitent amb l'aigua (ic). Aquí encara no es produeix el contacte mecànic, però l'alçada aparent augmenta en relació amb la real. Quan augmentem l'amplitud lliure a $A_0 = 40$ nm entrem en contacte mecànic (mc). No obstant això, quan separem el *cantilever* de la superfície, obtenim un augment de l'amplitud d'oscil·lació i entrem en la zona de contacte intermitent (ic), llavors l'alçada aparent augmenta de forma espectacular.

Els resultats es mostren per a tres valors d'amplitud lliure. Inicialment quan l'amplitud lliure és petita, és a dir per exemple $A_0 = 3$ nm i no es produeix contacte amb l'aigua, la predicció d'alçada aparent és de 0,6 nm. Així en aquesta mode no contacte es mesura l'alçada real i s'obté un sol valor de l'alçada. Aquests resultats corresponen a la regió de no contacte de la figura 4.3 quan no hi han subharmònics excitats (figures 4.3d i 4.3i), el cicle límit és d'un sol període (línies negres de les figures 4.3g i 4.3h) i on la forma d'ona és purament harmònica (figura 4.6a).

Quan l'amplitud lliure s'incrementa a $A_0 = 8$ nm, l'escenari correspon al que es mostra a la figura 4.5, on es produeix el contacte intermitent amb les capes d'aigua (figura 4.5b) i la forma d'ona mostra més d'una component de freqüència (figures 4.5d a 4.5i i la figura 4.6c). A més a més l'espai de fases mostra orbitals de període múltiple on el rang d'amplitud d'oscil·lació pot tenir una regió de diversos Å per a una separació donada (negre en les figures 4.5g - 4.5h). Les implicacions del contacte intermitent en termes d'alçada aparent es mostra a la figura 4.8 ($A_0 = 8$ nm). La figura mostra que hi ha un rang d'alçades aparents corresponents a una amplitud d'oscil·lació donada A/A_0 .

L'alçada aparent tendeix a augmentar en relació amb el valor real. Això és una conseqüència de l'esmoreïment de l'energia durant els impactes amb l'aigua quan $W_{CAP} > 0$. Per exemple mirant la forma d'ona (figura 4.6c), es dedueix que quan arriba la realimentació amplitud a una amplitud d'oscil·lació donada, el *tip* impacta la capa d'aigua i energia del *cantilever* disminueix reduint així l'amplitud d'oscil·lació A o l'energia emmagatzemada E_C (16).

Després d'alguns cicles, és a dir 8-13 (figura 4.6c), l'amplitud augmenta de nou per ser esmoreïda un cop més diversos cicles més tard pels impactes amb l'aigua (veure fletxes a la figura 6c). El resultat és que l'amplitud de referència mai no s'aconsegueix de forma permanent i és en promig més petit que el valor de consigna triat. Per tant l'AM-AFM haurà d'augmentar la separació per mantenir la referència i obtindrem valors de l'alçada aparent superiors. A més a més l'augment de l'amplitud lliure A_0 a 40 nm indueix un canvi al règim repulsiu. Això dona com a resultat una disminució en l'interval de valors possibles d'alçada aparent. A la figura, la regió en que s'assoleix el règim repulsiu s'aconsegueix tant en les regions seques ($h = 0$) i les humides ($h = 0,6$ nm) s'indica mitjançant una fletxa i s'escriu *mc* (*mechanical contact*) per designar al contacte mecànic intermitent (figura 4.8). En aquest punt l'alçada aparent es redueix a només 2..3 Å.

A les simulacions hem suposat una monocapa de molècules d'aigua al *tip* i a les superfícies de la mostra (figura 4.2b) [19] i ha resultat en aquests 2..3 Å d'alçada aparent fins i tot en el règim repulsiu. Si no es permet romandre l'alçada en aquest règim en les simulacions, l'alçada aparent de les capes d'aigua és zero. El requisit de deixar un valor finit de l'alçada de les pel·lícules en les superfícies del *tip* i el *sample* pot ser degut a la naturalesa de les bicapes d'aigua quasi sòlida adsorbida sobre la superfície del BaF₂ (111) [112].

No obstant això, també podria ser afectada per la presència d'ions [45], capes hidratades o possible dinàmica de les capes d'aigua. En aquest punt, creiem caldria fer molts experiments de control per establir els orígens d'aquest efecte. La regió anomenada contacte intermitent o ic per $A_0 = 40$ nm en la figura 4.8 consta d'una regió en la qual s'aconsegueix el règim atractiu sobre la capa d'aigua, és a dir $h = 0,6$ nm, i el règim repulsiu s'aconsegueix en la zona seca, és a dir $h = 0$ nm.

Això resulta en un increment addicional en relació alçada aparent respecte els valors de $A_0 = 8$ nm, on té lloc el contacte intermitent amb l'aigua però no el contacte mecànic intermitent. Aquest salt addicional o increment en alçada aparent és una conseqüència del salt en la separació d'equilibri que existeix entre el règim atractiu i el repulsiu [120, 121]. L'alçada aparent llavors pot assolir els 20 Å, més de 3 vegades el valor veritable de l'alçada aparent que és només d'uns 6 Å.

L'evidència experimental de la gamma de valors de l'alçada aparent de les capes d'aigua sobre les superfícies utilitzant AM-AFM en condicions ambientals es mostra a la figura 4.9. La xifres s'han obtingut en una superfície de BaF_2 (111) per a diversos valors de l'amplitud lliure com en les simulacions de la figura 4.8. Per a major claredat, els valors donats a la figura 4.9b són els resultats obtinguts en un experiment donat.

No obstant això, els resultats experimentals aquí són de caràcter general ja que hem obtingut resultats similars en imatges de diferents *samples*. Els règims atractiu i repulsiu han estat controlats experimentalment mitjançant el registre del desplaçament de fase [59]. Per als valors menors d'amplitud lliure, $A_0 = 3$ nm, l'alçada aparent és aproximadament constant amb la disminució de l'amplitud de l'oscil·lació (rombes a la figura 4.9b). L'alçada aparent és de 5-7 Å que és equivalent a una o dues capes d'aigua adsorbida [112].

L'alçada aparent a continuació, augmenta amb l'amplitud lliure creixent, $A_0 = 8$ nm, (triangles a la figura 4.9). Significativament l'alçada aparent és més gran en aquesta amplitud lliure, és a dir en relació amb $A_0 = 3$ nm. A més a més, ara hi ha un rang de valors d'alçada aparent i especialment amb la disminució de l'amplitud d'oscil·lació d'acord amb l'equació (16). Una imatge de la topografia amb $A_0 = 8$ nm i per valors majors d'amplitud d'oscil·lació $A/A_0 > 0,5$ es mostra a la figura 4.9a. L'amplitud d'oscil·lació A/A_0 ha disminuït des de baix cap a dalt. Com A/A_0 disminueix també augmenten les pertorbacions a la imatge. Un altre imatge per $A/A_0 < 0,5$ es mostra a la figura 4.9c. Ara A/A_0 també ha disminuït de baix cap a dalt. Les pertorbacions s'observen per a tot arreu. Aquest comportament coincideix amb les previsions de les simulacions de la figura 4.8. A més a més quan l'amplitud lliure s'augmenta a $A_0 = 27$ nm (quadrats), inicialment hi ha un fort salt en les alçades aparents mesurades en les amplituds d'oscil·lació més grans, és a dir $A/A_0 > 0,8$. Això correspon als règims atractiu i repulsiu que s'assoleixen sobre les regions de la superfície molla i seca respectivament.

De nou aquest comportament coincideix amb les previsions de la figura 4.8. Finalment observem una commutació al règim repulsiu a la regió humida i per tant l'alçada aparent queda reduïda dràsticament a 2-4 Å. D'altra banda, augmentant encara més l'amplitud d'oscil·lació lliure a $A_0 = 53$ nm (cercles) dona com a resultat imatges en règim repulsiu, però tot i així l'alçada aparent segueix mesurant uns pocs Å.

A la figura 4.9c les pertorbacions provoquen que es pugui mesurar les capes d'aigua com una gamma d'alçades. Aquesta gamma es quantifica mitjançant dos triangles per les amplituds extremes de cada amplitud a la figura 4.9b i per $A_0 = 8$ nm on s'observen la majoria de les pertorbacions (regió acolorida de gris). La generalitat d'aquests resultats està implícita en el fet que per a valors molt petits de l'amplitud lliure, en general s'obtenen valors relativament estables per l'alçada aparent de les capes d'aigua amb la disminució d'amplitud d'oscil·lació A/A_0 .

Llavors al augmentar l'amplitud lliure sempre resulten els patrons descrits a la figura 4.9, fins i tot en el valor particular d'amplitud lliure per el qual s'assoleix el règim repulsiu en la regió seca, aproximadament a 27 nm en l'exemple de la figura 4.9, pot variar en diferents experiments. La variació d'aquest valor depèn de les característiques particulars del *cantilever* per a un determinat *sample* [116].

Finalment cal assenyalar que es podria dur a terme una investigació exhaustiva experimental de les conseqüències de condensació capil·lar en l'excitació d'harmònics d'ordre superior amb la variació de la humitat relativa. Aquests experiments es podrien dur a terme amb *tips* amb diferents funcionalitats, és a dir recobriments hidròfobs i hidròfils [51] i *samples* amb diferents nivells de hidrofilitat.

Els resultats que hem presentat aquí han de proporcionar una comprensió significativa dels fenòmens fonamentals per interpretar aquestes dades experimentals. La excitació subharmònics a nivell experimental després han de ser controlats mitjançant l'examen de les freqüències de les formes d'ona com farem a la següent secció.

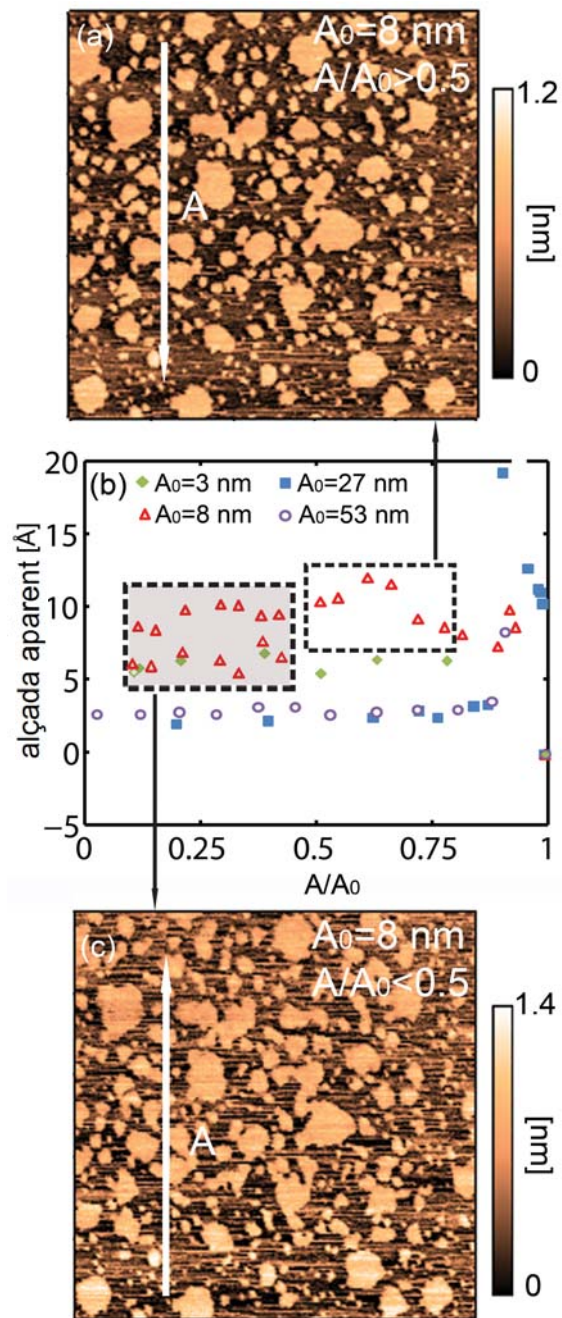


Figura 4.9. Valors experimentals de l'alçada aparent de capes d'aigua sobre un *sample* de BaF_2 (111).

a) i c) Imatges obtingudes per una amplitud d'oscil·lació lliure de $A_0 = 8 \text{ nm}$ on s'observa que el *sample* té regions C i altres de seques. L'alçada aparent mesurada correspon a la de les regions relatives a les regions seques. b) Gràfic de l'alçada aparent respecte l'amplitud d'oscil·lació normalitzada A/A_0 per diferents amplituds d'oscil·lació lliures A_0 de: 3 (rombes), 8 (triangles), 27 (quadrats) i 53 (cercles) nm respectivament. Els paràmetres experimentals són els mateixos que els de les figures 4.3 i 4.4. El comportament experimental s'assembla al comportament que preveu la figura 4.8. El rang de diferents valors obtinguts per $A_0 = 8 \text{ nm}$ (triangles) es pot atribuir a impactes intermitents d'aigua que pertorben l'amplitud de l'oscil·lació, en particular a les amplituds d'oscil·lació petites $A/A_0 < 0,5$.

4.3. Diferents mecanismes d'excitació de subharmònics

Experimentalment els subharmònics s'exciten en les condicions ambientals en una àmplia gamma de règims d'interacció. En particular es produeix l'excitació en el règim de força atractiva (*Attractive Regime* = AR a partir d'ara) per a petites amplituds d'oscil·lació, és a dir $A < 6$ nm, segons hem explicat en les anteriors seccions [122]. No obstant, de forma experimental hi ha un segon mecanisme per a l'excitació de subharmònics en el règim repulsiu (*Repulsive Regime* = RR a partir d'ara) quan es produeix la indentació intermitent del *sample*. En el RR, els subharmònics són independents de la humitat relativa (*Relative Humidity* = RH a partir d'ara). Mentre que és clar que la interacció capil·lar és el candidat principal per tenir en compte per excitació subharmònics en el AR, es dedueix que l'excitació de subharmònics no és exclusiva de les interaccions de llarg abast (com les capil·lars), sinó que també es pot atribuir a la presència d'interaccions de curt abast. La independència de l'excitació subharmònics amb la RH indica que en el curt abast, és a dir en el RR, el mecanisme per a l'excitació subharmònics podria estar relacionat amb les característiques particulars del *tip* i el *sample* i no amb la història o l'estat de la superfície, és a dir de la hidratació o d'altre tipus. Un mecanisme obvi per l'excitació subharmònics en el curt abast ha de ser una força dissipativa amb histèresi que s'activa a una distància d_{on} en l'aproximació del *tip* i canvia a una distància $d_{off} > d_{on}$ en la retracció del *tip* i on $d_{on} < a_0$, on a_0 és la distància intermolecular per sota del qual es produeix la indentació del *sample* [116, 122].

Els experiments han estat realitzats en un AFM Cypher de l'Asylum Research. La humitat relativa (RH) ha estat controlada a la cambra del Cypher mitjançant la col·locació de gel de sílice (o aigua) al seu interior per disminuir (o augmentar) la RH. Per tal d'assolir els valors més baixos d'humitat relativa $RH < 5-10\%$, es va introduir un flux laminar de Nitrogen sec des de la part posterior del Cypher a través del conducte de la unitat de estabilització tèrmica. L'espectre de freqüències s'ha obtingut directament mentre tenia lloc la interacció *tip-sample* a través de l'analitzador d'espectre tèrmic. Aquesta és una característica que està disponible amb el AFM Cypher i permet monitoritzar l'excitació de freqüències diferents de la fonamental durant la interacció en una separació d'equilibri z_c donada entre el *tip* i el *sample*.

Un possible comportament de la dependència de la força neta *tip-sample* F_{ts} amb la distància d , en l'AFM dinàmic en condicions ambientals es mostra a la figura 4.1b com s'ha descrit a l'escenari amb una sola *asperity* amb formació del pont capil·lar del capítol 3 i condueix a uns bons resultat entre la teoria i els experiments en AM-AFM. Els valors utilitzats són molt semblants als utilitzats en l'estudi teòric anterior excepte la constant de la molla, la seva freqüència natural i la magnitud de la força d'adhesió F_{AD} , aquí tenim $k = 2$ N/m, $f = f_0 \approx 70$ kHz i $F_{AD} \approx 1,5$ nN (vegeu figura 4.1b).

Noteu també que a la figura 4.1b d_{on} i d_{off} es refereixen específicament a la distància de formació i ruptura del pont capil·lar on es produeix la dissipació en la retracció. Amb aquests valors s'han realitzat les simulacions per obtenir l'amplitud A i la mitjana de la deflexió $\langle z \rangle$ respecte la distància, representades en les 2 files superiors de la figura 4.10. Les corbes estan dibuixades per a quatre valors diferents d'amplitud A_0 lliure. Aquesta gamma de valors de A_0 permet inspeccionar quatre règims de força diferents en termes del valor mínim o crític de l'amplitud lliure A_C requerida per assolir el règim repulsiu RR [58, 122].

Per $A_0 < 1/8A_C$ (figura 4.10a), estem en zona de no contacte pur, es a dir, ni tenim contacte mecànic amb el *sample* ni pertorbació o contacte perpetu amb l'aigua. Les regions de contacte perpetu amb l'aigua ($CT_w = 1$) s'han acolorit en blau a la figura 4.10. El règim de força és sempre atractiu com es suggereix per la corba $\langle z \rangle$ respectiva (figura 4.10b).

Augmentant $A_0 \approx 1/2A_C$ ens situem en una regió de contacte intermitent amb l'aigua on es preveu l'excitació de subharmònics (figura 4.10c). Aquesta regió ha estat acolorit en taronja.

Augmentant encara més $A_0 \approx A_C$ aconseguim una transició cap al RR (figura 4.10e). Tingueu en compte la deflexió mitjana $\langle z \rangle$ corresponent (figura 4.10f) i la regió amb els dos valors l'amplitud possibles. Els models que es desenvolupen en el capítol 3, només es expliquen l'excitació subharmònics a la regió de l'AR, on es produeix el contacte intermitent amb l'aigua (de color taronja). La magnitud dels subharmònics també es preveu que disminueixi amb l'augment de A/A_0 al AR [122]. Mentre que els règims poden ser predits pels canvis de fase, aquí es centren només en $\langle z \rangle$, que en oposició del desplaçament de fase, directament estableix el règim de la força pel seu signe, fins i tot quan $A/A_0 \ll 1$ [123].

Finalment, l'augment de $A_0 \approx 2A_C$ dona com a resultat una regió amb prevalença general del RR. Aquí no hi han subharmònics previstos pel model capil·lar. No obstant això, trobem que per $A/A_0 \ll 1$ i $CT_w = 1$, el model en les referències 56 i 58 preveu que els forces conservatives (repulsives) podria induir subharmònics. Això s'indica a la figura 4.10g a la regió de color taronja que indica que els subharmònics i $CT_w = 1$ poden conviure. Tingueu en compte que $\langle z \rangle$ és clarament negativa (figura 4.10h). El comportament de A , $\langle z \rangle$ i A_C és clarament reproduïda en les corbes experimentals (figures 4.10i-p) obtingudes en un *sample* de mica amb un *cantilever* AC240TS d'Olympus. Noteu que donat que $A_C \approx 20$ nm, el radi R del *tip* s'estima en $R \approx 7$ nm [26]. $R = 7$ nm també s'ha utilitzat en les simulacions a la figura 4.10 on també s'obté $A_C \approx 20$ nm. A les figures 4.10i-p, s'han seleccionat tres valors de A per determinar si es produeix excitació subharmònics en els experiments, com es va preveu en les regions de subharmònics en les figures 4.10a-h (regions de color taronja). Aquests tres valors són referenciats com a 1, 2 i 3 amb els cercles, on $A \approx 0,2-0,6$ nm, $A \approx 0,8-3$ nm i $A \approx 5-7$ nm respectivament i són característics de les tres regions diferents en termes d'excitació subharmònics (figures 4.10a, c, e i g).

Aquests valors d' A són els que es fa referència a les figures 4.11 i 4.12. A la figura 4.10a d_{min} fa referència a la distància mínima d'aproximació en un cicle d'oscil·lació. Les nostres simulacions mostren que en el màxim local en A s'observa quan $CT_w = 1$ i $d_{min} \approx a_0$.

A més com es mostra a la mateixa figura, les dues branques d'amplitud quan l'aigua és present poden estar molt poc separades, aproximadament $\Delta z_c \approx 1$ nm (o fins i tot 2-3 nm [124]). La conseqüència d'això és que quan l'aigua és present, mai es produeix el contacte mecànic intermitent en la branca d'AR. Això és consistent amb resultats anteriors i implica que en les altes RH les propietats mecàniques només es poden provar en el RR [43, 124].

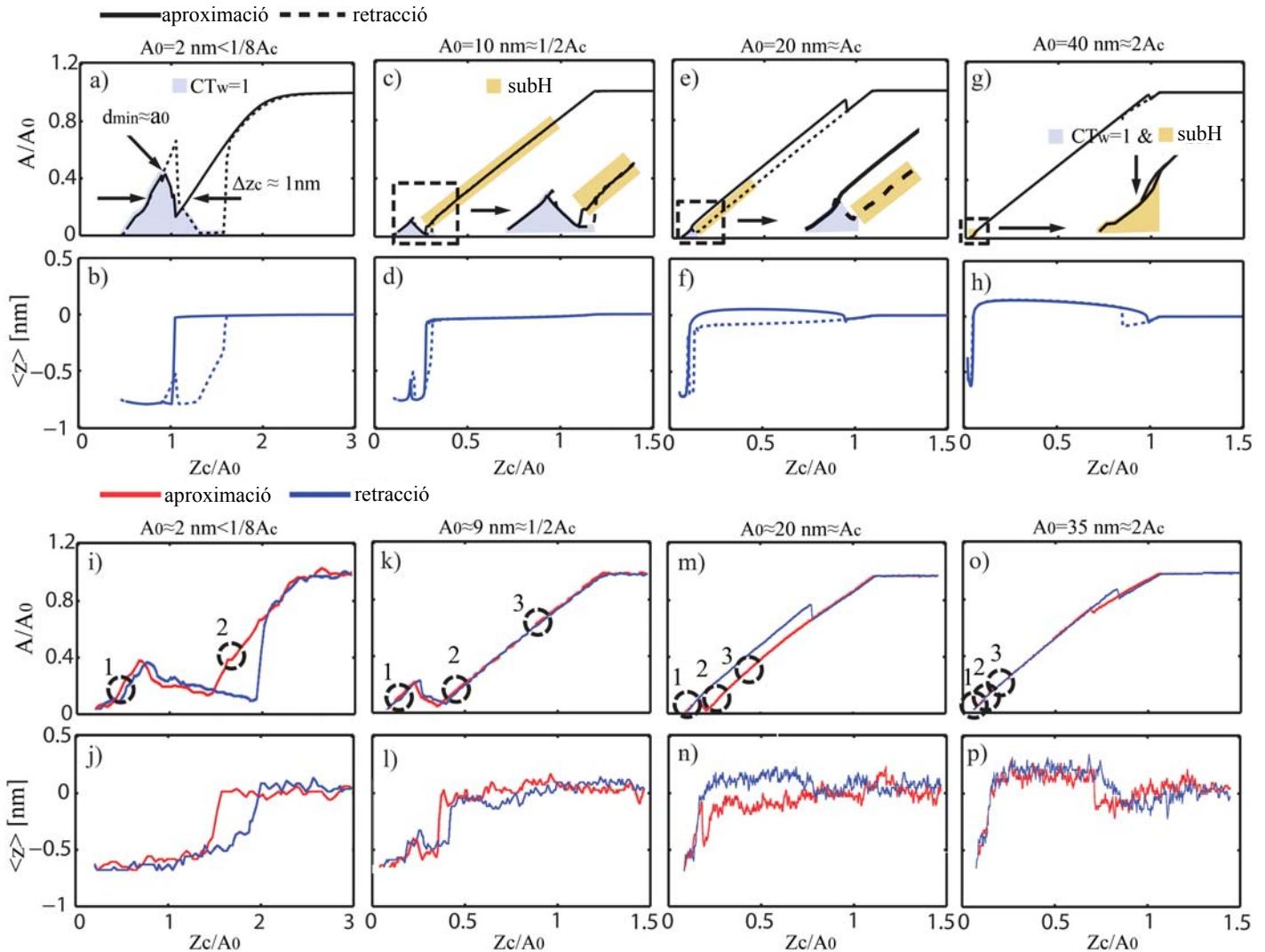


Figura 4.10. Corbes d'Amplitud respecte la Distància (AD) simulades i experimentals. a-h) Simulació i i-p) resultats experimentals de l'amplitud (A/A_0) i la mitjana de la deflexió $\langle z \rangle$ en presència de capes d'aigua. Es mostra el comportament a diversos valors d'amplitud lliure A_0 . Les simulacions preveuen el contacte amb l'aigua perpetu $CT_w = 1$ (color blau) en les amplituds d'oscil·lació més petites, aproximadament per $A < 1$ nm. A majors amplituds es preveu l'excitació de subharmònics deguts a interaccions capil·lars a valors mitjans-alts de A_0 (zona de color taronja). En i-p) el *sample* és de mica a una humitat relativa de $RH \approx 90\%$. Es van assajar tres regions diferents marcades amb els cercles del 1 al 3.

A la figura 4.11 tenim els resultats experimentals de les FFT per a les diferents amplituds. Per una humitat relativa RH d'aproximadament el 90%, per tant hi ha d'haver molta quantitat d'aigua present en les superfícies [45, 125].

En primer lloc, a la figura 4.11a per $A \approx 0,5$ nm, segons el que acabem d'explicar estem a la regió 1 de la figura 4.10. Hem d'esperar el contacte perpetu amb l'aigua, $CT_W = 1$. Com es d'esperar no s'observa experimentalment excitació de subharmònics per $A_0 < 2A_C$ (línia vermella, morada i blava) i fins i tot per $A_0 \approx 2A_C$ no hi han subharmònics (línia verda). Encara que sí s'observa excitació subharmònics en les superfícies de mica per a $A \approx 0,5$ nm i $A_0 \approx 2A_C$ per a valors més baixos d'humitat relativa, que concorda amb les previsions de la figura 4.10g.

En segon lloc, incrementant A a $A \approx 1-2$ nm obtenim la figura 4.11b que es correspon amb la regió figura 4.10. Obtenim l'excitació de subharmònics per a valors prou grans de A_0 (línia vermella, morada i blava). Si bé això concorda amb les previsions de la figura 4.10 per a $1/4A_0 < A_0 < A_C$ (línies morada i blava) i per $A_0 > 2A_C$, on preval el RR, no s'han de presentar subharmònics d'acord el model (línia verda).

Hem observat però, que sempre s'exciten els subharmònics en el RR per a valors més alts de l'amplitud de l'oscil·lació A. (línies verdes a la figura 4.11c, regió 3 de 4.10) Noteu que en les figures 4.11b i c el RR es va imposar només per una amplitud $A_0 \approx 2A_C$ (línies verdes). Això és consistent amb la teoria i els experiments [91, 116]. També cal tenir en compte que la $f_{\text{subH}} = f/6 \dots f/14$ o $f_{\text{subH}} \approx 05 - 11$ kHz d'acord amb les previsions anteriors [122].

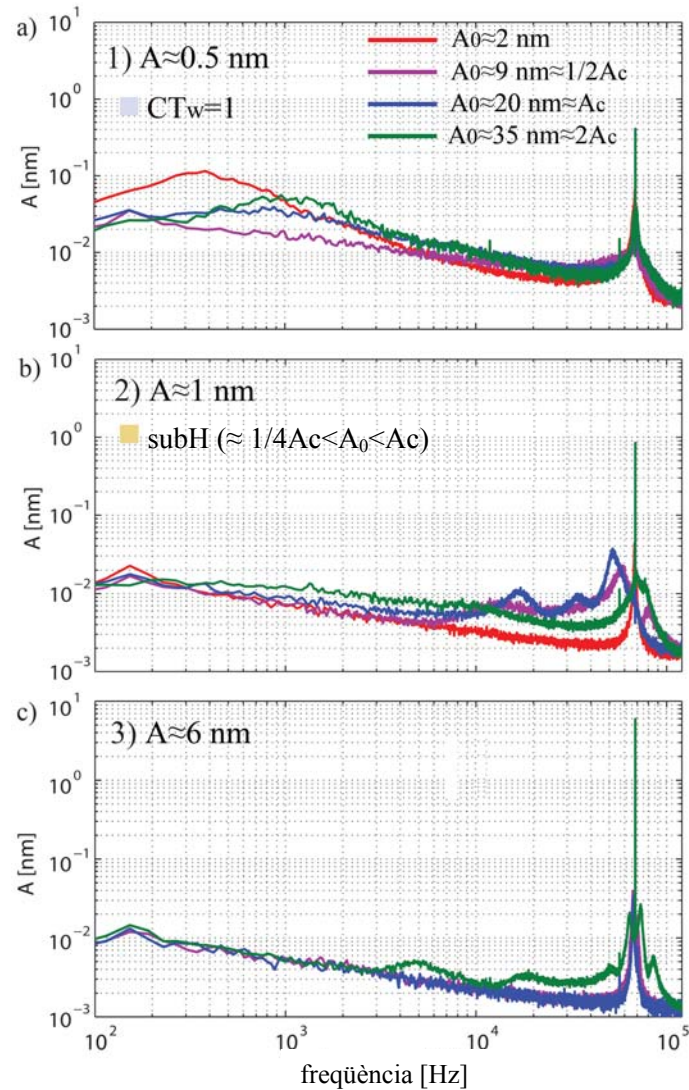


Figura 4.11. Espectres de freqüència experimentals en alta humitat relativa. Corresponen a les corbes en les figures 4.10i-p i s'han obtingut en un *sample* de mica amb $RH \approx 90\%$. Les tres regions indicades a la figura 4.10 es van provar en **a)**, **b)** i **c)** respectivament. L'excitació de subharmònics té lloc en **b)** (regió 2) com es va preveure en les figures 4.10a-h per al rang apropiat de les amplituds lliures (línies de color morat i blau). No obstant, també s'observen subharmònics en **c)** (regió 3) per a grans valors de A_0 (línies verdes).

Una comparació directa entre l'excitació de subharmònics en els dos règims, és a dir AR i RR, per a una determinada amplitud A prou alta, és a dir de l'ordre de $A \approx 6$ nm (regió 3) mostra que poden ser fàcilment obtinguts experimentalment quan $A_0 \approx A_C$. Es posa èmfasi en dir que els valors d' A han de ser prou alts ja que les interaccions capil·lars no es preveuen com les responsables d'excitar subharmònics (ja que són àmpliament inhabilitats a la regió 3 de les figures 4.10e i g) ni en el AR, ni en el RR quan A va augmentant [122].

A la figura 4.12 hem comparat l'excitació de subharmònics en els dos règims, fent ús de la facilitat amb què s'aconsegueix a cada règim en funció de la història, és a dir, si la força d'accionament s'incrementa de $A_0 < A_C$ per aconseguir $A_0 \approx A_C$, llavors estem en AR o disminuint de $A_0 > A_C$ a $A_0 \approx A_C$ el que obtenim és el RR [121, 116]. Els resultats per $A \approx 6$ nm es mostren a la figura 4.12 a molt baixa humitat relativa, aproximadament un 5% (figura 4.12a) i molt alta humitat relativa $\approx 95\%$ (figura 4.12b). En ambdós casos, no hi han subharmònics excitats en l'AR (línies verda i blava), però sí que hi són en el RR (línies de color marró i morat) i a més a més són independents de l'humitat relativa.

Com s'ha indicat abans, això suggereix que el mecanisme d'excitació de subharmònics en el RR només és característic de les propietats del *sample*. Per a poder comparar a la figura 4.12c es mostren les diferències en l'excitació subharmònics a les regions on es va predir l'excitació pels models capil·lars (regió 2 a la figura 4.10) com una funció de la RH. Mentre que en baixa humitat relativa d'aproximadament un 5% (línia vermella) no estan excitats, per $RH \approx 85\%$ (línia verda) es produeixen subharmònics de gran amplitud. Aquesta dependència amb la humitat relativa indica que el mecanisme que desencadena l'excitació de subharmònics en aquesta regió 2 o la regió de color taronja de la figura 4.10c, són les interaccions capil·lars. Tanmateix ha de ser dut a terme una anàlisi posterior per determinar si l'excitació subharmònics en aquesta regió pot ser utilitzada de manera conclouent per detectar la presència de molècules d'aigua amb alta resolució lateral, és a dir si hi han altres possibles fonts d'excitació de subharmònics.

Per això a la figura 4.12d mostrem que l'excitació de subharmònics, observant constantment la regió 2 (regions de color taronja en les figures 4.10c, amb diferents *tips*). En particular, els subharmònics es mostren (aquí l'eix horitzontal del gràfic és lineal per a permetre una fàcil comparació) per dos *cantilevers* AC240TS amb la freqüència natural lleugerament diferent, és a dir $f_0 \approx 70$ kHz (*tip* 1, línia negra) i $f_0 \approx 65$ kHz (*tip* 2, línies grises) respectivament. També cal tenir en compte com els harmònics del subharmònic fonamental s'exciten amb gran amplitud, com $f_{\text{subH}} \approx 8$ kHz llavors hi ha un harmònic de 70-8 kHz que cau prop de la ressonància natural com s'indica a la 4.12d, que ofereix les proves experimentals.

També cal dir que la tendència que s'observa a les figures 4.11 i 4.12 on l'amplitud disminueix amb la freqüència quan no hi ha subharmònics i/o harmònics és deguda al tractament de recobriment reflexant que tenen els *cantilevers* utilitzats [126].

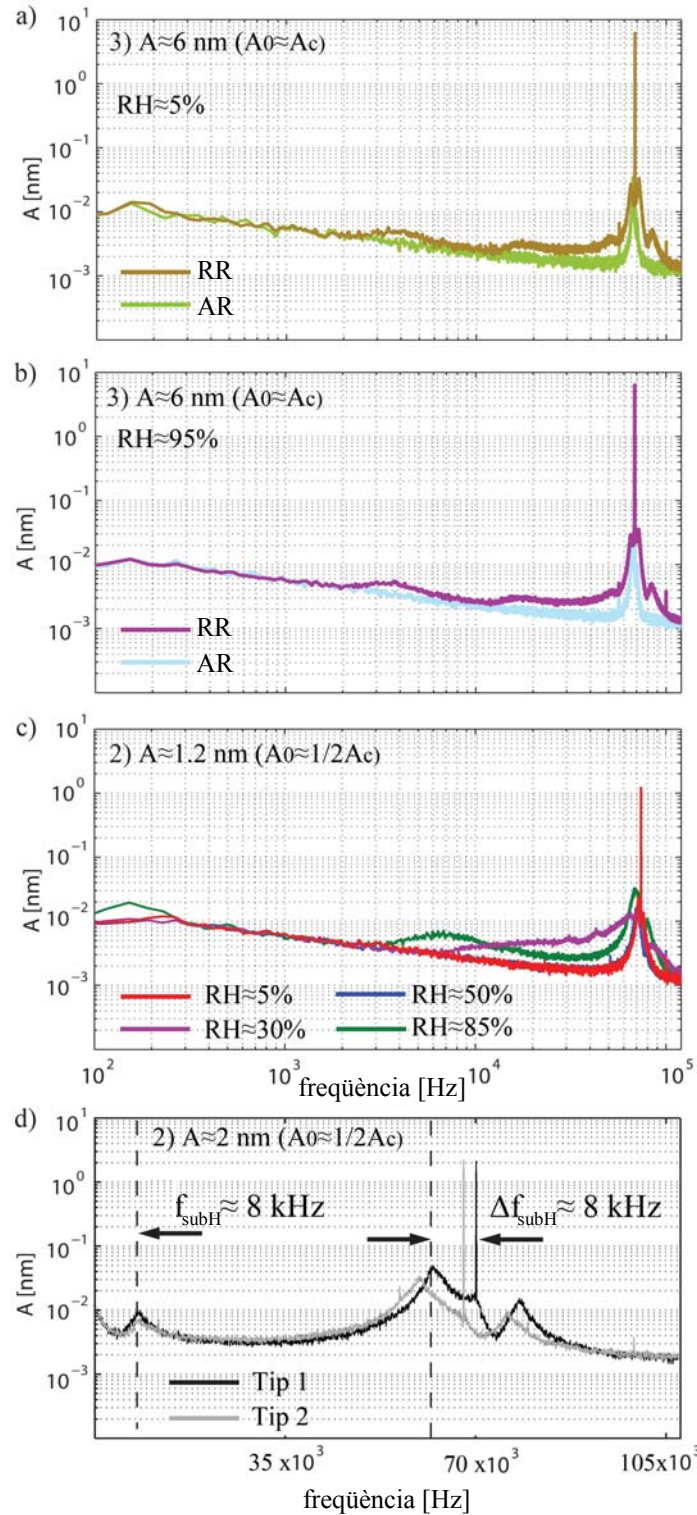


Figura 4.12. Excitació de subharmònics per a diferents règims d'interacció. En a) i b) diferents règims de força AR i RR per $RH \approx 5\%$ i 95% respectivament, a la regió 3, on no es preveu excitació de subharmònics pels models capil·lars. Els subharmònics s'observen constantment en el RR a un mecanisme relacionat amb el material i no les condicions atmosfèriques. c) Funcionament de la regió 2 en funció de RH on per humitat baixa (línies vermelles) no s'exciten en comparació amb una humitat alta (línies verdes). d) Demuestra la coherència en la regió 2 per a dos *cantilevers* diferents amb freqüència de ressonància lleugerament diferent. El *sample* és mica.

4.4.- Conclusions

La presència dels impactes amb l'aigua a escala nanomètrica s'ha demostrat que condueixen a l'excitació de subharmònics i orbitals de període múltiple. És a dir hi ha un rang de valors d'amplitud lliure, que normalment es troba per sota d'aquells per als quals s'assoleix el règim repulsiu, de manera que els subharmònics es preveuen que s'excitin. En aquest punt, el pont capil·lar es prediu que es forma i es trenca intermitentment amb freqüències inferiors a la fonamental. Així orbitals de període múltiple segueixen com una conseqüència dels impactes d'aigua on l'amplitud d'oscil·lació fonamental és modulada per la freqüència d'impacte. Aquesta freqüència d'impacte es troba típicament, d'acord als nostres resultats les simulacions i experiments, en l'interval de 1/8 a 1/13 que de la fonamental. A més a més els impactes d'aigua podrien conduir a amplituds de subharmònics en l'ordre de Å, que són en qualsevol cas prou gran com per ser detectats. Les investigacions experimentals estableixen que l'anàlisi subharmònics es pot convertir en un mètode robust per investigar la nucleació de les columnes d'aigua a la nanoescala amb la resolució tant espacial, com temporal. Això juntament amb la versatilitat proporcionada per l'AFM per operar sota una àmplia gamma de temperatures, pressions i les freqüències de treball podria obrir la porta a la recerca de condensació capil·lar sota diferents condicions ambientals.

D'altra banda, la nostra expressió analítica per al treball realitzat per la força capil·lar i d'adhesió durant els impactes i la nostra interpretació de l'estabilitat com la relació entre aquest treball i l'energia emmagatzemada en el *cantilever*, s'ha demostrat que es correlacionen amb les troballes de les simulacions. Aquesta interpretació s'ha demostrat que es manté sempre que es formi i es trenqui el pont capil·lar durant un cicle d'oscil·lació. A més a més d'un cicle límit s'ha demostrat que apareixen en les condicions de contacte continu amb les capes d'aigua per un sol període orbital i sense subharmònics excitats.

Això també és coherent amb la interpretació de les pertorbacions de l'amplitud causada pel treball realitzat per la força capil·lar durant la formació i ruptura del pont capil·lar. És a dir, quan el *tip* està en contacte continu amb l'aigua, les pertorbacions degudes a les forces capil·lars en la direcció vertical són inexistents o mínimes. També hem demostrat que la presència de subharmònics i orbitals de període múltiple podria donar lloc a errors en la mesura de les alçades aparents en AM-AFM. Finalment, s'ha demostrat que les mesures de l'alçada aparent de les capes d'aigua quan es produeix contacte mecànic són consistents amb les prediccions de les simulacions només si se li permet romandre una alçada finita a la superfície durant el contacte mecànic intermitent. Experimentalment s'ha trobat que aproximadament es mesuren els 2.4 Å d'alçada aparent.

Pel que fa als espectres obtinguts de forma experimental, hem mostrat que l'excitació de subharmònics es produeix a les freqüències predites pels models capil·lars i també dins el rang dels paràmetres de funcionament. Es troba que l'amplitud dels subharmònics és detectable i pot ser de l'ordre de Å o fraccions de Å quan s'utilitza *cantilevers* estàndard d'AFM.

S'ha trobat una segona font d'excitació de subharmònics quan es produeix el contacte mecànic amb el *sample*, aquesta és altament independent de la humitat relativa, el que demostra que no és d'origen capil·lar.

La detecció de la presència de molècules d'aigua en les superfícies en condicions ambientals amb l'AFM podria conduir a la determinació experimental de l'afinitat de la superfície amb l'aigua i amb una resolució espacial nanomètrica i amb gran versatilitat, per exemple, en sistemes biològics, on alta resolució lateral és determinant.

5. Capítol Final

5.1.- Conclusions

Els diferents resultats que hem obtingut ens han permès contribuir a la caracterització de l'AFM en els modes dinàmics i en condicions ambientals d'operació. De tot plegat hem extret un seguit de conclusions, que hem anat explicant detalladament. Tot seguit fem un resum de les més significatives:

- La primera conclusió és que el concepte de *Spatial Horizon*, desenvolupat en el segon capítol, estableix un marc per permetre la quantificació de la resolució espacial dels dos modes dinàmics principals del microscopi de força atòmica: AM-AFM i FM-AFM.

Aquest concepte ens permet fer una comparació numèrica i objectiva de les seves prestacions, cosa que fins el moment no s'havia fet. Els resultats són independents d'inconvenients experimentals i de l'experiència de l'usuari de l'instrument.

Els resultats han demostrat que el *SH* és més gran en FM-AFM que en AM-AFM. És a dir que en FM-AFM, els desplaçaments de freqüència detectables s'originen en interaccions amb els àtoms que es troben relativament més lluny del *tip*. El que explicaria que AM-AFM funcioni millor amb superfícies amb topografia canviant i heterogènia.

El nostre estudi també apunta que amb la tecnologia actual, que ens fixa uns límits de detecció, FM-AFM es capaç de detectar un sol àtom o defecte atòmic, el que explicaria que aquest mode s'hagi utilitzat per veure estructures atòmiques amb patrons periòdics. Encara que hem demostrat que la sensibilitat relativa dels dos modes és similar, o sigui, que tots dos tenen la capacitat potencial de detectar àtoms, si bé la detecció dels canvis d'amplitud estan més limitats que els de freqüència.

El concepte de *SH* també ha servit per explicar el problema de l'ampliació aberrant. És a dir, l'amplada d'un sol àtom es reconstrueix i es mostra, tant en AM-AFM com en FM-AFM, amb unes dimensions que són molt més grans que les veritables. Hem determinat que l'ampliació aberrant es produeix a causa de que la dinàmica del *cantilever* es veu afectada per les interaccions amb els àtoms que no es troben directament sota del *tip*. Aquest efecte es pot minimitzar utilitzant un *tip* de radi petit, però encara que tingues la mida d'un sol àtom, també es produiria.

- Un segon conjunt de conclusions es deriven dels estudis de les interaccions capil·lars a la nanoescala realitzats en el tercer capítol.

Que els estudis existents no expliquin el comportament experimental, especialment quan l'amplitud d'oscil·lació del *cantilever* és petita i el *tip* es troba prop de la superfície, es tracta d'un problema de la forma d'aplicar les forces d'interacció capil·lar en l'equació del moviment del sistema dinàmic i també en certa manera en la formulació d'aquestes forces, com s'ha explicat.

Hem conclòs que podem reproduir el comportament experimental elaborant un model numèric diferent per cadascun del tres diferents escenaris d'interaccions capil·lars que hem considerat, tal com hem exposat.

Apart d'haver aconseguit reproduir el comportament experimental, la principal contribució en aquest apartat ha estat la troballa d'una força fonamental que es manifesta a la nanoescala com una força independent de la distància, que s'estén a uns quants nanòmetres per sobre superfícies que han estat exposades a la humitat en condicions ambientals. Aquesta força ha estat inicialment trobada estudiant el fenomen utilitzant simulacions numèriques [124] i després verificada a partir de resultats experimentals [127].

Recordant que un dels objectius de la ciència és identificar i determinar la magnitud característica i les dependències amb la distància de les forces fonamentals de la natura [18], no és sorprenent que la comunitat científica percepi la troballa experimental, caracterització i la comprensió teòrica de les forces intermoleculars com una fita en el desenvolupament de la nanotecnologia [8, 47]. Referent a això, s'espera que el descobriment i la cartografia d'alta sensibilitat d'aquesta força tindrà implicacions en l'estudi de la funcionalitat, la reactivitat i la longevitat de la superfície.

És a dir, aquestes investigacions i la seva metodologia podria ajudar a trobar el conjunt òptim de condicions ambientals per a superfícies recentment creades que han de ser exposades a l'ambient amb l'objectiu de millorar la seva funcionalitat i la longevitat. També s'espera que el perfil de la força proposada en aquesta tesi tindrà implicacions en la manifestació dels fenòmens que no poden preveure directament els perfils de força que s'assemblen més al perfil Lenard-Jones estàndard. L'aparició d'una força independent de la distància que abasta diversos nanòmetres per sobre de la superfície pot afectar l'absorció de les partícules i microestructures a les superfícies degut a que es produeixen variacions en la força neta d'adhesió i el rang per al qual les forces intermoleculars afecten una interfase [18].

L'aplicació podria incloure la funcionalització de superfícies, per exemple en aplicacions d'auto-neteja de superfícies [128], la funcionalitat de monocapes autoemsemblades (SAMs) [129] i en la biologia, en particular, la deshidratació cel·lular i la interacció amb la superfície de cèl·lules [18, 80].

A causa de la reproductibilitat del nostre estudi en una varietat gran de mostres i la clara correspondència entre les previsions teòriques i les experimentals, arribem a la conclusió que la nostra aportació és fonamental per entendre les dependències de la força amb la distància en condicions ambientals.

- El tercer grup de conclusions les extraiem del quart capítol on hem recercat una eina per poder detectar capes d'aigua absorbides a la superfície.

Degut al impacte del *tip* amb les capes d'aigua i utilitzant simulació numèrica vam descobrir que s'excitaven components de freqüència subharmòniques de la freqüència fonamental al *cantilever*. Un cop verificat que aquests subharmònics també s'obtenien de forma experimental, vam concloure que poden ser utilitzats per detectar la presència d'aigua a la superfície.

Pel que fa a la mesura de l'alçada aparent de la capa d'aigua, no hem aconseguit mesurar-la utilitzant l'amplitud de subharmònic. En principi el subharmònic només ens serveix per detectar la presència de la capa. El que sí hem observat que la presència de subharmònics provoca errors en la mesura de les alçades aparents en AM-AFM, segurament deguda a modulació de la component de freqüència fonamental amb la del subharmònic.

Tenint en compte que ha sigut el primer estudi en reportar l'excitació de subharmònics i les seves causes, amb una visió més àmplia, podem dir que la contribució de la tesi en aquest àmbit, és el desenvolupament d'una nova branca de l'AM-AFM que estudia l'excitació subharmònics causada per les interaccions capil·lars [44, 124, 130, 131], però no limitada exclusivament a elles i possiblement aplicable a interaccions resultants d'afinitat química o propietats mecàniques [130].

El primer punt pot permetre la detecció d'aigua en l'escala nanomètrica en sistemes complexos i heterogenis, on es va més enllà de mesurar només la topografia o per exemple en els estudis d'alta resolució que impliquen superfícies atòmicament planes com ara mica [47].

El segon punt podria proporcionar un nou canal per implementar sistema de realimentació d'alt rendiment per aconseguir la detecció d'una determinada química o propietat mecànica a la nanoescala. És important destacar que l'excitació de subharmònics deguda a efectes mecànics pot ser desacoblada de la excitació química [130]. La detecció d'aigua en mostres heterogènies podria tenir implicacions en sistemes biològics [58, 80], en particular en sistemes en els que s'han trobat zones que no permeten l'adhesió, que s'han reportat com zones hidrofòbiques - hidròfiliques de pocs nm² de superfície, aquí pot ser el mecanisme clau per entendre el seu comportament.

L'anàlisi subharmònics es pot convertir en un mètode robust per investigar la nucleació de les columnes d'aigua a la nanoescala amb la resolució tant espacial, com temporal. Això juntament amb la versatilitat proporcionada per l'AFM per operar sota una àmplia gamma de condicions ambientals aquest treball podria obrir la porta a la recerca de condensació capil·lar.

5.2.- Publicacions derivades de la tesi

Els resultats de les contribucions derivades de la tesi han generat les següents publicacions:

1. Font, J.; Santos, S.; Barcons, V.; Thomson, N.H.; Verdaguer, A.; Chiesa, M. *Spatial horizons in amplitude and frequency modulation atomic force microscopy*. *Nanoscale*, 7, 4, 2463-2469. doi: 10.1039/c2nr12012g. 2012.

Vam discretitzar la superfície per elaborar un model numèric de forces a nivell atòmic regular, per poder fer la comparativa entre els modes dinàmics AM-AFM i FM-AFM en quan a la seva sensibilitat i la capacitat de detectar defectes de dimensions atòmiques, tal com es desenvolupa al capítol 2.

2. Barcons, V.; Verdaguer, A.; Font, J.; Chiesa, M.; Santos, S. *Nanoscale capillary interactions in dynamic atomic force microscopy*. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (14), pp 7757–7766. doi: 10.1021/jp2107395. 2012.

Els models numèrics amb capes d'aigua absorbides de la literatura, no explicaven alguns resultats experimentals, especialment per baixes amplituds d'oscil·lació, quan el *tip* està molt pròxim a la superfície. Aquí es publiquen els perfils de força *tip-sample* respecte a la distància que modelen les interaccions capil·lars que vam descobrir que explicaven els resultats experimentals.

També per primera vegada es posa de manifest l'existència d'un perfil de força neta independent de la distància que explica alguns dels resultats obtinguts en superfícies exposades a un cert grau d'humitat en condicions ambientals. Tot plegat es desenvolupa en el capítol 3.

3. Santos, S.; Barcons, V.; Verdaguer, A.; Chiesa, M. *Subharmonic excitation in amplitude modulation atomic force microscopy in the presence of adsorbed water layers*. *Journal of Applied Physics*, 110, 114902. doi: 10.1063/1.3663437. 2011.

Es la base del descobriment de l'excitació de subharmònics que es desenvolupa en el capítol 4. Aquí es van implementar els primers models numèrics del sistema massa-molla amb les interaccions amb les capes d'aigua adsorbides per les superfícies. Els perfils de les corbes d'amplitud respecte la distància obtingudes numèricament van resultar molt semblants a les obtingudes experimentalment. Gràcies al registre de la força que tenim en la simulació, a l'instrument no és possible d'obtenir-lo, vam descobrir els subharmònics i l'origen de la seva excitació.

4. Chiesa, M.; Gadelrab, K.; Stefancich, M.; Armstrong, P.; Li, G.; Souier, T.; Thomson, N.H.; Barcons, V.; Font, J.; Verdaguer, A.; Phillips, M.A.; Santos, S. *Investigation of nanoscale interactions by means of subharmonic excitation*. Journal of Physical Chemistry Letters, 3, 2125-2129. doi: 10.1021/jz300576p. 2012.

Es la publicació dels resultats experimentals que confirma l'excitació dels subharmònics descoberts utilitzant simulacions numèriques de la publicació anterior, que és la base del capítol 4 de la tesi.

Algunes de les conclusions extretes de les diferents contribucions fetes a la tesi els hem contrastat experimentalment en aquests altres estudis més relacionats amb la transferència d'energia:

5. Chiesa, M.; Gadelrab, K.; Verdaguer, A.; Segura, J.J.; Barcons, V.; Thomson, N.H.; Phillips, M.A.; Stefancich, M.; Santos, S. *Energy dissipation in the presence of sub-harmonic excitation in dynamic atomic force microscopy*. Europhysics Letters, 99, 56002. doi: 10.1209/0295-5075/99/56002. 2012.

Un cop descoberta l'excitació de subharmònics i la seva contrastació experimental, aquest estudi tracta dels aspectes energètics i concretament de com és la dissipació energètica quan hi han presents aquestes components de freqüències subharmòniques.

6. Santos, S.; Gadelrab, K.; Barcons, V.; Font, J.; Stefancich, M.; Chiesa, M. *The additive effect of harmonics on conservative and dissipative interactions*. Journal of Applied Physics, 112, 12, 124901. doi: 10.1063/1.4769434. 2012.

L'anterior estudi, ens porta al tractament teòric dels efectes de dissipació energètica de les components de freqüències harmòniques i la seva contrastació experimental, així com la reconstrucció del perfil de força a partir d'aquestes.

5.3.- Línies de treball futures

Es podria dir que els principals avantatges dels mètodes dinàmics avançats de l'AFM [35, 132] es posen de manifest quan la capacitat de proporcionar informació del modes bàsics falla, és a dir que proporcionen informació espectroscòpica per a mostres molt heterogènies amb la capacitat de diferenciar nanoestructures morfològicament similars i interaccions a la nanoescala. Aquest punt es refereix al potencial de l'instrument per proporcionar múltiples canals d'alta sensibilitat de contrast que estan fortament desconnectats de la morfologia i possiblement relacionats amb la composició química i estructural, en particular a la biologia pot conduir a una revolució en la manera en què es sondegen i s'investiguen les bio-interaccions. És a dir, que si cal diferenciar entre les múltiples biomolècules presents en el sistema en estudi, l'ús de la topografia per si sola pot no ser suficient amb un AFM.

A més a més, les vies químiques i mecàniques poden proporcionar més informació sobre les propietats que condueixen a una funcionalitat específica. Desafiaments com aquests han donat lloc a la hibridació de mètodes, de vegades per comprometre la resolució com per exemple en la microscòpia simultània AFM i fluorescència [140]. Per tant, els avenços en les capacitats espectroscòpiques en el medi estan destinades a tenir lloc en un futur pròxim i que de fet serà fruit dels grans esforços de la comunitat en els últims anys en l'excitació modes superiors [141 - 143] i en l'excitació en modes de torsió [144 - 146] i en general la combinació d'aquests, on es busca en última instància la detecció de més alta d'harmònics [23, 25, 35] per obtenir un major rendiment i sensibilitat. Referent a això, els efectes dels subharmònics publicats en aquest treball podria proporcionar un mètode alternatiu per a alta sensibilitat i rendiment. Un possible camí a seguir es descriu a continuació.

Cal assenyalar que part d'aquesta tesi s'ha basat en l'establiment dels principis fonamentals de l'excitació de subharmònics i la detecció i la possible relació entre l'excitació de subharmònics i les propietats que els indueixen directament, és a dir, les interaccions capil·lars, afinitat química o d'un determinat conjunt de propietats mecàniques. La comprensió de la interacció ha de conduir a una alta sensibilitat en la detecció de subharmònics i indirectament a l'exploració d'aquests fenòmens a nanoescala. No obstant, el pic del subharmònic podria en principi ser utilitzat per aplicacions d'alt rendiment. Això simplement requereix de la monitorització de les freqüències subharmòniques específiques mentre s'escanegen les imatges. Possiblement es podria proporcionar forces d'excitació a aquestes freqüències i en la proporció adequada de la freqüència fonamental per tal de millorar l'ocurrència i visibilitat dels fenòmens.

Centrant-nos en les interaccions capil·lars, aquesta tècnica podria proporcionar una alta sensibilitat i una variació d'alt rendiment dinàmic en AFM per investigar la presència d'aigua en sistemes heterogenis on la morfologia complexa podria impedir l'assoliment de l'alta resolució que habitualment s'obté per a superfícies atòmicament planes.

En quan a la imatge i sondeig en la matèria tova amb l'AFM, l'excitació multifreqüència podria ser molt important. La relació entre les interaccions tip-sample fortes i la pertorbació o excitació d'harmònics d'ordre superior. En particular, el grup de García [24] ha demostrat recentment que les amplituds lliures de 2 nm o inferiors podrien ser necessàries per a la imatge matèria tova en ambient líquid. Això els va portar a èxit en modelar un cantilever amb un sol grau de llibertat. Una manera d'evitar aquest problema podria exigir dels avenços en la sensibilitat de detecció d'amplitud. Amb l'excitació del segon mode amb amplituds de picometres tot just reduiria les forces pic i la deformació del sample, mentre que encara podria proporcionar la informació addicional requerida dels modes superiors. D'altra banda, és evident que fins i tot en el cas que els obstacles i les limitacions imposades per l'elecció d'amplituds i freqüències i les propietats de les mostres es superaran en l'enfocament multi-freqüència.

El mode fonamental continuarà probablement exercint un important paper en l'AFM. Hi ha diverses raons per això:

En primer lloc, és important tenir en compte els esforços que s'han posat en el calibratge correcte dels paràmetres importants com la constant de la molla, el factor de qualitat, la freqüència de ressonància i la tensió de la conversió a metres i el paper que tenen en el correcte calibratge dels modes superiors [35, 147].

En segon lloc, els mètodes d'energia, força [148, 149] i altres variables rellevants, com ara la derivada de l'energia [150] i la diferència de fase [151, 152] en la reconstrucció i el sondeig han demostrat ser significativament robusts i és probable que s'utilitzin per confirmar els resultats adquirits per una altres variables menys sensibles i robustes amb un major rendiment i velocitat.

En tercer lloc, l'evolució dels mètodes de freqüència única és probable que es dirigiran a accelerar el desenvolupament dels modes més sofisticats. Per exemple, es va trigar més de 10 anys per relacionar la funció de transferència del mode únic amb l'atenuació de l'amplitud amb les interaccions conservatives i dissipatives [123]. No obstant això, els mètodes similars s'estan incorporant i utilitzant per entendre i donar suport [30, 35, 153] a l'avanç de modes més sofisticats.

També val la pena assenyalar que l'alta sensibilitat i quantificació simultània de les interaccions a la nanoescala, en l'actualitat s'utilitzen en sistemes molt heterogenis i possiblement tous, a més està d'alguna manera juntament amb el treball presentat en aquesta tesi relacionat amb les comparacions quantitatives en la resolució de AM-FM (capítol 1). En particular, s'ha assumit d'alguna manera [29] que la veritable resolució atòmica podria implicar la detecció d'un sol defecte. No obstant això, el concepte d'horitzó espacial es podria emprar per confirmar o no la relació entre la veritable resolució atòmica, definida com la detecció d'un sol defecte en una mostra atòmicament plana i periòdica, i la detecció dels àtoms en sistemes en els quals es no hi ha simetria. És a dir, és probable que l'horitzó espacial requerit per detectar àtoms o defectes en la manca d'interaccions espacials d'una superfície molt simètrica és molt menor que el necessari per detectar l'absència o presència d'un àtom donat en una superfície altament simètrica com ara superfícies de mica o de silici. L'aplicació general d'aquest concepte, és a dir, horitzó espacial, podria per tant influir en la definició de la veritable resolució atòmica d'una manera més general i fer al·lusió als obstacles per tenir contrast atòmic sense cap simetria o amb mostres molt heterogènies toves i complexes.

Com a nota final, fer aquí una predicció és adequat: l'interès en la combinació de FM i AM i l'excitació simultània dels modes de flexió i de torsió més alts implica que és probable que altres tècniques de AFM com a sonda Kelvin, d'escaneig de polarització, AFM de conducció, AFM tèrmic, AFM magnètic i la resta de tècniques s'incorporaran gradualment en un nivell més sofisticat dels modes dinàmics. D'aquesta manera, l'AFM podria proporcionar una gran varietat de canals simultanis on la seva versatilitat seran explotats alhora amb tots els canals coneguts.

6.- Referències

- [1] Binnig, G.; Quate, C.; Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* 56, 9. 930-933. 1986.
- [2] Quate, C. The AFM as a tool for surface imaging. *Surface Science* 299-300, 980-995. 1994.
- [3] Garcia, R.; Perez, R. Dynamic Atomic Force Microscopy Methods. *Surface Science Reports* 47. 197-301. 2002.
- [4] Brydson, R. M.; Hammond, C.; Mowbray, D.; Gibbs, M. R. J.; Todd, I.; Grell, M.; Hamley, I. W.; Geoghegan, M.; Jones, R. A. L.; Leggett, G. J. *Nanoscale Science and Technology*. Wiley, 2005.
- [5] Dove, P.; Platt, F. Compatible real-time rates of mineral dissolution by Atomic Force Microscopy (AFM). *Chemical Geology* 127. 1996. 331-338.
- [6] Gasharova, B.; Göttlicher, J.; Becker, U. Dissolution at the surface of jarosite: an in situ AFM study. *Chemical Geology* 215, 1-4, 15. 499-516. 2005.
- [7] Ostendorf, F.; Schmitz, C.; Hirth, S.; Kühnle, A.; Kolodziej, J. J.; Reichling, M. Evidence for Potassium Carbonate Crystallites on Air-Cleaved Mica Surfaces. *Langmuir* 25, 10764-10767. 2009.
- [8] Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science* 325, 1110-1114. 2009.
- [9] Bustamante, C.; Keller, D. Scanning force microscopy in biology. *Physics today* 48, 33-38. 1995.
- [10] Hansma, H.; Hoh, J. Biomolecular Imaging with the Atomic Force Microscope. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* 23, 115-140. 1994.
- [11] Santos, S.; Thomson, N. High resolution imaging of Immunoglobulin G (IgG) antibodies and other biomolecules using amplitude modulation atomic force microscopy in air. Humana Press, 2010.
- [12] Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Meyer, G.; Ebel, R.; Abdel-Mageed, W. M.; Jaspars, M. Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy. *Nature Chemistry*, 2. 2010.
- [13] Turner, D.; Kirkham, J.; Devine, D.; Thomson, N. Second harmonic atomic force microscopy of living *Staphylococcus aureus* bacteria. *Applied Physics Letters* 94, 043901. 2009.
- [14] Alessandrini, A.; Facci, P. AFM: a versatile tool in biophysics. *Measurement Science and Technology* 16, R65-R92. 2005.
- [15] Gan, Y. Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* 64, 99-121. 2009.
- [16] Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy *Reviews of Modern Physics* 75, 949-983. 2003.

- [17] Alessandrini, A. & Facci, P. AFM: a versatile tool in biophysics. *Measurement Science and Technology* 16, R65-R92. 2005.
- [18] Israelachvili, J. *Intermolecular & Surface Forces*. 2 edn, Academic Press. 1991.
- [19] Verdaguer, A., Sacha, G. M., Bluhm, H. & Salmeron, M. The molecular structure of water at interfaces: Wetting at the nanometer scale. *Chemical Reviews* 106, 1478-1510. 2006.
- [20] Garcia, R. *Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy*. Wiley-VCH, Weinheim. 2010.
- [21] Albrecht, T. R., Grutter, P., Horne, D. & Rugar, D. Frequency modulation detection using high Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics* 69, 668-673. 1991.
- [22] Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K. & Elings, V. B. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science Letters* 290, L688-L692. 1993.
- [23] Platz, D.; Forchheimer, D.; Tholén, E. A.; Haviland, D. B. Interaction imaging with amplitude-dependence force spectroscopy. *Nature communications* 4, 1360. 2013.
- [24] Guzman, H. V.; Perrino, A. P.; Garcia, R. Peak Forces in High-Resolution Imaging of Soft Matter in Liquid. *ACS Nano* 7 (4), 3198–3204. 2013.
- [25] Raman, A.; Trigueros, S.; Cartagena, A.; Stevenson, A.; Susilo, M.; Nauman, E.; Contera, S. A. Mapping nanomechanical properties of live cells using multi-harmonic atomic force microscopy. *Nature Nanotechnology* 6 (12), 809-814. 2011.
- [26] Santos, S.; Guang, L.; Souier, T.; Gadelrab, K. R.; Chiesa, M.; Thomson, H. N. A method to provide rapid in situ determination of tip radius in dynamic atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 83, 043707, 2012.
- [27] Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K. & Yamada, H. True molecular resolution in liquid by frequency modulation atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* 86, 193108–193110. 2005.
- [28] Ohnesorge, F.; Binnig, G. True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attractive Forces. *Science*, 1993, 260, 1451-1456. 1993.
- [29] Font, J.; Santos, S.; Barcons, V.; Thomson, N.H.; Verdaguer, A.; Chiesa, M. Spatial horizons in amplitude and frequency modulation atomic force microscopy. *Nanoscale*, 7, 4, 2463-2469. 2012.
- [30] Melcher, J.; Martínez-Martín, D.; Jaafar, M.; Gómez-Herrero, J.; Raman, A. High-resolution dynamic atomic force microscopy in liquids with different feedback architectures. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 4, 153–163. 2013.
- [31] Yang, C.-W., Hwang, I.-S., Fu Chen, Y., Seng Chang, C. & Ping Tsai, D. Imaging of soft matter with tapping-mode atomic force microscopy and non-contact-mode atomic force microscopy. *Nanotechnology* 18, 084009. 2007.

- [32] Wutscher, E.; Giessibl, F. J. Atomic force microscopy at ambient and liquid conditions with stiff sensors and small amplitudes. *Review of Scientific Instruments* 82, 093703-093708. 2011.
- [33] Voitchovsky, K.; Kuna, J.J.; Antoranz Contera, S.; Tosatti, E.; Stellacci, F. Direct mapping of the solid-liquid adhesion energy with subnanometre resolution. *Nature Nanotechnology*, 5, 401-405. 2010.
- [34] Liu, Y.; Wang, D.; Nakajima, K.; Zhang, W.; Hirata, A.; Nishi, T.; Inoue, A.; Chen, M. Characterization of Nanoscale Mechanical Heterogeneity in a Metallic Glass by Dynamic Force Microscopy. *Physical Review Letters* 106 (12), 125504. 2011.
- [35] Garcia, R.; Proksch, R. Nanomechanical mapping of soft matter by bimodal force microscopy. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.03.037>. *European Polymer Journal*. 2013.
- [36] Kawai, S.; Federici Canova, F.; Glatzel, T.; Foster, A. S.; Meyer, E. Atomic-scale dissipation processes in dynamic force spectroscopy. *Physical Review B* 84, 115415-115423. 2011.
- [37] Hansma, P. K.; Cleveland, J. P.; Radmacher, M.; Walters, D. A.; Hillner, P. E.; Bezanilla, M.; Fritz, M.; Vie, D.; Hansma, H. G.; Prater, C. B.; Massie, J.; Fukunaga, L.; Gurley, J.; Elings, V. Tapping mode atomic force microscopy in liquids. *Applied Physics Letters*, 64, 1738-1740. 1994.
- [38] Payam, A. F.; Ramos, J. R.; Garcia, R. Molecular and Nanoscale Compositional Contrast of Soft Matter in Liquid: Interplay between elastic and dissipative Interactions. *ACS nano* 6 (6), 4663-4670. 2012.
- [39] Farrell, A. A.; Fukuma, T.; Uchihashi, T.; Kay, E. R.; Bottari, G.; Leigh, D. A.; Yamada, H.; Jarvis, S. P. Conservative and dissipative force imaging of switchable rotaxanes with frequency-modulation atomic force microscopy. *Physical Review B* 72 (12), 125430. 2005.
- [40] Yang, J. AFM as a high-resolution imaging tool and a molecular bond force probe. *Cell biochemistry and biophysics* 41 (3), 435-449. 2004.
- [41] Merkel, R.; Nassoy, P.; Leung, A.; Ritchie, K.; Evans, E. Energy landscapes of receptor-ligand bonds explored with dynamic force spectroscopy. *Nature* 397 (6714), 50-53. 1999.
- [42] Martinez-Martin, D.; Herruzo, E. T.; Dietz, C.; Gomez-Herrero, J.; Garcia, R. Noninvasive Protein Structural Flexibility Mapping by Bimodal Dynamic Force Microscopy. *Physical Review Letters* 106 (19), 198101. 2011.
- [43] Santos, S.; Verdager, A.; Souier, T.; Thomson, N.H.; Chiesa, M. Measuring the true height of water films on surfaces. *Nanotechnology*, 22, 465705-465713. 2011.
- [44] Santos, S.; Barcons, V.; Verdager, A.; Chiesa, M. Subharmonic excitation in amplitude modulation atomic force microscopy in the presence of adsorbed water layers. *Journal of applied physics* 110 - 11, 114902-114911. 2011.

- [45] T. E. Balmer, H. K. Christenson, N. D. Spencer, M. Heuberger. The Effect of Surface Ions on Water Adsorption to Mica. *Langmuir*, 24, 1566, 2008.
- [46] Bhushan, B.; Israelachvili, J. N.; Landman, U. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale. *Nature*, 374, 607, 1995.
- [47] Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K. & Yamada, H. True molecular resolution in liquid by frequency modulation atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* 86, 193108–193110. 2005.
- [48] A. Verdager, S. Santos, G. Sauthier, J. J. Segura, M. Chiesa, J. Fraxedas. Water-mediated height artifacts in dynamic atomic force microscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (46), 16080-16087. 2012.
- [49] E. Pensini, C. M. Yip, D. M. O'Carroll, B. E. Sleep. Effect of Water Chemistry and Aging on Iron—Mica Interaction Forces: Implications for Iron Particle Transport. *Langmuir* 28 (28), 10453–10463. 2012.
- [50] Stifter, T.; Martin, O.; Bhushan. B. Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy", *Physical Review B*, 62, 13667. 2000.
- [51] Zitzler, L.; Herminghaus, S.; Mugele, F. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy. *Physical Review B*, 66, 155436-155438. 2002.
- [52] Szoszkiewicz, R.; Riedo, E. Nucleation Time of Nanoscale Water Bridges. *Physical Review Letters* 95, 135502-135504. 2005.
- [53] Sahagun, E.; Garcia-Mochales, P.; Sacha, G. M.; Saenz, J. J. Energy Dissipation due to Capillary Interactions: Hydrophobicity Maps in Force Microscopy. *Physical Review Letters* 98, 176106. 2007.
- [54] Butt, H.-J.; Kappl, M. Normal capillary forces. *Advances in Colloid and Interface Science* 146, 48. 2009.
- [55] Köber, M.; Sahagún, E.; García-Mochales, P.; Briones, F.; Luna, M.; Sáenz, J. J. Nanogeometry matters: Unexpected Decrease of the Capillary Adhesion Forces with Increasing Relative Humidity. *Small* 6, 2725. 2010.
- [56] Tittmann, B. R.; Clark, V. A.; Richardson, J. M.; Spencer, T. W. Possible Mechanism for Seismic Attenuation in Rocks Containing Small Amounts of Volatiles. *J. Geophysical. Research*, 85, 5199–5208. 1980.
- [57] Choe, H.; Hong, M.-H.; Seo, Y.; Lee, K.; Kim, G.; Cho, Y.; Ihm, J.; Jhe W. Formation, Manipulation, and Elasticity Measurement of a Nanometric Column of Water Molecules. *Physical Review Letters* 95, 187801. 2005.
- [58] Santos, S.; Stefancich, M.; Hernandez, H.; Chiesa, M.; Thomson, N.H. Hydrophilicity of a single DNA molecule *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 2807-2818. 2012

- [59] García, R.; San Paulo, A. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. *Physical Review B*, 60, 4961-4967. 1999.
- [60] Stark R. W. Bistability, higher harmonics, and chaos in AFM. *Materials Today*, 13, 24-32. 2010.
- [61] Chen, X.; Davies, M. C.; Roberts, C. J.; Tendler, S. J. B.; Williams, P. M.; Burnham, N. A. Phase contrast and attraction–repulsion transition in tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science*, 460, 292. 2000.
- [62] Hashemi, N.; Dankowicz, H.; Paul, M. R. The nonlinear dynamics of tapping mode atomic force microscopy with capillary force interaction. *Journal of Applied Physics* 103, 093512-093518. 2008.
- [63] Korayem, M. H.; Eghbal, M. M.; Ebrahimi, N. Exploring the tip-sample interaction regimes in the presence of hysteretic forces in the tapping mode atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 110, 024512, 2011.
- [64] Cicero, G.; Grossman, J. C.; Catellani, A.; Galli, G. J. Water Confined in Nanotubes and between Graphene Sheets: A First Principle Study. *American Chemical Society*, 127, 6830, 2005.
- [65] M. Luna, J. Colchero, A. Gil, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro. Study of tip–sample interaction in scanning force microscopy. *Applied Surface Science*, 157, 285, 2000.
- [66] H. K. Christenson, J. N. Israelachvili, *J. Colloid Interface Science*. 117, 576, 1987.
- [67] Cardellach, M.; Verdaguer, A.; J., S.; Fraxedas, J. Two-dimensional wetting: The role of atomic steps on the nucleation of thin water films on BaF₂(111) at ambient conditions. *Journal of Chemical Physics*, 132, 234708, 2010.
- [68] Christenson, H. K. Adhesion and surface energy of mica in air and water. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 12034, 1993.
- [69] Madou, M. *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. CRC Press. 2002.
- [70] Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong; Mirkin, A. C. Dip-Pen. *Nanolithography Science* 283, 661-663. 1999.
- [71] Garcia, R.; Calleja, M. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation. *Applied Physics Letters* 72, 2295-2297. 1998.
- [72] Schwartz, D. K. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. *Annual Review Physical Chemistry* 52, 107-137. 2001.
- [73] Voet, D.; Voet, J. *Biochemistry*. Second edn, John Wiley and Sons. 1995.
- [74] Parkin, I. P.; Palgrave, R. G., Self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1689-1695. 2005.

- [75] Kemmitta, T.; Al-Salima, N. I.; Waterland, M.; Kennedy, V. J.; Markwitz, A., Photocatalytic titania coatings. *Current Applied Physics*, 4, 189-192. 2004.
- [76] Barthlott, W.; Neinhuis, C., Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202, 1-8. 1997.
- [77] Wong, W.-Y.; Wang, X.-Z.; He, Z.; Djuricic, A. B.; Yip, C.-T.; Cheung, K.-Y.; Wang, H.; Mak, C. S. K.; Chan, W.-K. Metallated conjugated polymers as a new avenue towards high-efficiency polymer solar cells. *Nature Materials*, 6, 521 - 527. 2007.
- [78] Dobson, C. M. Protein folding and misfolding. *Nature* 426, 884-890. 2003.
- [79] Hammer, M. U., Anderson, T. H., Chaimovich, A., Shell, M. S. & Israelachvili, J. The search for the hydrophobic force law. *Faraday Discussions* 146, 299-308. 2010.
- [80] Cheung, M. S.; García, A. E.; Onuchic, J. N. Protein folding mediated by solvation: water expulsion and formation of the hydrophobic core occur after the structural collapse. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 22, 685-690. 2002.
- [81] Hodge, R. *The Molecules of Life: DNA, RNA and Proteins*. Infobase Publishing. 2009.
- [82] Doster, W.; Busch, S.; Appavou, M.A.; Wuttke, J.; Scheer, H. The dynamical transition of protein hydration water. *Physical Review Letters*. 104:098101. 2010.
- [83] Bocquet, L.; Charlaix, E.; Ciliberto, S.; Crassous, J. Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature* 396, 735-737. 1998.
- [84] Hu, J.; Xiao, X.D.; Salmeron, M. Scanning polarization force microscopy: A technique for imaging liquids and weakly adsorbed layers. *Applied Physics Letters*. 67, 476. 1995.
- [85] Bhushan, B.; Qi, J. Phase contrast imaging of nanocomposites and molecularly-thick lubricant films in magnetic media. *Nanotechnology* 14, 886-895. 2003.
- [86] Garcia, R.; Herruzo, E. T. The Emergence of Multifrequency force Microscopy. *Nature Nanotechnology* 7, 217-226. 2012.
- [87] Martínez, N.F.; Kamiński, W.; Gómez, C.J.; Albonetti, C.; Biscarini, F.; Pérez, R.; García, R. Molecular energy-dissipating processes in oligothiophene monolayers determined by phase-imaging force microscopy. *Nanotechnology* 20, 434021. 2009.
- [88] Kodera, N.; Yamamoto, D.; Ishikawa, R.; Ando, T. Video imaging of walking myosin V by high-speed atomic force microscopy. *Nature* 468, 72-76. 2010.
- [89] Sugimoto, Y.; Jelinek, P.; Pou, P.; Abe, M.; Pérez, R.; Morita, S.; Custance, O. Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature* 446, 64-67. 2007.
- [90] Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. Bond-Order Discrimination by Atomic Force Microscopy. *Science* 337 (6100), 1326-1329. 2012.

- [91] San Paulo, A.; Garcia, R. Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy. *Physical Review B*, 66, 0414061-0414064. 2002.
- [92] San Paulo, A.; Garcia, R. High-Resolution Imaging of Antibodies by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy: Attractive and Repulsive Tip-Sample Interaction Regimes. *Biophysical Journal*, 78, 1599–1605. 2000.
- [93] Garcia, R.; San Paulo, A. Amplitude curves and operating regimes in dynamic atomic force microscopy. *Ultramicroscopy*, 82, 79-83. 2000.
- [94] Klinov, D.; Magonov, S. True molecular resolution in tapping-mode atomic force microscopy with high resolution probes. *Applied Physics Letters*, 84, 2697 -2699. 2004.
- [95] Matlab R2008a and SimulinkT. M., Inc., Natick, Massachusetts, US.
- [96] Santos, S.; Barcons, V.; Verdaguer, A.; Font, J.; Thomson, N.; Chiesa, M. How localised are energy dissipation processes in nanoscale interactions? *Nanotechnology* 22, 345401-345407. 2011.
- [97] Rodriguez, T.R.; Garcia, R. Tip motion in amplitude modulation (tapping-mode) atomic-force microscopy: Comparison between continuous and point-mass models. *Applied Physics Letters*, 80, 1646-1648. 2002.
- [98] Gauthier, M., Pérez, R., Arai, T., Tomitori, M. & Tsukada, M. Interplay between Nonlinearity, Scan Speed, Damping, and Electronics in Frequency Modulation Atomic-Force Microscopy. *Physical Review Letters* 89, 146104. 2002.
- [99] Derjaguin, B.V.; Muller, V.; Toporov, Y. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53, 314-326. 1975.
- [100] Hamaker, H.C.; The London van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* 1937, 4, 1058-1072.
- [101] Santos, S. Gadelrab, K. R. Souier, M. Stefancich, T. Chiesa, M. Disentangling the origins of energy dissipation processes in the nanoscale. *Nanoscale*, 4, 792. 2012.
- [102] Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [103] Asay, D. B.; Kim, S. H. Effects of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient. *Journal of Chemical Physics*, 124, 174712. 2006.
- [104] Yaminsky, V. V. The hydrophobic force: the constant volume capillary approximation. *Colloids and Surfaces A* 159, 181–195. 1999.
- [105] Fischer-Cripps, A. C. *Introduction to contact mechanics*, Second ed., Springer, 2007.
- [106] Stark, R.; Schitter, G.; Stemmer. A. Tuning the interaction forces in tapping mode atomic force microscopy. *Physical Review B*, 68, 0854011. 2003.

- [107] Willett, C. D.; Adams, M. J.; Johnson, S. A.; Seville, J. P. K. Capillary Bridges between Two Spherical Bodies. *Langmuir*, 16, 9396. 2000.
- [108] Fischer-Cripps, A. C. *Nanoindentation*, Second ed.; Springer, 2004.
- [109] Martinez, N.; Garcia, R. Measuring phase shifts and energy dissipation with amplitude modulation atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 17, S167. 2006.
- [110] Tamayo, J. Energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy with low quality factors. *Applied Physics Letters*, 75, 3569. 1999.
- [111] N. Taniguchi. ICPE: International Conference on Production Engineering, Tokyo, Japan, 18, 1974.
- [112] A. Verdager, M. Cardellach, J. Fraxedas. Thin water films grown at ambient conditions on BaF₂(111) studied by scanning polarization force microscopy. *Journal of Chemical Physics*. 129, 174705, 2008.
- [113] A. L. Weisenhorn, P. Maivald, H. J. Butt, P. K. Hansma. Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope. *Physical Review B*, 45, 11226 (1992).
- [114] Santos, S. *Dynamic Atomic Force Microscopy and applications in biomolecular imaging* PhD thesis, University of Leeds. 2011.
- [115] J. Tamayo, R. Garcia. Deformation, contact time and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy. *Langmuir* 12, 4430, 1996.
- [116] Santos, S.; Barcons, V.; Font, J.; Thomson, N. Bi-stability of amplitude modulation AFM in air: deterministic and stochastic outcomes for imaging biomolecular systems. *Nanotechnology*, 21, 1-10, 2010.
- [117] Santos, S.; Thomson, N. H. Energy dissipation in a dynamic nanoscale contact. *Applied Physics Letters* 98, 013101-013103. 2011.
- [118] N. Maeda, J. N. Israelachvili, M. M. Kohonen. Evaporation and instabilities of microscopic capillary bridges. *Proceedings National Academy of Science. U.S.A.* 100, 803, 2003.
- [119] U. Raviv, P. Laurat, J. Klein. Fluidity of water confined to subnanometre films. *Nature*, 413, 51, 2001.
- [120] P. Gleyzes, P. K. Kuo, A. C. Boccarda. Bi-stable behavior of a vibrating tip near a solid surface. *Applied Physics Letters*, 58, 2989, 1991.
- [121] Garcia, R; San Paulo, A. Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface. *Physical Review B*, 61, R13381, 2000.

- [122] Santos, S.; Barcons, V.; Verdaguer, A.; Chiesa, M. Sub-harmonic excitation in amplitude modulation atomic force microscopy in the presence of adsorbed water layers. *Journal of applied physics* 110 - 11, 0021-8979. 2011.
- [123] San Paulo, A.; Garcia, R. Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy. *Physical Review B*, 64, 193411, 2001.
- [124] Barcons, V.; Verdaguer, A.; Font, J.; Chiesa, M.; Santos, S. Nanoscale capillary interactions in dynamic atomic force microscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (14), 7757–7766. 2012.
- [125] Beaglehole, D.; Christenson, H. K. Vapor adsorption on mica and silicon: entropy effects, layering, and surface forces. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 3395, 1992.
- [126] P. Paolino, L. Bellon. Frequency dependence of viscous and viscoelastic dissipation in coated micro-cantilevers from noise measurement. *Nanotechnology*, 20, 405705, 2009.
- [127] Santos, S.; Gadelrab, K.; Barcons, V.; Font, J.; Stefancich, M.; Chiesa, M. The additive effect of harmonics on conservative and dissipative interactions. *Journal of Applied Physics*, 112, 12, 124901. 2012.
- [128] T. Trevethan, L. Kantorovich. Atomistic simulations of the adhesion hysteresis mechanism of atomic scale dissipation in non-contact atomic force microscopy. *Nanotechnology* 15, S34-S40. 2004.
- [129] J. Matthew, D. Lane, M. Chandross, C. D. Lorenz, M. J. Stevens, G. S. Grest. Water penetration of damaged self-assembled monolayer. *Langmuir* 24, 5734–5739. 2008.
- [130] Chiesa, M.; Gadelrab, K.; Stefancich, M.; Armstrong, P.; Li, G.; Souier, T.; Thomson, N.H.; Barcons, V.; Font, J.; Verdaguer, A.; Phillips, M.A.; Santos, S. Investigation of nanoscale interactions by means of subharmonic excitation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2125-2129. 2012.
- [131] Chiesa, M.; Gadelrab, K.; Verdaguer, A.; Segura, J.J.; Barcons, V.; Thomson, N.H.; Phillips, M.A.; Stefancich, M.; Santos, S. Energy dissipation in the presence of sub-harmonic excitation in dynamic atomic force microscopy. *Europhysics Letters*, 99, 56002. 2012.
- [132] Labuda, A.; Miyahara, Y.; Cockins, L.; Grutter, P. H. Decoupling conservative and dissipative forces in frequency modulation atomic force microscopy. *Physical Review B* 84, 125433-125443. 2011.
- [133] García, R.; Tamayo, J.; San Paulo, A. Phase contrast and surface energy hysteresis in tapping-mode scanning force microscopy. *Surface Interface Analysis* 27, 312. 1999.
- [134] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht, C. F. Quate. Forces in atomic force microscopy in air and water. *Applied Physics Letters*. 54, 2651, 1989.
- [135] F. J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56, 16010, 1997.

- [136] Cleveland, J. P., Anczykowski, B., Schmid, A. E. & Elings, V. B. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* 72, 2613-2615. 1998.
- [137] Ch. Loppacher, M. Bammmerlin, F.M. Battiston, M. Guggisberg, D. Mller, H.R. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer, H.-J. Güntherodt. Fast Digital Electronics for Application in Dynamic Force Microscopy Using High-Q Cantilevers. *Applied Physics A. Materials Science & Processing* 66, S215, 1998.
- [138] Hölscher, H., Schwarz, U. D., Wiesendanger, R. Calculation of the frequency shift in dynamic force microscopy. *Applied Surface Science* 140, 344-351. 1999.
- [139] M. Marth, D. Maier, J. Honerkamp, R. Brandsch, G. Bar. A unifying view on some experimental effects in tapping-mode atomic force microscopy. *Journal Applied Physics*, 85, 7030, 1999.
- [140] Billingsley, D.J.; Bonass, W.A.; Crampton, N.; Kirkham, J.; Thomson, N.H. Single-molecule studies of DNA transcription using atomic force microscopy. *Physical Biology*, 9, 021001. 2012.
- [141] Solares, S.D.; Chawla, G. Frequency response of higher cantilever eigenmodes in bimodal and trimodal tapping mode atomic force microscopy. *Measurement Science and Technology* 21, 125502. 2010.
- [142] Solares, S.D.; Chawla, G. Triple-frequency intermittent contact atomic force microscopy characterization: simultaneous topographical, phase, and frequency shift contrast in ambient air. *Journal of Applied Physics*, 108, 054901. 2010.
- [143] Chawla, G.; Solares, S.D. Mapping of conservative and dissipative interactions in bimodal atomic force microscopy using open-loop and phase-locked-loop control of the higher eigenmode. *Applied Physics Letters* 99, 074103. 2011.
- [144] Yang, C-W.; Hwang, I-S. Soft-contact imaging in liquid with frequency-modulation torsion resonance mode atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 21, 065710–065716. 2010.
- [145] Kawai, S.; Glatzel, T.; Koch, S.; Such, B.; Baratoff, A. Ultrasensitive detection of lateral atomic-scale interactions on graphite (0001) via bimodal dynamic force measurements. *Physical Review B* 81, 085420. 2010.
- [146] O. Sahin, S. Magonov, C. Su, C. F. Quate, O. Solgaard. An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces. *Nature Nanotechnology* 2, 507 – 514. 2007.
- [147] Kiracofe, D.; Raman, A. On eigenmodes, stiffness, and sensitivity of atomic force microscope cantilevers in air versus liquids. *Journal of Applied Physics* 107, 033506-033515. 2010.
- [148] Sader, J. E.; Jarvis, S. P. Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. *Applied Physics Letters* 84, 1801-1803. 2004.

- [149] Katan, A. J.; van Es, M. H.; Oosterkamp, T. H. Quantitative force versus distance measurements in amplitude modulation AFM: a novel force inversion technique. *Nanotechnology* 20, 165703-165711. 2009.
- [150] Garcia, R.; Gómez, C. J.; Martinez, N.F.; Patil, S.; Dietz, C.; R. Magerle, R. Identification of nanoscale energy dissipation processes by dynamic AFM. *Physical Review Letters* 97, 016103-016104. 2006.
- [151] K. R. Gadelrab, S. Santos, T. Souier, M. Chiesa. Disentangling viscosity and hysteretic dissipative components in dynamic nanoscale interactions. *Journal of Physics D* 45 (1), 012002-012006. 2012.
- [152] K. Gadelrab, S. Santos, M. Chiesa. Heterogeneous dissipation and size dependencies of dissipative processes in nanoscale interactions. *Langmuir* 29 (7), 2200–2206. 2013.
- [153] Lozano, J. R.; Garcia, R. Theory of Multifrequency Atomic Force Microscopy. *Physical Review Letters* 100, 076102-076105. 2008.