



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Análisis por Microscopía de Fuerza Atómica de superficies. Estudio de la interacción punta-muestra.

Autor: Miguel Jorge Alonso
Tutores: Laura Palacio y Alberto Tena
2024

Índice

Resumen.....	3
1. Desarrollo Teórico.....	4
1.1 Microscopía de Fuerza Atómica.....	5
1.2 Modos de trabajo.....	6
1.3 Parámetros que podemos obtener del análisis de las imágenes.....	9
2. Montaje Experimental.....	14
2.1 Procedimiento de medida.....	16
2.2 Muestras.....	17
3. Resultados.....	19
3.1 Estudio de las imágenes de AFM.....	19
3.2 Estudio de la rugosidad.....	26
3.3 Estudio de la PSD.....	29
4. Conclusiones.....	33
Bibliografía.....	34

Resumen

En este trabajo se han analizado distintas muestras, formadas por varias capas de polímeros para analizar la potencialidad de la Microscopía de Fuerza Atómica, como técnica de caracterización superficial de muestras planas. El análisis de las imágenes de topografía y de contraste de fase han permitido comprobar la homogeneidad de la deposición de las capas poliméricas y el adecuado método de fabricación como membranas de separación de gases. El análisis de las imágenes topográficas nos ha permitido calcular la rugosidad, la densidad espectral de potencia y la dimensión fractal de las muestras, siendo la correlación entre los resultados para las distintas muestras adecuado y coherente con el método de fabricación y las características de los materiales utilizados.

Abstract

In this work various samples consisting of multiple polymer layers have been analyzed to assess the potential of Atomic Force Microscopy as a surface characterization technique for flat surfaces. The analysis of topography and phase contrast images has allowed us to verify the homogeneity of the polymer layer deposition and the appropriate manufacturing method as gas separation membranes. The analysis of the topographic images has enabled us to calculate the roughness, power spectral density and fractal dimension, the correlation between the results for the different samples being adequate and consistent with the fabrication method and the characteristics of the materials used.

1. Desarrollo Teórico

En la actualidad disponemos de una gran variedad de materiales con propiedades diferentes que se diseñan en función del uso final que se les da a los mismos. Por este motivo, la ciencia de materiales necesita de técnicas de observación y caracterización que ayuden a determinar con precisión propiedades mecánicas, eléctricas, topográficas y muchas otras. En el caso de las membranas de separación, que por ejemplo se aplican en procesos como la desalinización o diálisis, se utilizan materiales donde su mayor propiedad es la capacidad de separar en función del tamaño. En este caso, entre otras propiedades, es muy importante determinar con precisión el tamaño y distribución de poros, así como la naturaleza de la superficie de la membrana que ejerce de barrera física entre las sustancias que se pretenden separar y el resto de la disolución.

Entre las técnicas de caracterización, la microscopía es una técnica esencial en la ciencia de materiales. Gracias a las distintas técnicas microscópicas, se pueden realizar observaciones y medidas muy precisas de estructuras y propiedades a nivel microscópico. De entre las distintas técnicas microscópicas, este trabajo se centrará en el uso de la microscopía de fuerza atómica. Esta microscopía es una de las más utilizadas por su versatilidad, calidad y precisión en los resultados.

A medida que se han ido desarrollando nuevos materiales, también se han tenido que desarrollar los métodos de caracterización. Originalmente los microscopios ópticos eran herramientas útiles para la observación, aunque no permitían tomar medidas en la dirección en la que se observa, servían para determinar algunas propiedades de los materiales. Estas limitaciones, junto con la necesidad de conocer el comportamiento de los materiales a nivel microscópico, fueron las causantes de la búsqueda y desarrollo de nuevas técnicas microscópicas.

La microscopía de fuerza atómica o AFM por sus siglas en inglés, surge con la intención de evitar los inconvenientes que tenía la microscopía de efecto túnel (STM) [1]. Ambas técnicas pertenecen al grupo de *Microscopía de sonda de barrido*, en el cual una afilada punta (*tip*) recorre la muestra como sensor de la geometría superficial de ésta (Fig. 1). Todas estas técnicas consideradas como *no destructivas* tienen subcomponentes similares pero las sondas son distintas (y por tanto también son diferentes los fundamentos físicos asociados a la medida). Lo que tienen en común son su gran resolución, la obtención de imágenes tridimensionales y la posibilidad de operar en diferentes medios (vacío, líquido, aire u otros gases). La microscopía de efecto túnel se basa en la transferencia de electrones entre punta y muestra; esta transferencia depende de la corriente de polarización aplicada y de la distancia. La STM solo puede ser empleada en muestras conductoras en condiciones de vacío, mientras que la microscopía de fuerza atómica muestra más versatilidad, pudiendo tomar imágenes tanto en aire como en líquidos y de materiales no conductores. Esto contribuyó en gran medida a su adopción y desarrollo, ya que se podían tomar imágenes de alta resolución sobre muestras biológicas y polímeros en sus estados originales [2].

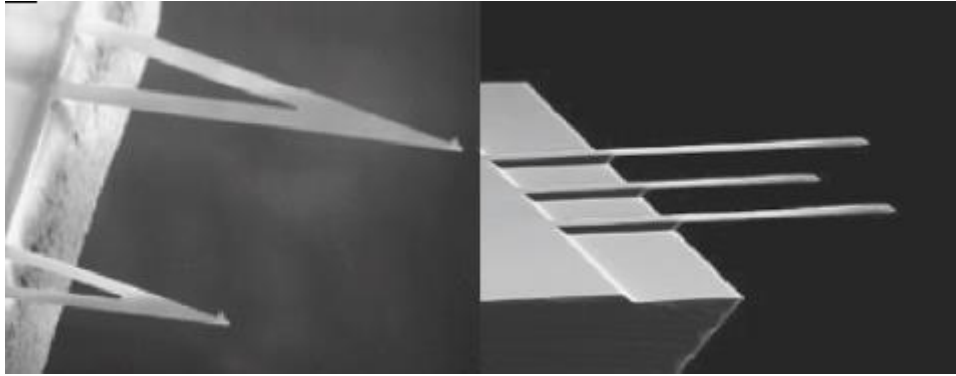


Fig 1. Diferentes tipos de cantiléver usados en AFM [3].

1.1 Microscopía de Fuerza Atómica

La AFM es una técnica de medida superficial, que se basa en la interacción de una punta afilada (*tip*), situada en el extremo de una palanca flexible (*cantiléver*), con la superficie de la muestra. Analizando la fuerza de interacción y la deflexión que sufre un cantiléver, a medida que recorre una muestra, se obtiene información de la superficie y se pueden tomar imágenes con resoluciones muy altas.

Estas imágenes pueden ser tomadas tanto en materiales conductores como no conductores y en diferentes medios. Además, haciendo un correcto uso del microscopio, el proceso de medición no daña las muestras, por lo que es un gran método para la obtención de imágenes de gran resolución de material biológico y de material delicado sin preparación previa.

El barrido lo realiza un escáner piezo-eléctrico y la interacción punta-muestra se monitoriza reflejando un láser en la parte trasera del cantiléver y haciéndolo llegar a un fotodetector, previamente calibrado (Fig. 2). Este fotodetector está dividido en cuatro segmentos, y las diferencias de voltaje entre los distintos segmentos determinan con precisión los cambios en la inclinación o la amplitud de oscilación de la punta. Comparando las señales $A+B$ con $C+D$ se obtiene información sobre la deflexión y comparando $A+C$ con $B+D$ sobre la torsión [3].

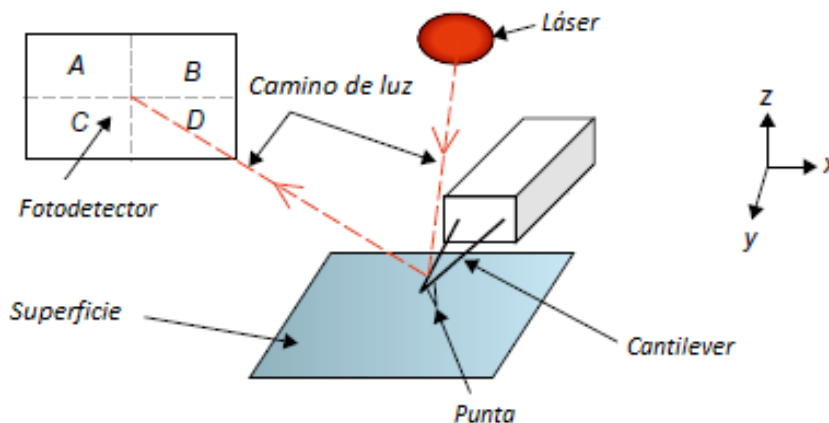


Fig 2. Esquema del funcionamiento del AFM [4].

El método de palanca óptica, *optical lever*, es el más usado, pero no fue el primero, otros métodos de medida de la deflexión consistían en usar un sensor de deflexión que permitía medidas muy precisas, pero tenía un rango muy pequeño de medida. En el caso de que las variaciones en las medidas sean muy grandes, se utilizan otros métodos de medida basados en los fenómenos de interferencia óptica y en mecanismos que son capaces de determinar la resistencia piezoeléctrica.

El escáner que realiza el barrido (movimiento en los ejes X e Y) de la muestra también controla la distancia entre la sonda y la muestra. Este dispositivo se encarga de mantener la muestra a la distancia correcta del *tip*, movimiento en el eje Z. Estos movimientos de altísima precisión se realizan con mecanismos piezoeléctricos, de tal forma que los materiales que conforman el escáner, al ser sometidos a una diferencia de tensión sufren una deformación.

Las fuerzas que actúan sobre la sonda son diferentes dependiendo de la distancia (Fig. 3). Cuando la distancia entre punta y muestra es grande, las fuerzas que predominan son las fuerzas de van der Waals, atractivas. A medida que la distancia se hace más pequeña, la fuerza se vuelve repulsiva puesto que las fuerzas coulombianas entre cortezas electrónicas son las que prevalecen frente al resto de fuerzas [5].



Fig 3. Fuerza en función de la distancia entre muestra y *tip* [3].

Dependiendo de la distancia a la que se encuentren muestra y *tip*, y, por ende, del tipo de fuerza (repulsiva o atractiva) predominante, define los diferentes modos de trabajo de la AFM.

1.2 Modos de trabajo

Modo de contacto

Este fue el primer modo empleado en los microscopios de fuerza atómica originales por su simpleza [5]. Este modo consiste en mantener la punta en contacto con la muestra e ir registrando la interacción entre estas a medida que el *tip* recorre toda la muestra. Esta interacción será de tipo repulsiva, pues la punta y la muestra se encuentran a una distancia muy cercana (Fig. 4).

Modo Contacto

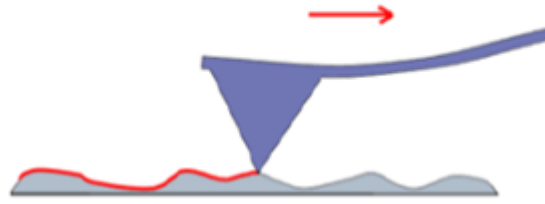


Fig 4. Modo contacto [6].

Este modo, a su vez, se subdivide en dos modos nuevos de operación, los modos de **fuerza constante** o variable. El primero trata de mantener las fuerzas de interacción entre muestra y punta constante. Lo que es lo mismo, mantener la deflexión del cantiléver constante, para lo cual se acerca o aleja el *tip*, (Fig. 5), siendo un movimiento en el eje Z, haciendo que la deflexión cambie a la deflexión original o *set point*. Estos datos se van recogiendo para poder formar la imagen final. En el modo de **fuerza variable**, es la altura entre muestra y punta la que se mantiene constante, y, por lo tanto, no hay movimiento en el eje Z, siendo la fuerza y la deflexión las que varían. Este segundo modo solo es recomendable usarlo cuando la muestra es relativamente lisa, pues es posible que el *tip* llegue a colisionar contra esta, provocando la rotura del cantiléver o la de la muestra. Este problema también puede ocurrir cuando se trabaja a fuerza constante, aunque es más difícil; por ejemplo, si la superficie es muy rugosa, puede ser que la punta no se eleve lo suficientemente rápido como para no chocar con la muestra, ya que el movimiento del escáner no es exclusivo del eje Z, sino que también se mueve en los ejes X e Y a una velocidad establecida por el usuario.

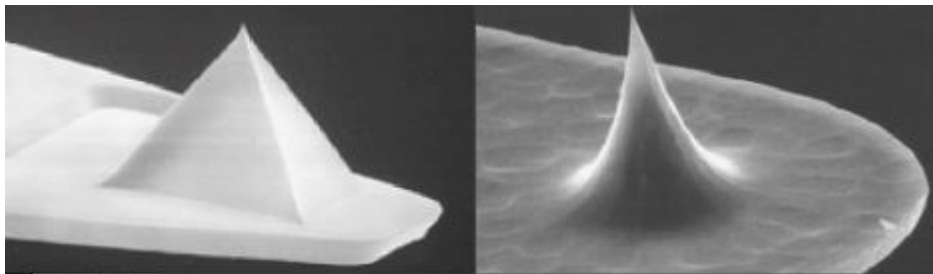


Fig 5. Diferentes tipos de puntas usados en AFM [3].

El modo de contacto tiene varias desventajas, sobre todo cuando se trabaja con material rugoso. En estos casos, puede haber zonas en las que por la topografía del material genere fuerzas laterales o zonas en las que la superficie esté más elevada a un lado de la punta que en el opuesto, estas situaciones pueden llegar a partir la punta. Generalmente estas fuerzas laterales se usan para medir el desfase entre las señales enviada y recibida, esto nos da información sobre diferentes tipos de materiales presentes en la muestra. Otro inconveniente es el llamado efecto *stick-slip*, este efecto está causado por la acción de fuerzas adhesivas, como la capilaridad causada por el vapor de agua depositado en la superficie de la muestra u otros contaminantes. Este efecto provoca la disminución en la resolución de las medidas. También nos podemos encontrar con interacción electrostática entre la punta y la muestra; la punta recoge electrones al moverse por la superficie, esto carga la punta e influye negativamente en las medidas. Cuando se detecta este problema hay que alejar la punta de la superficie para que se disipe esta carga y volver a tomar las medidas.

Este es el modo con el que se pueden conseguir mejores resultados, sobre todo en materiales que presentan una resistencia a la deformación a nivel microscópico. Si esto no ocurre, la punta puede ir amoldando el material a su paso y esto hace que se pierda resolución. Para estos materiales serán mejores alguno de los siguientes modos.

Modo de no contacto

El modo no contacto consiste en hacer oscilar el cantiléver lejos de la muestra (Fig. 6), midiendo la interacción entre ambas, manteniendo siempre una distancia entre la punta y la superficie. Para ello el cantiléver oscila cerca de su frecuencia de resonancia, no es recomendable trabajar a la frecuencia de resonancia para proteger el cantiléver, esto se debe a que a la frecuencia de resonancia las fuerzas sobre este son máximas, si las fuerzas de interacción entre punta y muestra se acoplasen con la fuerza que hace oscilar el cantiléver, la fuerza resultante podría partir el cantiléver.

Las interacciones en este modo son de tipo atractivas, causadas por las interacciones de las fuerzas de van der Waals, estas fuerzas causan un cambio en la frecuencia de oscilación medible, este desfase nos lleva a saber la deflexión y la posición en el eje Z, pudiendo a sí variar la altura para volver a la frecuencia original y seguir tomando medidas.



Fig 6. Modo no contacto [6].

Al tomar medidas en este modo se pueden evitar daños tanto en la muestra como en el cantiléver, pudiendo ser un modo adecuado para muestras con la superficie muy irregular. Sin embargo, al no estar en contacto con la muestra, la resolución es muy baja. Otra desventaja de este modo de operación reside en que las fuerzas que permiten tomar las medidas son muy pequeñas esto hace que cualquier fuerza externa complique este proceso (p.e. fuerzas causadas por moléculas gaseosas adheridas a la superficie de la muestra). Para paliar este efecto, las medidas se suelen realizar en condiciones de vacío.

Modo de contacto-intermitente o *tapping*

En este modo se hace oscilar el cantiléver cerca de la superficie, con una frecuencia próxima a su frecuencia de resonancia y mayor amplitud que en el modo no contacto (Fig. 7). A medida que la punta se acerca y se aleja de la muestra, las fuerzas de interacción entre ellas cambian. Esto hace que la punta se adhiera y se separe a la superficie, haciendo que la amplitud de oscilación varíe. De igual manera que en el modo contacto en este modo también se cambia la altura del cantiléver para mantener constante la amplitud original. Con estos datos se pueden tomar medidas de las alturas de la superficie y también sobre la variación de la fase

con la que oscila el cantiléver. Estas medidas dan información cualitativa sobre los distintos tipos de moléculas que conforman la muestra, adicionalmente se puede obtener información sobre la adhesión y viscoelasticidad en las distintas zonas.

El modo *tapping* nace como una solución para los problemas que tenían los modos de contacto y no contacto: no trabaja en contacto continuo con la muestra, de modo que es más difícil que las puntas resulten dañadas; pero al estar en contacto cuando la punta baja consigue una buena resolución. El modo *tapping* aúna las ventajas de sus predecesores y deshecha sus inconvenientes.

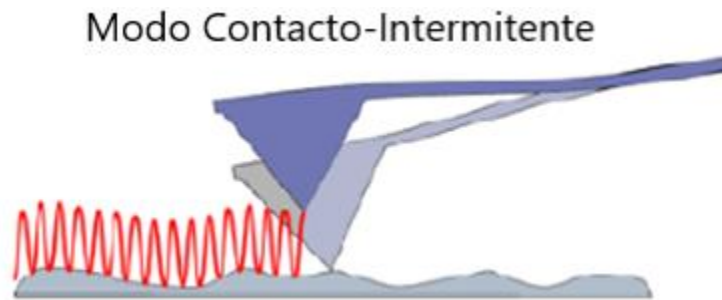


Fig 7. Modo tapping [6].

Una de las ventajas que presenta este modo de operación es que las fuerzas laterales se reducen considerablemente si se comparan con las experimentadas en el modo contacto. El principal problema que existe al operar en este modo son las fuerzas de capilaridad que aparecen creadas por las capas de vapor de agua u otros elementos que están adheridas a la superficie, estas fuerzas son tan grandes que pueden hacer que la punta no se separe de la muestra quedando pegada a ella en algunas ocasiones. Para solventar este problema se utiliza un cantiléver con una constante elástica más grande que los usados en los modos de contacto y no contacto.

La información que podemos obtener en este modo incluye, por un lado, los cambios en la altura del tip, asociados a la topografía de la muestra. Y por otro lado, los cambios en la fase de la señal; esta fase depende también de la interacción entre el *tip* y la superficie, de tal manera que dependiendo de las propiedades viscoelásticas de la superficie, esta interacción puede hacer que la oscilación se “retrase”, registrándose por tanto un cambio en la fase [7].

1.3 Parámetros que podemos obtener del análisis de las imágenes

Además de las imágenes que podemos obtener y que se han detallado al hablar de los distintos modos, el tratamiento de los datos de medida también nos puede proporcionar otros parámetros útiles para la caracterización de superficies. Detallamos en este apartado los parámetros que vamos a usar en este trabajo.

Rugosidad

La rugosidad es el parámetro que mide el conjunto de irregularidades que posee una superficie. Se cuantifica en función de la variación de la componente espacial perpendicular a la superficie y dependiendo de cómo se defina, se obtendrán distintos parámetros que dan

cuenta de dicha rugosidad. Este trabajo se centrará en la rugosidad aritmética media y en la rugosidad cuadrática media.

Dadas las alturas y profundidades individuales de cada punto $Z(x_k, y_l)$, se define la altura media aritmética como:

$$\mu = \frac{1}{mn} \sum_{k=0}^{m-1} \sum_{l=0}^{n-1} Z(x_k, y_l)$$

La RUGOSIDAD ARITMÉTICA MEDIA, R_a , se define como la media de las diferencias entre las alturas individuales y la altura media aritmética:

$$R_a = \frac{1}{mn} \sum_{k=0}^{m-1} \sum_{l=0}^{n-1} |Z(x_k, y_l) - \mu|$$

Este parámetro es el más usado, por cuestiones históricas, fue la primera variable usada para medir la rugosidad (Fig. 8).

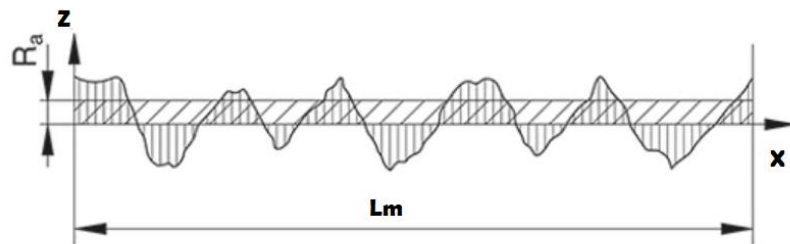


Fig 8. Rugosidad aritmética media, [8]

La RUGOSIDAD CUADRÁTICA MEDIA, R_q o R_{ms} , es la raíz cuadrada de las sumas de los cuadrados de las diferencias entre las alturas individuales y la altura media aritmética:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{mn} \sum_{k=0}^{m-1} \sum_{l=0}^{n-1} (Z(x_k, y_l) - \mu)^2}$$

Estos parámetros reducen toda la información de una superficie a un solo parámetro. El valor depende del área analizada y además superficies muy diferentes pueden tener valores similares de rugosidad. Por ejemplo, R_a no distingue de superficies con picos pronunciados de ondulaciones de menor amplitud (ver Fig. 9). Es por ello que hay que buscar una medida de la rugosidad que no dependa del área.

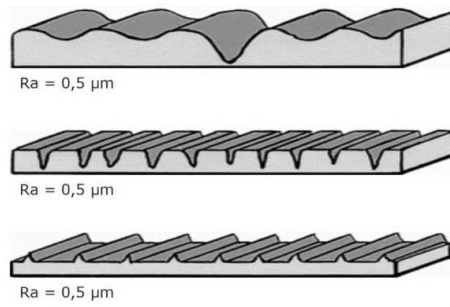


Fig 9. Perfiles con igual R_a [9].

Densidad Espectral de Potencia, PSD.

La función densidad espectral de potencia o PSD, por sus siglas en inglés, *Power Spectral Density*, es una representación de la amplitud de la rugosidad de la superficie como una función de la frecuencia espacial de la rugosidad. La frecuencia espacial es la inversa de la longitud de onda de la rugosidad. Esta función muestra la contribución que tiene cada frecuencia espacial con la rugosidad de la superficie.

En este trabajo se realizará el análisis en una sola dimensión, ya que como se verá posteriormente, las muestras con las que se trabajan son lo suficientemente simétricas como para poder restringir el análisis a una sola dimensión sin perder información en el camino, y además se consigue disminuir la señal del ruido en la dirección del barrido. La distribución de frecuencias para un perfil digitalizado de longitud L , consistente de N puntos tomados a intervalos d , se aproxima por.

$$PSD(f) = \frac{2d}{N} \left| \sum_{n=1}^N e^{\frac{i2\pi}{N}(n-1)(m-1)} z_n \right|^2 \quad f = \frac{m-1}{Nd}$$

En esta fórmula las frecuencias varían desde $1/L$ hasta $(N/2)/L$.

A efectos prácticos el algoritmo empleado para obtener el PSD consiste en realizar las transformadas rápidas de Fourier, FFT, de cada línea de la imagen y elevarlas al cuadrado, y promediando las secciones transversales de la superficie barrida en cada frecuencia para generar el espectro PSD.

La rugosidad cuadrática media, R_q , se puede calcular como la raíz cuadrada de la integral de la PSD en el espacio de frecuencias, [10]. Dicho cálculo, ya está implementado en el software del microscopio. Este procedimiento cuenta con algunas ventajas, que vamos a exponer ayudándonos de la Fig. 10. Ambas imágenes cuentan con las mismas rugosidades R_a y R_q . Para la superficie A, la PSD tiene valores elevados a frecuencias altas, mientras que la superficie B tiene las irregularidades en frecuencias más bajas, más separadas. Gracias al análisis de la PSD de estas dos superficies se puede obtener información que solo haciendo uso de las rugosidades desaparecía.

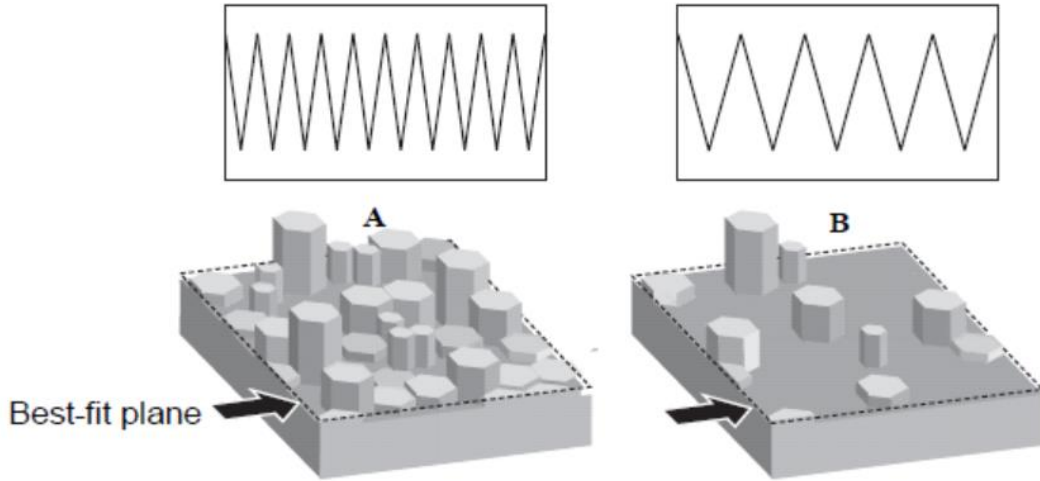


Fig 10. R_q obtenido con la PSD [10].

Por tanto, la PSD es de gran ayuda para el análisis de la rugosidad, ya que muestra características periódicas de las superficies que pueden parecer aleatorias [11]. Además, haciendo uso de la PSD para el cálculo de la rugosidad se puede realizar filtrados en las frecuencias haciendo así posible el tratamiento del ruido o enfocar el trabajo a ciertas frecuencias.

Además, en este trabajo también se hará uso de la PSD para el cálculo de la dimensión fractal, D_f . La dimensión fractal es el número que sirve para cuantificar el grado de irregularidad y fragmentación de un conjunto geométrico. Para hallar la dimensión fractal se relacionará este parámetro con el exponente de Hurst. El exponente de Hurst es una medida de independencia de las series de tiempo, como elemento para distinguir series fractales. La relación entre ellos para el análisis unidimensional es $D_f = 2 - H$, [12].

Para calcular el exponente de Hurst se analiza el espectro de potencias de una superficie fractal autoafín. Una superficie autoafín es aquella superficie en la que su perfil de alturas es una función homogénea de grado H ,

$$\frac{1}{\lambda^H} z(x, y) = z\left(\frac{x}{\lambda}, \frac{y}{\lambda}\right)$$

siendo H el exponente de Hurst.

Restringiendo este análisis al caso unidimensional se llega finalmente a, [13].

$$C(q) = q^{-2\left(\frac{1}{2}+H\right)} \frac{1}{2\pi} \int dx' \langle z(x')z(0) \rangle e^{-i\hat{q}x'}$$

Donde q es la frecuencia espacial. Tomando logaritmos a ambos lados se puede obtener el exponente de Hurst con una regresión lineal. La forma que adopta esta función en representación bilogarítmica para superficies isotrópicas autoafines se presenta en la Fig. 11.

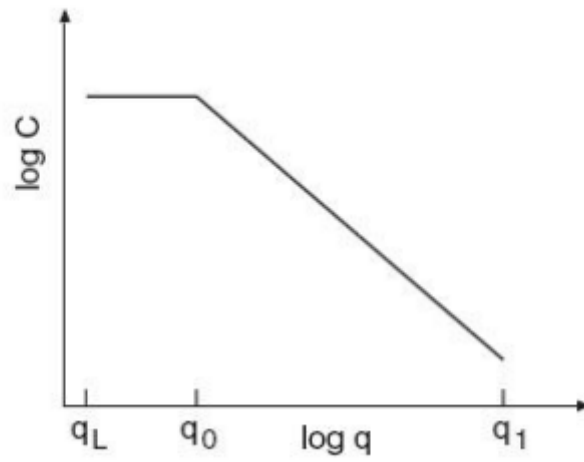


Fig 11. PSD para una superficie autoafín [13].

Relacionando la pendiente con H y este a su vez con la dimensión fractal se llega finalmente a,

$$Df = \frac{5 + m}{2}$$

siendo m la pendiente de la regresión lineal citada antes.

2. Montaje experimental

La parte más importante del montaje experimental es el microscopio. El microscopio de fuerza atómica usado en este trabajo es NanoScope IIIA (Fig. 12). A parte de los modos ya mencionados este modelo puede ser empleado como un microscopio de efecto túnel, de fuerza magnética y fuerza eléctrica, así como realizar medidas en líquidos. Este equipo está montado sobre una mesa antivibratoria que cuenta con suspensión de aire para aislar las vibraciones del edificio, MICRO- g de TMC –Technical Manufacturing Corporation.

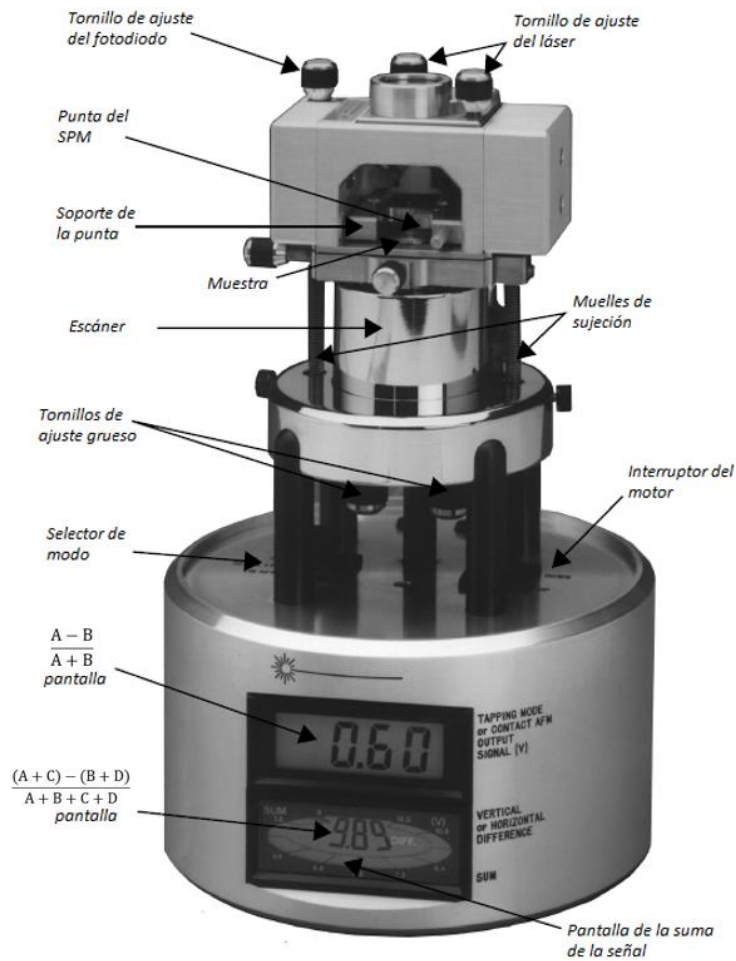


Fig 12. Microscopio de fuerza atómica [4].

A continuación, vamos a ir describiendo los principales elementos de un microscopio de fuerza atómica. Un elemento destacable es el **escáner**, cuyo funcionamiento ya se ha detallado previamente. Diferentes escáneres otorgan diferentes áreas de escaneado y precisión en el movimiento, pero a mayor área menor es la precisión. El escáner usado para este trabajo fue el escáner E, con un área de escaneado de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ y un rango vertical de $2,5 \mu\text{m}$. El movimiento del escáner en el plano XY es en zigzag, pudiendo diferenciar estos ejes como eje rápido y lento (Fig. 13).

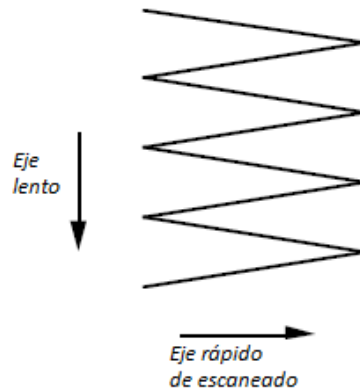


Fig 13. Movimiento del escáner en el plano XY [4].

Antes de empezar a tomar las medidas es necesario hacer uso de las pantallas y los tornillos de ajuste del láser, para calibrar la señal láser que llega al fotodiodo, todo ello clave para realizar unas buenas medidas. El ajuste se realiza antes de colocar la muestra (Fig. 14).

En la cabeza del microscopio se puede observar una abertura, esta permite colocar un microscopio óptico, OMV-PAL. Este microscopio está conectado a una pantalla y es de gran ayuda a la hora de aproximar el *tip* manualmente con los controles del motor. Gracias al microscopio óptico se puede seleccionar la zona sobre la que se realizarán las medidas antes de tomarlas.

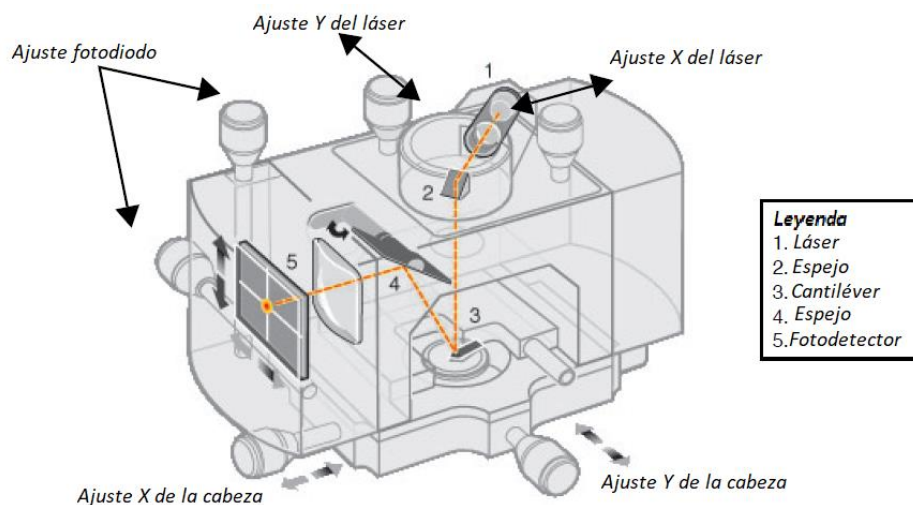


Fig 14. Cabeza del microscopio [4].

La conexión entre el microscopio y el ordenador se realiza a través del controlador. El controlador es el encargado de la parte electrónica. Suministra y filtra las señales que entran y salen del microscopio.

Todos estos elementos se controlan desde el programa NanoScope versión 5.30 y es en él donde se pueden cambiar los parámetros importantes a la hora de tomar las medidas [4]. Algunos de los controles de escaneado son:

- *Scan size*: Este parámetro hace referencia a la longitud del lado del cuadrado que será escaneado.
- *Scan rate*: Frecuencia con la que la punta recorre la distancia *scan size* en el eje rápido.
- *Samples/line*: Número de medidas que toma en una línea.
- *Lines*: Número de líneas en las que divide el eje lento.

A continuación, se explicarán algunos controles usados en el modo *tapping*:

- *Drive frequency*: Frecuencia de oscilación del cantiléver.
- *Drive amplitude*: Voltaje que marca la amplitud de la oscilación.
- *Amplitude setpoint*: Este voltaje hace referencia al punto de ajuste. Es análogo a la altura constante de la que se ha hablado en el modo contacto.
- *Proportional gain*: Este parámetro guarda relación con la velocidad a la que se aleja o acerca el *tip* de la muestra, eje Z. Para ello tiene en cuenta la deflexión y la *amplitude setpoint*.
- *Integral gain*: Este parámetro guarda relación con la corrección del error acumulativo en la distancia entre muestra y *tip*. No es suficiente con la corrección que aporta el *proportional gain*.

2.1 Procedimiento de medida

En este trabajo hemos usado el modo intermitente o *tapping* para evitar dañar las muestras. Se han tomado simultáneamente imágenes topográficas y de contraste de fase. De acuerdo con las especificaciones del fabricante de tips (Veeco Metrology Inc., Santa Bárbara, CA, USA), el cantiléver tiene una longitud entre 140 y 180 μm y el rango de la frecuencia de oscilación va de 296 a 351 kHz ($\sim 12 \times 10^{-3}$ N/m).

Las imágenes de cambio de fase nos dan información de cambios en las propiedades viscoelásticas del material de la superficie o también de cambios abruptos en la topografía. Como hay ocasiones en las que las características de la topografía pueden maquillar diferencias por presencia de distintos materiales, se realizaron también pruebas en la técnica de barrido de *interleave* para tomar las imágenes de contraste de fase. En este modo se hacen dos barridos por línea: en la primera pasada sobre la superficie se adquiere la imagen de topografía y en el segundo barrido se realiza a altura constante y el sistema graba la señal de fase. De esta forma, todas las interferencias en la fase debidas a la topografía se minimizan.

A la hora de iniciar las medidas, primero nos ayudamos del microscopio óptico para seleccionar la zona más apropiada, evitando las zonas que pueden presentar defectos o bien estar rayadas durante su manipulación, como por ejemplo la presión ejercida por unas pinzas a la hora de manipular las muestras. Una vez elegida la zona, se baja la punta manualmente y después, mediante la ayuda del software, se realiza el ajuste fino para acercarse a la distancia determinada.

Una vez posicionada la punta sobre la muestra, la elección de la frecuencia de trabajo también se realiza mediante el software, eligiéndose un 5% por debajo de la frecuencia de

resonancia del cantiléver, para evitar trabajar a las máximas amplitudes que pueden romper el cantiléver.

De todas las muestras se analizaron áreas de 10×10 , 3×3 , 1×1 y $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$.

Una vez obtenidas las imágenes vamos a realizar sobre ellas un suavizado, también llamado *flatten*. El *flatten* elimina el arqueado en las imágenes, producido por el escáner al variar las distancias entre punta y muestra (Fig. 15). Este proceso se realiza antes de analizar las imágenes que presentan este arqueado o en las que muestran ruido, pues el programa también nos permite borrar o editar líneas que presentan errores o ruido como consecuencia de polvo y/o zonas donde se puede enganchar el tip. Para la corrección de *flatten*, la función calcula el polinomio de orden n que mejor se ajusta a cada línea, y posteriormente lo elimina. El *flatten* que hemos realizado en este trabajo a todas las fotos es de orden 1.

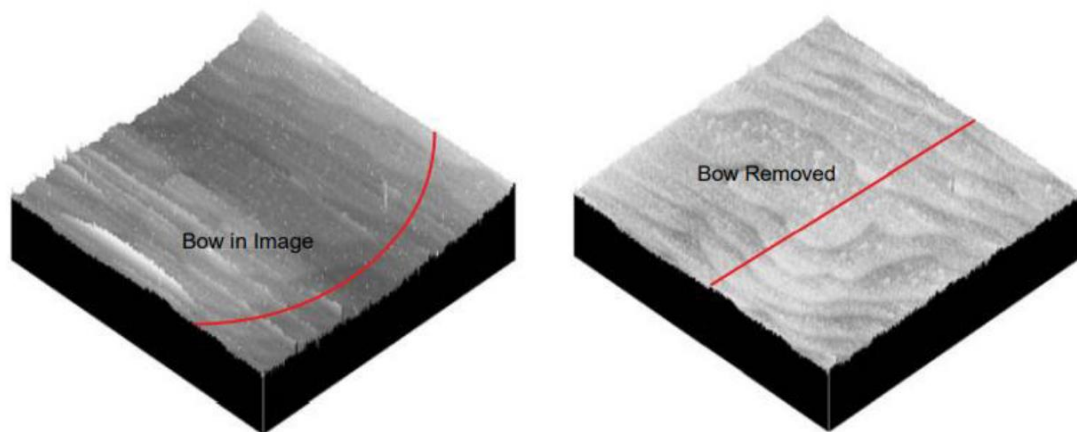


Fig 15. Representación tridimensional de una superficie sobre la que se ha realizado el *flatten* [10].

El software para la toma de imágenes y para el tratamiento de imágenes es el NanoScope Versión 5.3, suministrado por el fabricante del microscopio.

2.2 Muestras

Para este trabajo, se han analizado 4 películas poliméricas, sintetizadas en el grupo de investigación SMAP para ser usadas como membranas de separación de gases. Para poder entender un poco mejor las muestras que vamos a analizar, vamos a explicar el proceso de fabricación de algunas de estas muestras. En una membrana, lo que realmente define la selectividad de la misma es la capa selectiva, siendo su espesor uno de los factores que influyen en su funcionamiento. Por esta razón, estas capas selectivas en muchas ocasiones tienen espesores del orden de los nanómetros y para que tengan la resistencia mecánica adecuada para su utilización, es necesario depositarla sobre un soporte poroso, constituyendo lo que se conoce como *Thin-film composite membranes* (TFCM). Para nuestras muestras, partimos de un soporte poroso de poliácronitrilo (PAN) sobre el que se ha depositado una capa muy fina de polidimetilsiloxano (PDMS). Sobre estas dos capas se han depositado 2 polímeros distintos: el polímero de microporosidad intrínseca (PIM-1) y la poliimida (PiDAR), ambos disueltos en tetrahidrofurano, THF.

El método de deposición es el llamado *dip-coating*, el cual se basa en la introducción del soporte de manera controlada en una disolución polimérica y la deposición de la capa selectiva ocurre al sacar este soporte de la disolución. Para que el polímero solo se depositase en una cara del soporte, se restringió una de sus caras pegándole una lámina de aluminio con cinta Kapton (ambos resistentes al disolvente en el que se disuelve el polímero en el que va a sumergir). Un problema que puede presentar este método es que, dependiendo del tamaño de poro del soporte poroso, se puede presentar la infiltración de la disolución polimérica a través de esos poros, haciendo que la capa selectiva tenga defectos. Para evitarlo, a veces, se hace uso de lo que se conoce como *gutter layer*, que es una capa de polímero que cubre esos poros y que tampoco presenta resistencia al paso de gases por lo que no afectará las propiedades de la capa selectiva, pero aplanla la superficie porosa. Sobre esa *gutter layer* ya se deposita la capa selectiva propiamente dicha (Fig. 16).

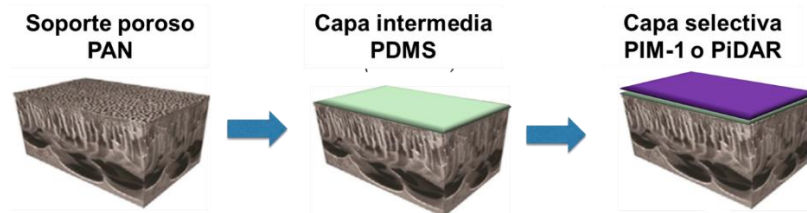


Fig 16: Esquema de una membrana constituida por el soporte (PAN), la *gutter layer* (PDMS) y una capa selectiva.

En estas muestras sí se ha utilizado una *gutter layer* del polímero polidimetilsiloxano (PDMS), de modo que nos proponemos analizar las siguientes muestras:

- PAN**: muestra formada sólo por el soporte poroso
- PAN-PDMS**: muestra constituida por el soporte (PAN) y la *gutter layer* (PDMS). Ambos han sido cedidos por el centro de investigación Helmholtz-Zentrum Hereon (Geesthacht, Alemania).
- PAN-PDMS-PiDAR**: membrana cuya capa selectiva es la poliimida (PiDAR) depositada sobre el soporte poroso (PAN) y la *gutter layer* (PDMS).
- PAN-PDMS-PIM-1**: membrana cuya capa selectiva es el PIM-1 depositado sobre el soporte poroso (PAN) y la *gutter layer* (PDMS).

Ambos polímeros han sido sintetizados por miembros del grupo de investigación.

3. Resultados

3.1 Estudio de las imágenes de AFM

Se muestra en primer lugar, a modo de comparación, la modificación que sufre la imagen al eliminar el arqueado mediante el proceso de *flatten* (Fig. 17). En ningún caso se está modificando la información topográfica de la muestra pues las estructuras se mantienen, pero sí se corrige la línea base.

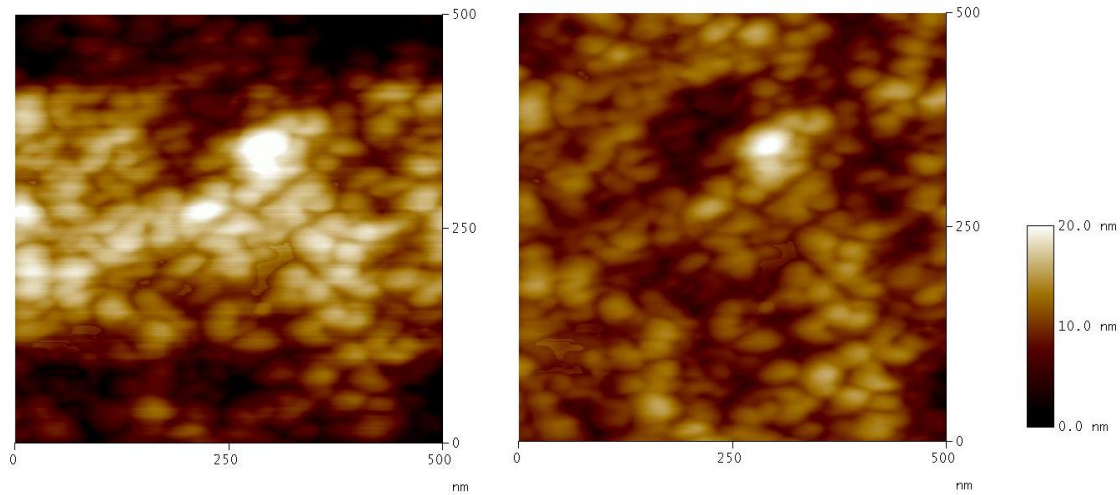


Fig 17. Comparativa entre la imagen de topografía original (izquierda) y la obtenida después del proceso de *flatten* (derecha).

También, y antes de presentar los resultados de nuestras muestras, la Fig. 18 muestra el efecto de medida con modo *interleave*. Las dos primeras imágenes se obtienen de la ida, en base a la topografía, y la tercera se realiza a altura constante cuando la punta realiza la vuelta, donde los cambios detectados sólo son debidos a la presencia de materiales de distintas propiedades (si los hubiera).

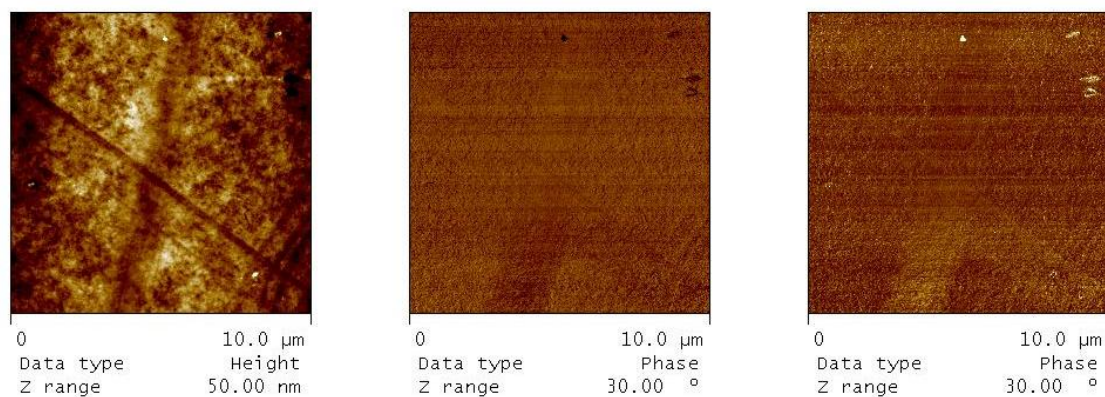


Fig 18. Imágenes de la superficie de PAN de área de barrido de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ correspondientes a la topografía (izquierda), cambio de fase (centro) y cambio de fase con modo *interleave* (derecha).

Debajo de cada imagen se puede ver el tipo de imagen que es (topografía o *height* y cambio de fase o *phase*), así como el rango en Z que se correspondería con los puntos más oscuros y los

más claros. A continuación, se presentan las imágenes de topografía para las 4 muestras junto con sus imágenes de contraste de fase (Fig. 19), tomadas para áreas de barrido de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

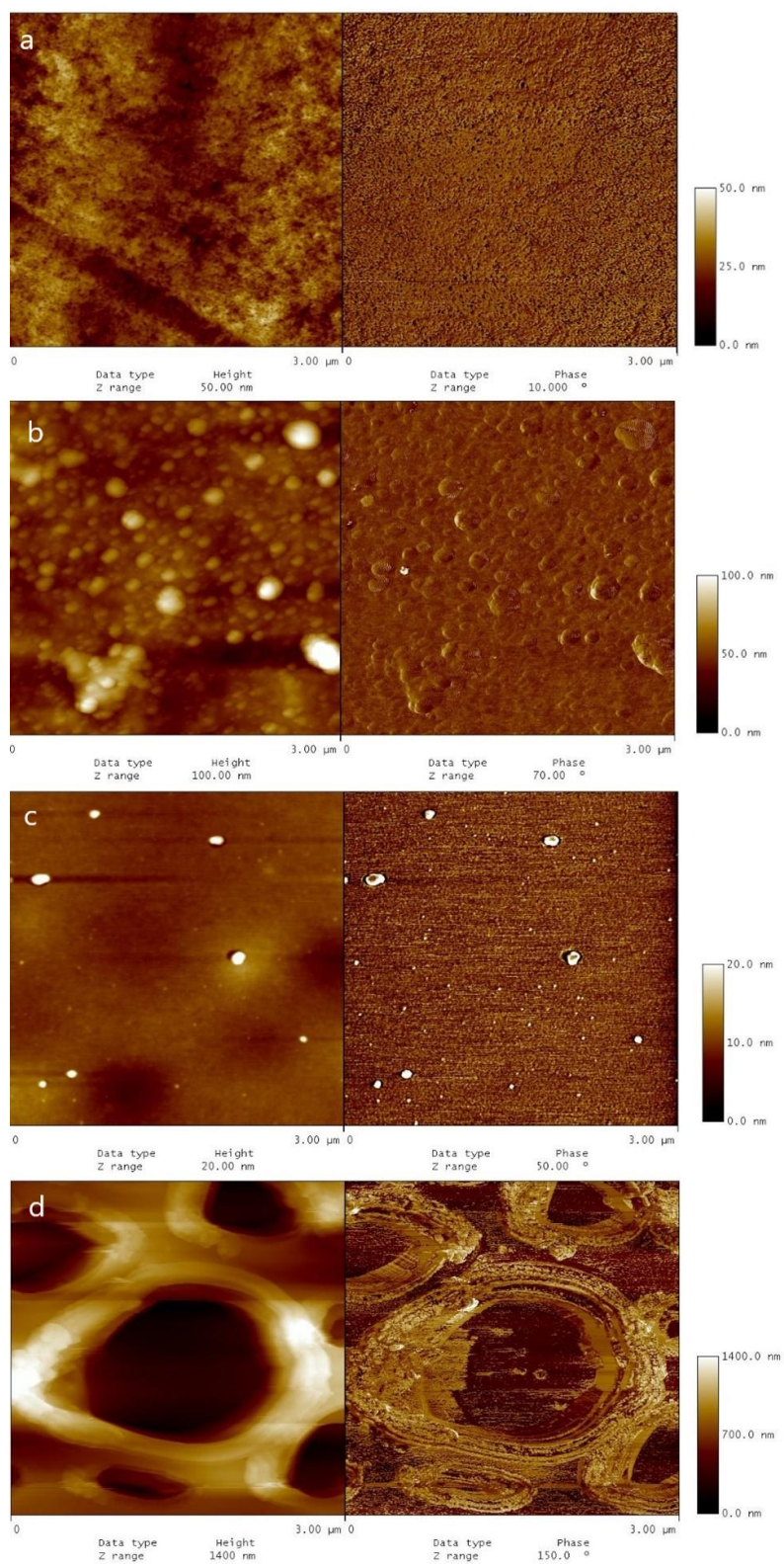


Fig 19. Imágenes de topografía (izquierda) y de contraste de fase (derecha) de las cuatro muestras analizadas; PAN (a), PAN-PDMS (b), PAN-PDMS-PiDAR (c) y PAN-PDMS-PIM (d), áreas de barrido de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

En la Fig. 19-a se pueden percibir perfectamente los poros del soporte poroso y como estos se rellenan al introducir la *gutter layer* de PDMS (Fig. 19-b). Esta última muestra resulta ser mucho más rugosa y con irregularidades, lo que requirió trabajar a distancias en Z mayores: pasamos de 50 nm a 100 nm como se pueden ver en las figuras, para tener imágenes no saturadas. Un ejemplo de los resaltes se muestra en la Fig. 20, con el efecto de arrastre del tip.

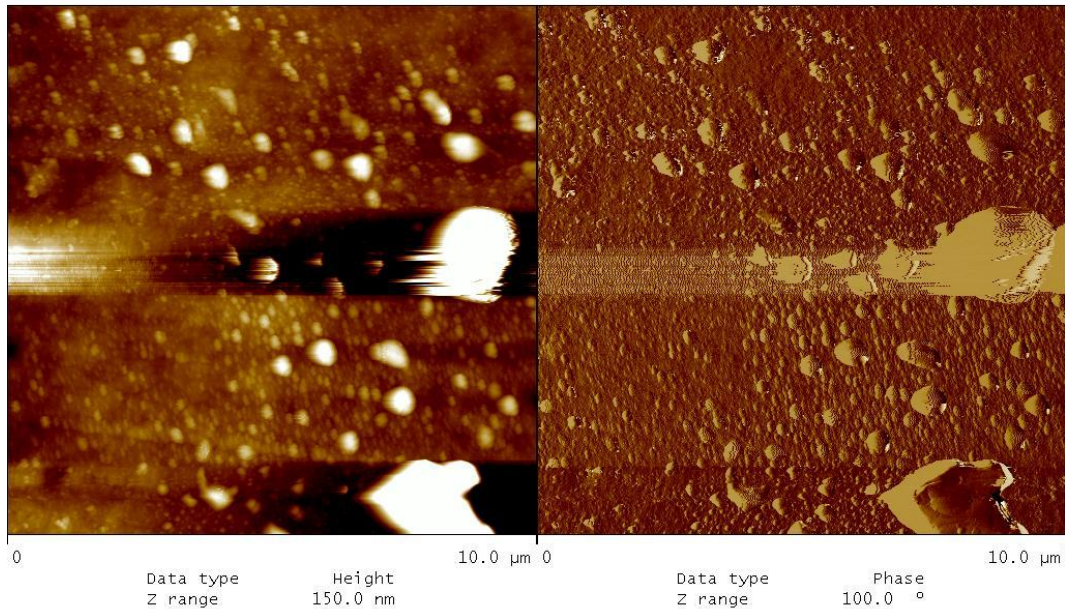


Fig 20. Imágenes de topografía (izquierda) y de contraste de fase (derecha) de la muestra PAN-PDMS, área de barrido de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

En la Fig. 19-c se puede ver como la deposición de la capa de poliimida hace un efecto aplanador dando como resultado una muestra muy lisa. Para más detalle en la Fig. 21, se ve ese efecto incluso para áreas de barrido mayores. Sin embargo, la deposición del polímero PIM crea el efecto contrario, con una deposición rugosa y con una estructura de cercos (Fig. 19-d).

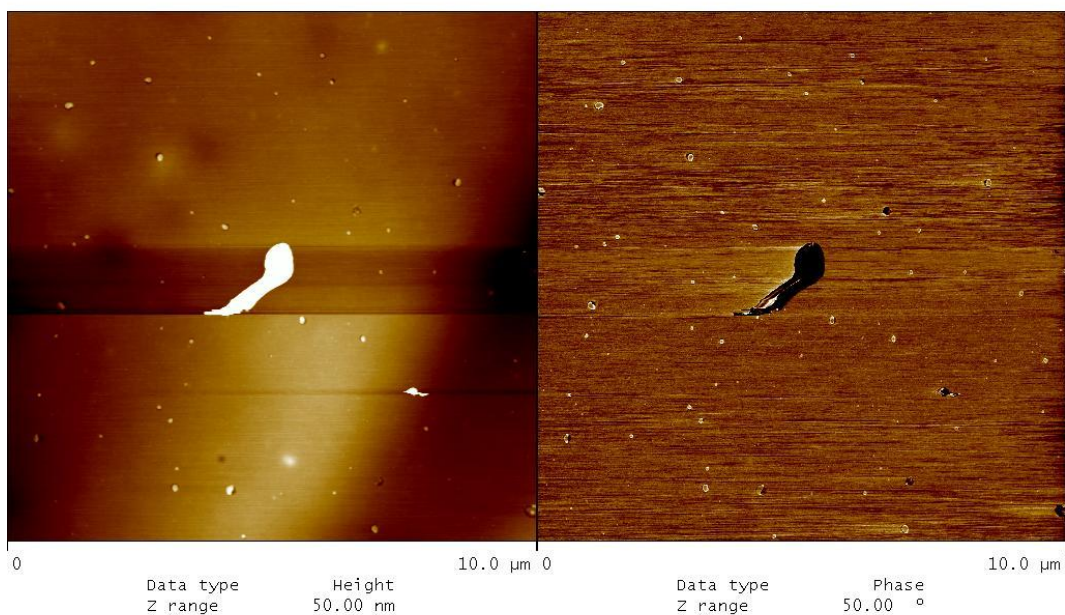


Fig 21. Imágenes de topografía (izquierda) y de contraste de fase (derecha) de la muestra PAN-PDMS-PiDAR, área de barrido de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Posteriormente, las muestras selectivas tenemos imágenes dispares. Mientras que para la muestra de PiDAR la muestra se observa muy regular y con poca rugosidad; en la muestra de PIM se muestra una gran irregularidad y lo que parece formación de micelas. Esto puede ser debido a la compatibilidad entre la capa de PDMS y la capa selectiva. Parece que la diferente naturaleza de los polímeros es determinante durante el proceso de deposición del material.

Con el fin de poder discernir si los efectos notados en la imagen de la muestra PAN-PDMS-PIM eran debidos a la topografía o a la naturaleza de los distintos materiales, se repitió la medida aplicando el modo *interleave* (Fig. 22). Una vez eliminado el efecto de la topografía, se puede ver que no hay diferencias por materiales, sino que la superficie es homogénea en cuanto al material que la compone, y las estructuras que se ven son debidas a la topografía y a la deposición del PIM.

Otra posible diferencia entre las muestras de PAN-PDMS-PiDAR y PAN-PDMS-PIM puede ser debida a la viscosidad de las disoluciones de estos polímeros. Aunque no se ha podido medir la viscosidad de dichos polímeros, por medidas anteriores de los pesos moleculares, por Cromatografía de Permeación de Gel (GPC), realizadas en el grupo de investigación, se ha visto que el polímero PiDAR tiene un peso molecular menor que el PIM, esto tiene relación directa con la viscosidad de los polímeros en disoluciones; de modo que podemos afirmar que el polímero PiDAR es menos viscoso que el PIM, y al realizar el proceso de *dip-coating* el polímero PiDAR pueden distribuirse uniformemente, mientras que el PIM deja esa especie de estructura porosa.

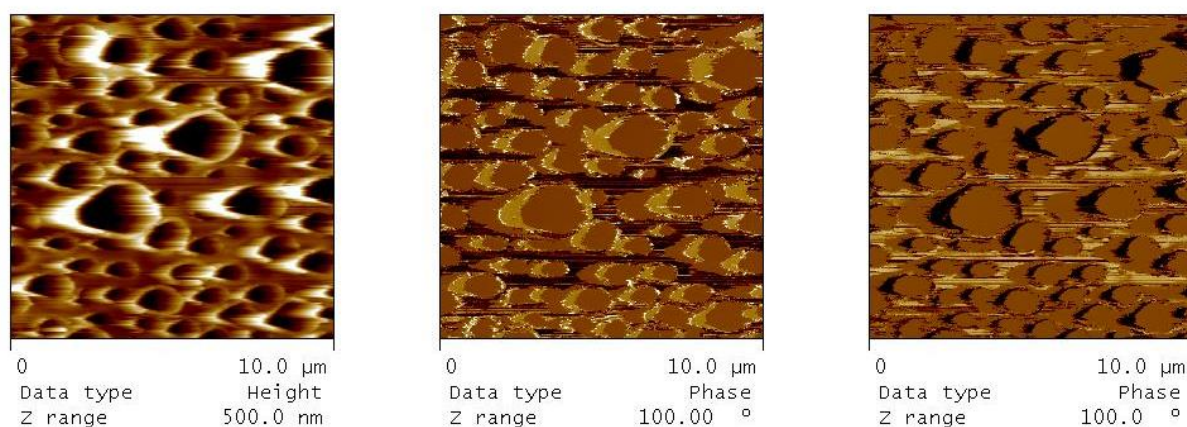


Fig 22. Imágenes de topografía (izquierda) y de contraste de fase (derecha) de la muestra PAN-PDMS-PIM, área de barrido de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

En la Fig. 23 veremos las imágenes de topografía y de contraste de fase para las muestras con áreas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

En la Fig. 23-c se ha utilizado una escala en Z de 5 nm, para poder distinguir mejor la topografía; pero a pesar de emplear esta escala, la imagen tiene un color bastante uniforme

debido a lo plana que es. La Fig. 23-d muestra el borde de un poro y la superficie, si se mostrase el interior del poro la distancia entre las zonas más altas y bajas sería mayor.

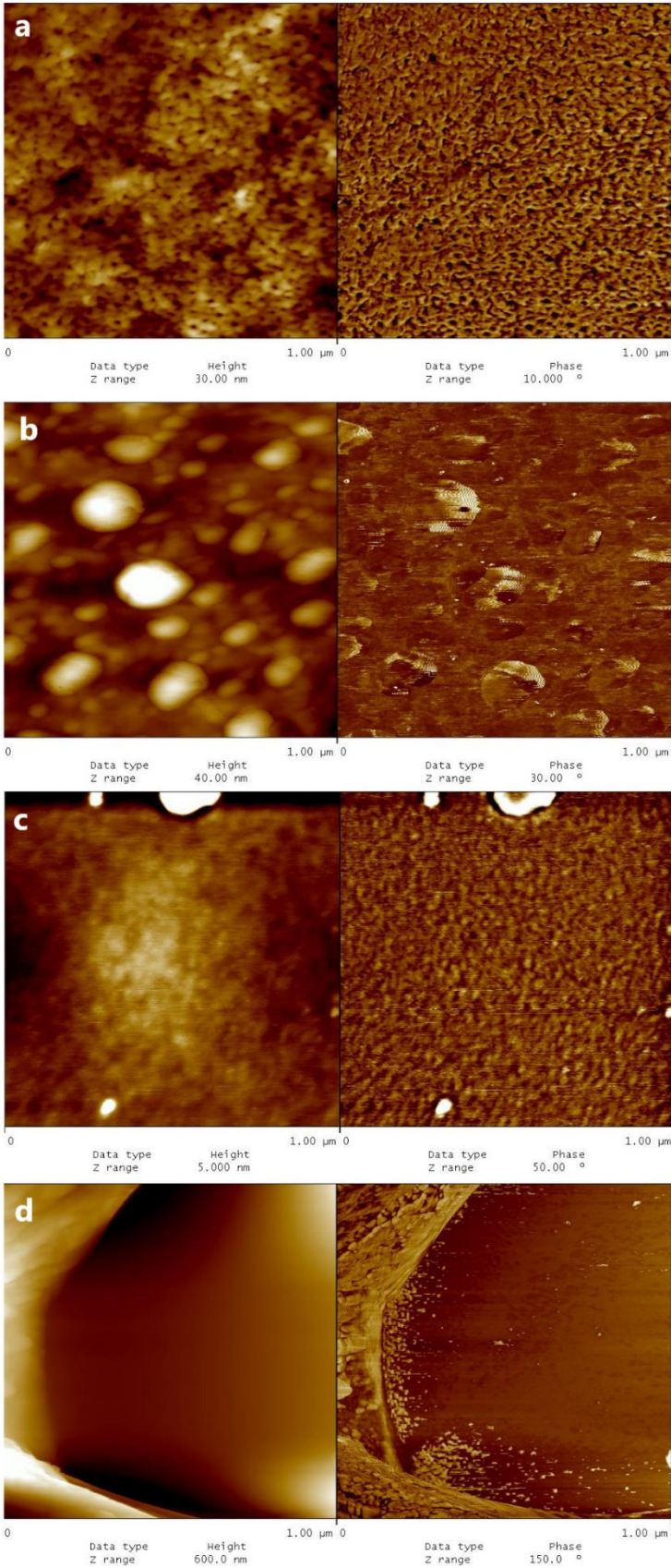


Fig 23: Imágenes de topografía (izquierda) y de contraste de fase (derecha) de las cuatro muestras analizadas; PAN (a), PAN-PDMS (b), PAN-PDMS-PiDAR (c) y PAN-PDMS-PIM (d), áreas de barrido de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Por último, se mostrarán las superficies con áreas de barrido de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$.

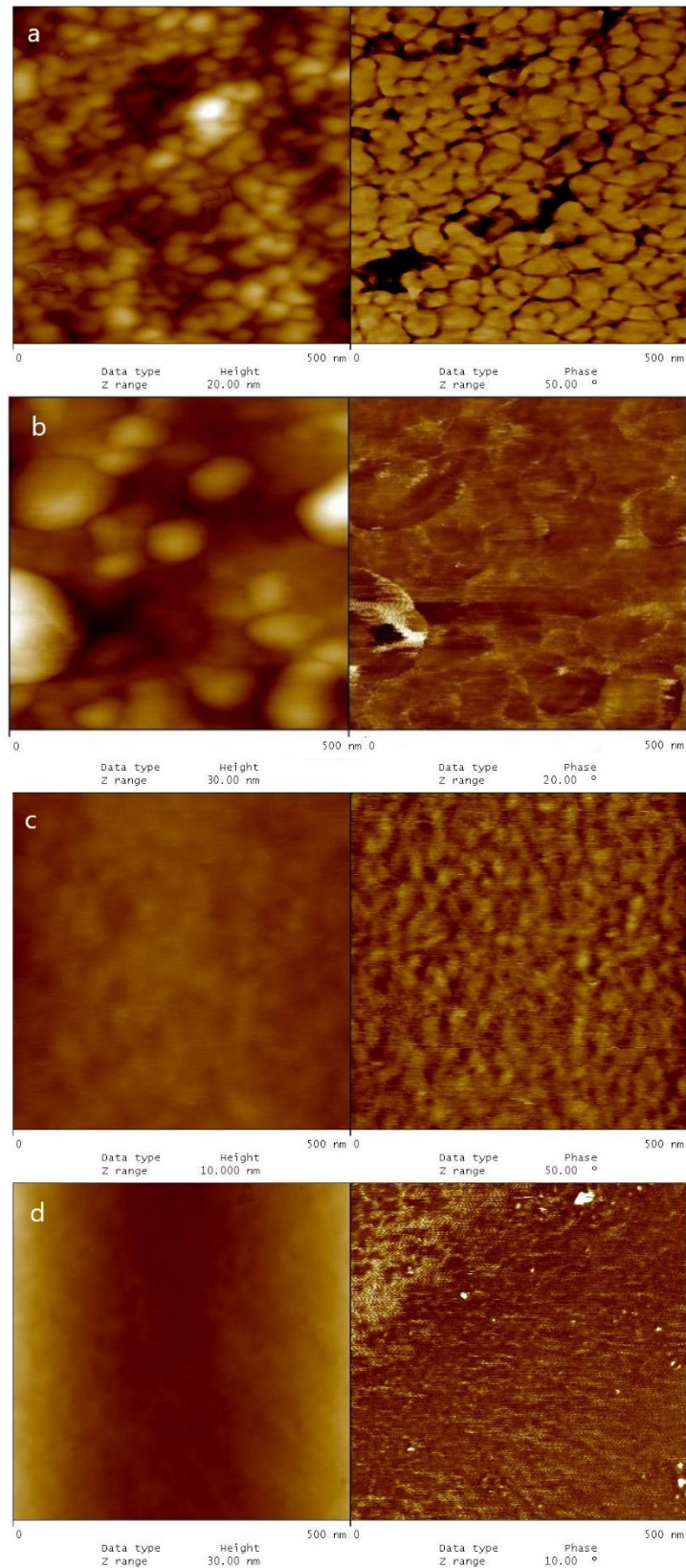


Fig 24: Imágenes de topografía (izquierda) y de contraste de fase (derecha); PAN (a), PAN-PDMS (b), PAN-PDMS-PiDAR (c) y PAN-PDMS-PIM (d), áreas de barrido de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$.

En la Fig. 24-a se puede observar claramente la estructura que forma el PAN, en contra posición tenemos a la PAN-PDMS-PiDAR y la PAN-PDMS-PIM (imagen del interior de uno de

los “poros”), donde los polímeros conforman las capas selectivas se distribuyen de forma homogénea, no habiendo zonas sin polímeros. Aunque en la muestra PAN-PDMS-PIM se vio que la topografía era bastante compleja, lo que esta imagen nos asegura (Fig. 24-d) es que toda la superficie está cubierta de PIM, aunque la acumulación es distinta según las zonas. Para la muestra de PAN-PDMS se tomó con el modo *interleave*, con la intención de obtener más información sobre su estructura (Fig. 25).

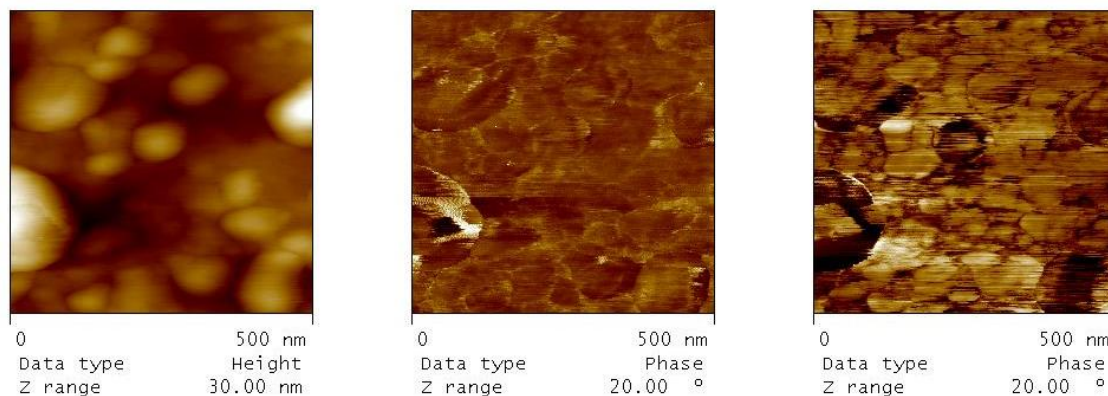


Fig 25: Imágenes de la superficie de PAN-PDMS de área de barrido de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ correspondientes a la topografía (izquierda), cambio de fase (centro) y cambio de fase con modo *interleave* (derecha).

En la Fig. 25 en las imágenes de cambio de fase se pueden llegar a ver zonas diferencias, de la introducción del PDMS en los poros del PAN.

3.2 Estudio de la rugosidad.

Para este apartado se han usado las imágenes de áreas de barrido de 1×1 y $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. El motivo para elegir estas áreas es poder centrarnos en regiones que no tienen imperfecciones ajenas a la superficie y que a la vez sean representativas de la topografía de las muestras. A continuación, se mostrará una imagen de la superficie PAN con su análisis de rugosidad tal como se realiza con el software (Fig. 26).

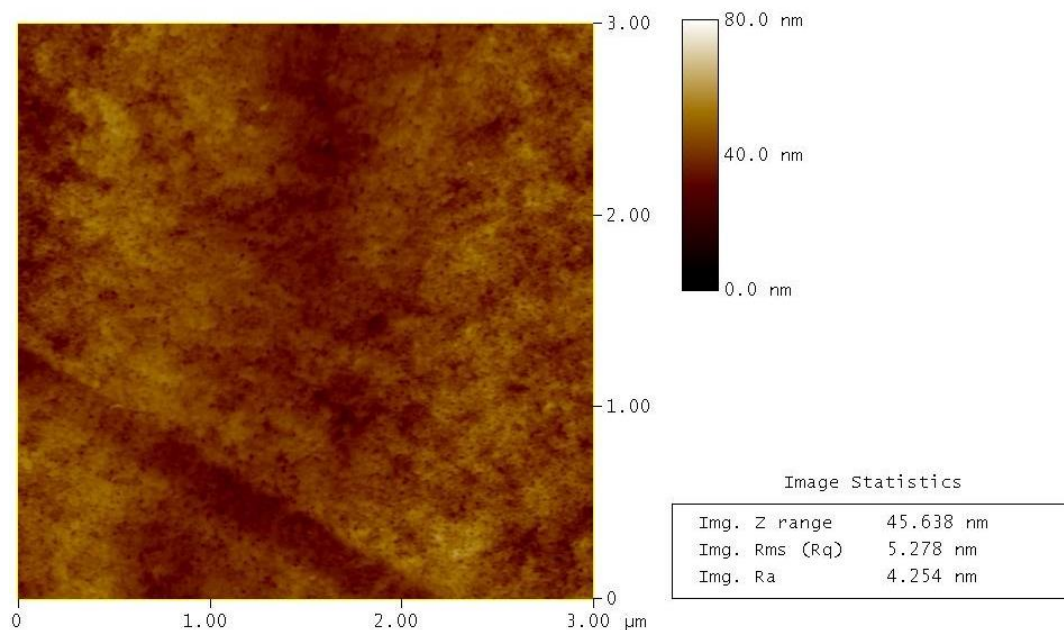


Fig 26. Análisis de la rugosidad de la superficie PAN de área de barrido $3 \times 3 \mu\text{m}^2$

En la Fig. 26 se pueden los valores de R_q y R_a en la imagen, además se puede encontrar el valor del rango Z de la imagen y el histograma para indicar los colores entra las zonas más altas y bajas de la imagen. Repitiendo esto con el resto de las muestras podemos confeccionar una tabla con los valores de las rugosidades para las áreas correspondientes (Tabla 1).

	R_a/nm	R_q/nm
PAN	4,254	5,278
PAN-PDMS	7,400	10,742
PAN-PDMS-PiDAR	0,862	1,353
PAN-PDMS-PIM	256,63	311,35

Tabla 1: Valores de las rugosidades para las superficies de área de barrido $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Con las imágenes topográficas cualitativamente podíamos ordenar las muestras de mayor a menor rugosidad. La Tabla 1 confirma estas suposiciones. Cabe destacar la alta rugosidad de la muestra PIM en comparación con el resto, siendo hasta 300 veces más rugosa que la muestra de PiDAR.

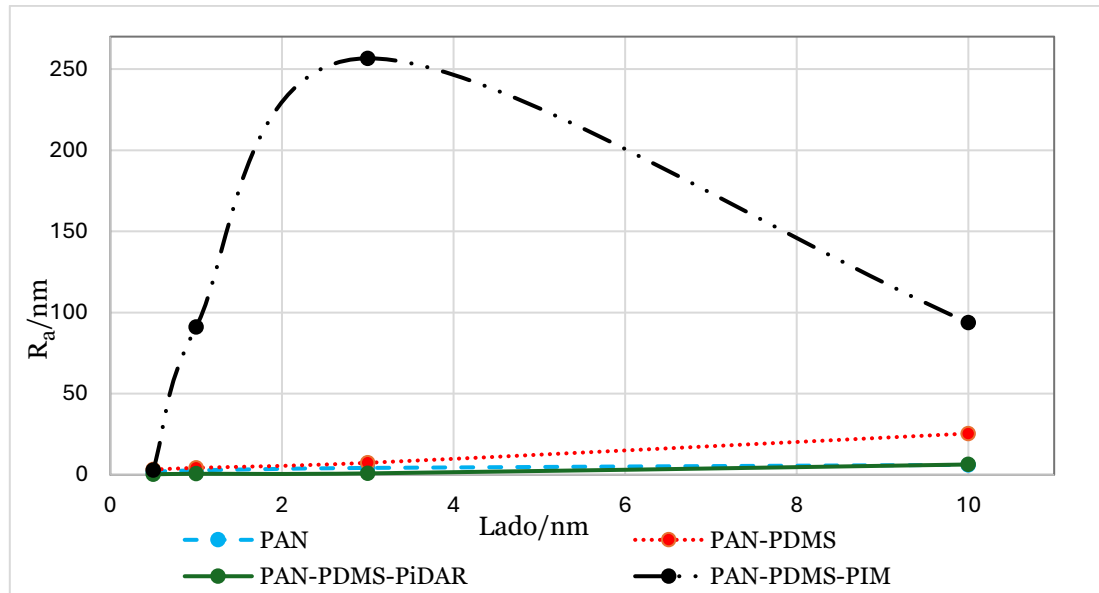
Repetiremos esta tabla para valores el área de barrido de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

	R_a/nm	R_q/nm
PAN	2,782	3,558
PAN-PDMS	4,312	6,083
PAN-PDMS-PiDAR	0,638	1,245
PAN-PDMS-PIM	91,055	117,01

Tabla 2: Valores de las rugosidades para las superficies de área de barrido $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Vemos que las rugosidades han disminuido. Esto ha ocurrido porque hemos concentrado la muestra estadística de alturas a un área que puede no ser totalmente representativa de toda la topografía de la muestra. Los puntos en los que se calcula la altura

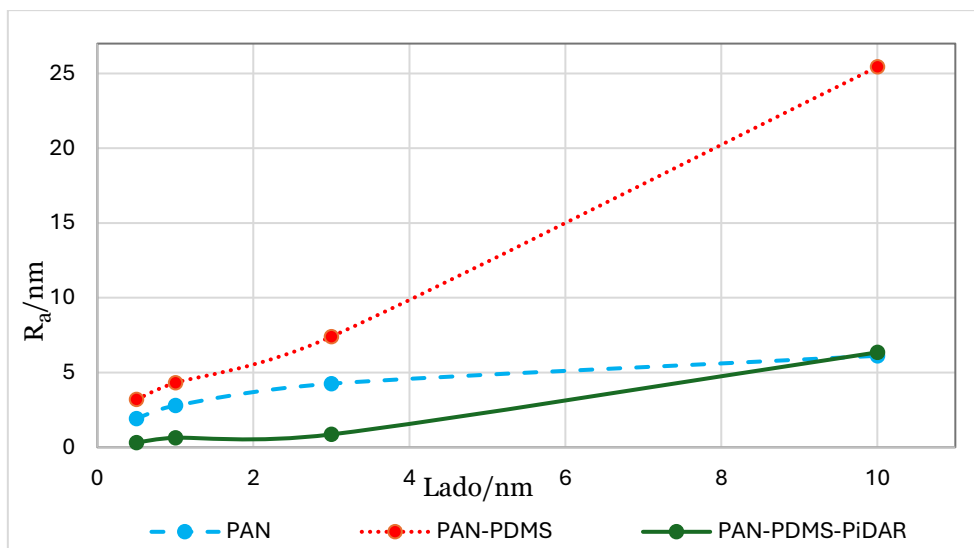
están más cerca unos de otros, la altura no varía tanto entre estos puntos como sí lo hace en una superficie mayor. Con la intención de comprobar esto, realizaremos una gráfica representando los valores de R_a frente al valor del lado del área cuadrada de barrido (Gráf. 1).



Gráfica 1: Valores de R_a en función del lado del área barrida para las 4 muestras analizadas

En todas las muestras, el valor de la rugosidad crece con la dimensión de la imagen, salvo para la muestra PAN-PDMS-PIM donde la rugosidad es tan alta que la diferencia entre las distintas alturas alcanza un máximo para la imagen de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, en la cual hay pocas figuras circulares y casi todos los puntos pertenecen o a la altura máxima o a la altura mínima, de modo que la diferencia de alturas es grande. Sin embargo, en la imagen de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, hay muchas más figuras circulares y también puntos de altura media, de modo que la estadística da un valor de la rugosidad más bajo.

Para poder ver más en detalle las tres primeras muestras, en la Gráf. 2 se presentan las muestras PAN, PAN-PDMS y PAN-PDMS-PiDAR, para las cuales podemos ver como los valores de R_a crecen con el área de barrido. El dato de la muestra de PAN-PDMS-PiDAR para el área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ es igual que para el valor del PAN. Si nos fijamos en la Fig. 21 vemos que este valor está causado por una imperfección en la muestra.



Gráfica 2: Valores de R_a en función del lado del área barrida.

3.3 Estudio de la PSD.

De acuerdo con la definición dada en el apartado 1.3 para la densidad espectral de potencia, las unidades en las que se mide son longitud al cuadrado dividido por una frecuencia espacial unidimensional, dando así longitud al cubo.

Calcularemos la PSD para una dimensión (1D); dicha elección se ha hecho en primer lugar, porque las muestras que analizamos son lo suficientemente simétricas como para poder reducir este análisis a una sola dimensión sin perder información. El segundo motivo tiene que ver con el movimiento del *tip* cuando toma datos; como hemos visto, la punta se mueve en dos ejes, el rápido y el lento. Los datos recogidos en el eje lento tienen una separación temporal mayor que en los del eje rápido esto hace que puedan perder correlación.

Cuando se realiza la PSD, el programa NanoScope versión 5.30 nos ofrece una interfaz con cursores los cuales se pueden ajustar para medir la rugosidad entre las frecuencias seleccionadas (Fig. 27). Calcularemos la R_q (RMS de acuerdo a la nomenclatura del software) eligiendo todas las frecuencias (Tabla 3).

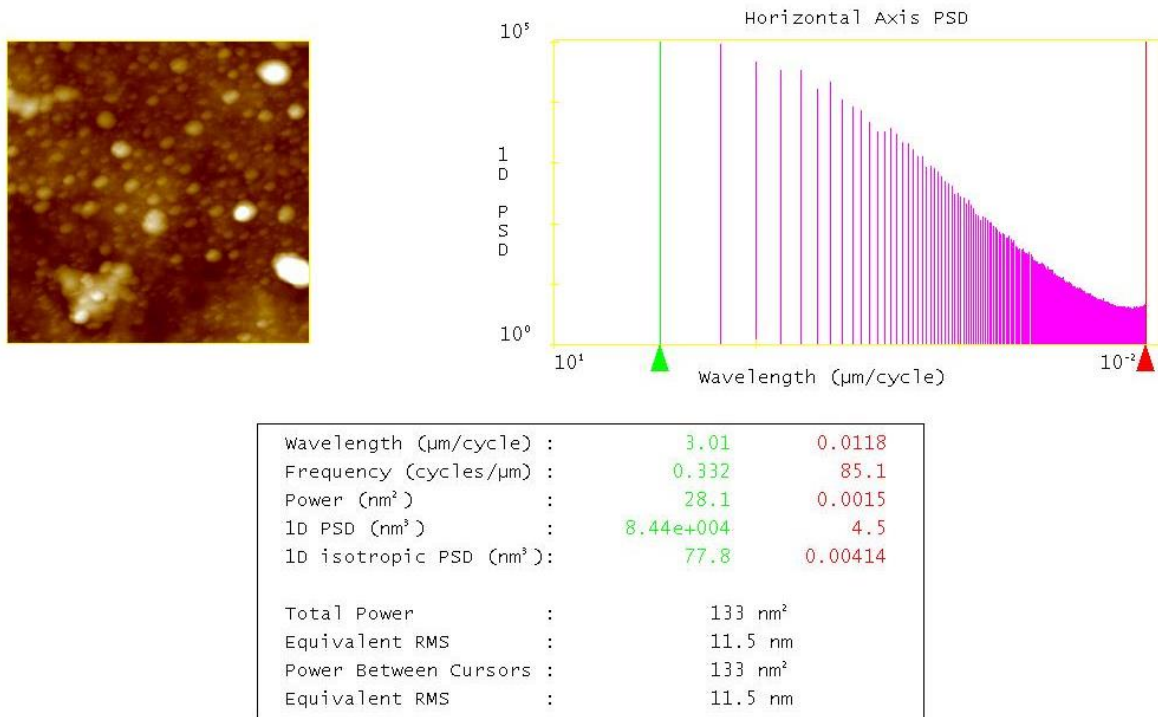


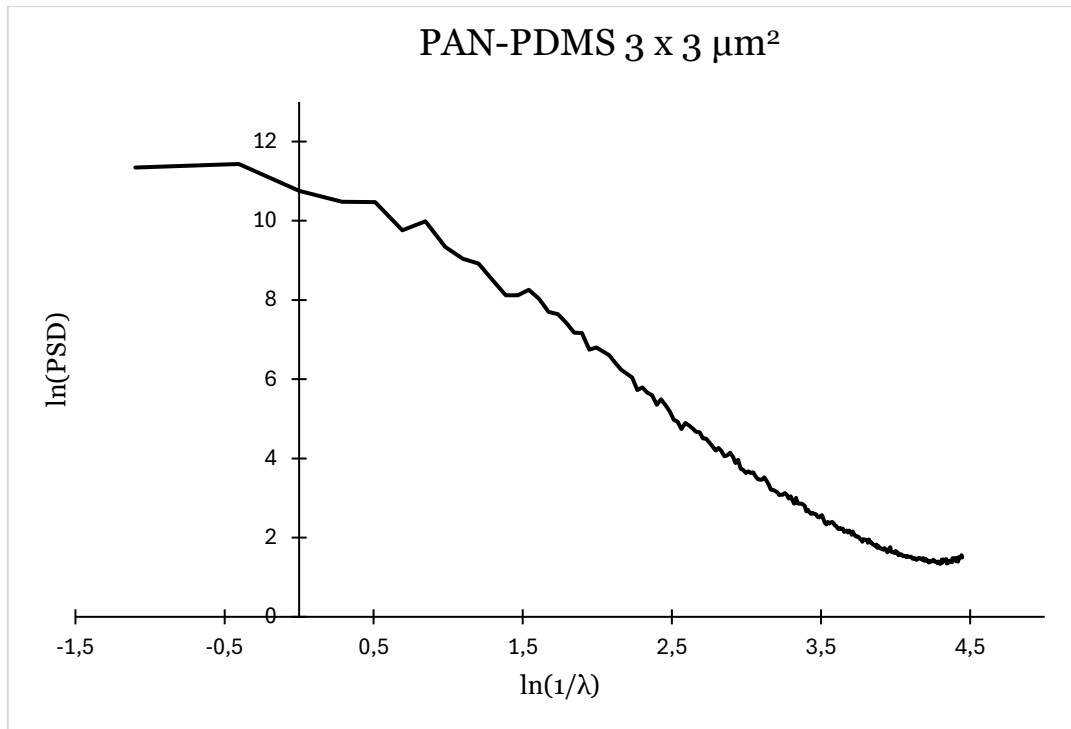
Fig 27. PSD para la muestra de PAN-PDMS de área de barrido $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

	Rq/nm
PAN	5,28
PAN-PDMS	11,5
PAN-PDMS-PiDAR	1,35
PAN-PDMS-PIM	307

Tabla 3: Valores de R_q obtenidos con la PSD para las superficies de área de barrido $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Comparando estos valores con los valores obtenidos anteriormente, Tabla 1, vemos que los dos métodos dan resultados muy parecidos.

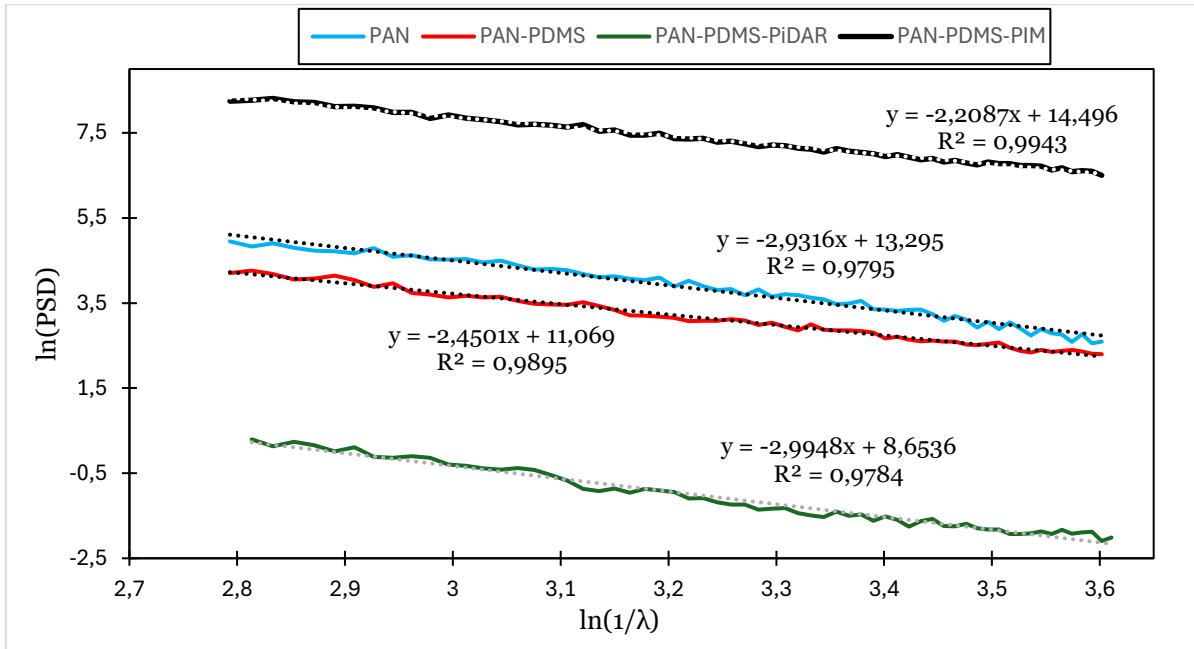
Para obtener la dimensión fractal debemos obtener la pendiente de la recta que sale de representar los valores de PSD frente a las frecuencias espaciales, en una escala doble logarítmica, como se indicó en el apartado teórico. Estos valores se han extraído con el software Nanoscope y posteriormente han sido tratados con el programa Excel. A continuación, se muestran los datos para la muestra de PAN-PDMS con un área de barrido de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ (Gráfica 3).



Gráfica 3: $\ln(\text{PSD})$ frente a $\ln(1/\lambda)$

Las unidades que se han empleado son nm^3 para la PSD y μm para λ . Al tratarse de funciones logarítmicas, dichas funciones son adimensionales. La zona en la que se calcula la pendiente es importante. Idealmente la gráfica tendría una zona de pendiente 0 seguida de una zona de pendiente constante y negativa; es esta pendiente la que se relaciona con la dimensión fractal.

En graf. 3 vemos este comportamiento con matices. Sabiendo que la frecuencia y la longitud de onda se relacionan tal que $f=1/\lambda$ y las frecuencias están equiespaciadas, de modo que la cantidad de puntos al inicio de la gráfica es menor que al final, causa directa del uso de logaritmos. Por eso es recomendable realizar la regresión en la zona con valores de $\ln(1/\lambda)$ mayores. Por otro lado, las longitudes de onda que influyen en el lado con valores de $\ln(1/\lambda)$ mayores son las más pequeñas; estas longitudes de onda son generalmente las longitudes de onda del ruido por eso el valor del PSD aumenta para las longitudes de onda más pequeñas.



Gráfica 4: Cálculo de la pendiente para cada muestra, área de barrido $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

En la Gráf. 4 se presentan los ajustes lineales a los rangos de frecuencias representativos de cada muestra: valores comprendidos entre 2,79 hasta 3,60 para $\ln(1/\lambda)$, correspondiente a longitudes de onda entre 0,061 y 0,027 μm . Esto equivale a 61 valores distintos de la PSD y λ . Los ajustes realizados tienen un coeficiente de correlación por encima de 0,95 en todos los casos. Con estos valores de las pendientes podemos calcular la dimensión fractal de acuerdo a la expresión dada en el apartado teórico (Tabla 4).

	m	R ²	Df	Desv Est Df
PAN	-2,9316	0,9795	1,034	0,027
PAN-PDMS	-2,4501	0,9895	1,275	0,016
PAN-PDMS-PiDAR	-2,9948	0,9784	1,003	0,029
PAN-PDMS-PIM	-2,2087	0,9943	1,396	0,011

Tabla 4: Valores de la pendiente (m), coeficiente de correlación (R²), dimensión fractal (Df) y su desviación estándar, para las superficies de área de barrido $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Tal y como se ha visto en análisis de muestras porosas [14], la dimensión fractal aumenta con la complejidad de la muestra de modo que cuanto más rugosa sea la muestra mayor es la dimensión fractal. Este comportamiento también se cumple para nuestras muestras. Además, la dimensión fractal tiene que ser siempre menor que la dimensión topográfica [15]. En nuestro caso estamos trabajando con imágenes en 2 dimensiones (2D), aunque el análisis se realice en 1D y en todos los casos vemos que $1 < Df < 2$.

4. Conclusiones.

En este trabajo hemos utilizado una técnica de caracterización superficial de materiales para analizar cuatro muestras diferentes: una muestra porosa (PAN), una muestra donde los poros se han tapado con un polímero (PAN-PDMS) y dos membranas densas (sin poros propiamente dichos) formadas sobre los soportes anteriores. Para la formación de esta capa densa o capa selectiva se han utilizado dos materiales distintos (PiDAR y PIM). Con el estudio topográfico se han podido observar grandes diferencias entre las distintas muestras, consecuencia del proceso de fabricación y de las características y naturaleza de los polímeros. La diferente viscosidad entre el PiDAR y el PIM ha hecho que la deposición por *dip-coating* haya dejado diferencias claras en la rugosidad de la superficie. En el caso del PiDAR, la muestra era muy regular y lisa, debido a una mejor deposición de la capa promovida por una menor viscosidad. En el caso de la muestra del PIM, la topografía fue muy compleja, presentando bastantes irregularidades y rugosidad alta, con diferencias de altura muy grandes, y la formación de lo que parecen micelas, consecuencia de la mayor viscosidad de la disolución además de una menor compatibilidad entre las capas.

De las imágenes de contraste de fase hemos podido comprobar que todas las deposiciones de las distintas capas son homogéneas. Y que, si hay diferencias, éstas se deben sólo a la topografía y no a la presencia de distintos materiales, como se ha verificado al utilizar el modo *interleave*. Desde el punto de vista del proceso de fabricación de las membranas, esto es un éxito, ya que la capa selectiva cubre toda la superficie.

El análisis de la rugosidad nos ha permitido corroborar cuantitativamente lo observado a partir del análisis de las imágenes siendo la muestra menos rugosa la PAN-PDMS-PiDAR, seguida en orden creciente por PAN, PAN-PDMS y finalmente la PAN-PDMS-PIM.

Para minimizar la influencia del área de barrido en el valor de la rugosidad, se ha hecho el análisis a partir de la PSD. Los valores de rugosidad obtenidos a partir de la PSD siguen el mismo orden que analizando directamente las imágenes de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, demostrando que es un área representativa para dicho estudio. El estudio de la PSD nos ha permitido calcular la dimensión fractal y comprobar que está dentro de los valores establecidos para una muestra de 2D y que la correlación entre los valores de D_f para las distintas muestras son coherentes con la relación entre rugosidades.

Bibliografía

- [1] G. Binnig, H. Rohrer. *Scanning tunnelling microscopy*, Surface Science 126 (1-3) (1983) 236-244. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90716-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90716-1)
- [2] P. Eaton, P. West. *Atomic Force Microscopy*. (2010) Oxford University Press. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.72>
- [3] W. R. Bowen, N. Hilal. *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*. (2009). <https://doi.org/10.1016/C2009-0-18509-4>
- [4] Veeco. *Multimode SPM Instruction Manual*. (2004).
- [5] S. N. Magonov, M. H. Whangbo. *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis* (1996) Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527615117>
- [6] R. Asmatulu, W. S. Khan. *Synthesis and applications of electrospun nanofibers* (2019) Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-00516-5>.
- [7] ICSPI, *What are AFM phase images?* <https://www.icspicorp.com/what-are-afm-phase-images/> , consultada en junio 2024.
- [8] UNMdP, *Rugosidad Superficial* <http://www3.fi.mdpu.edu.ar/tecnologia/archivos/TecFab/10.pdf> , consultada en junio 2024.
- [9] Quilinox, *¿Es lo mismo el Valor de Ra y la calidad de la superficie?* <https://quilinox.com/2020/04/21/es-lo-mismo-el-valor-ra-y-la-calidad-de-la-superficie/>, consultada en junio 2024.
- [10] Bruker, *NanoScope 8.15 Software: User Guide* <https://www.nanophys.kth.se/nanolab/afm/icon/bruker-help/Content/SoftwareGuide/NanoScope815CoverPage.htm> , consultada en junio 2024.
- [11] M. Bethencour, F. T. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, M. A. Rodríguez-Chacón. *Aplicación del análisis de Fourier al estudio de perfiles de rugosidad de muestras erosionadas*. Revista de Metalurgia 34 (1988) 7-11. <https://doi.org/10.3989/REVMETALM.1998.V34.IEXTRA.698>
- [12] O. Y. Quintero, J. R. Delgado. *Estimación del exponente de Hurst y la dimensión fractal de una superficie topográfica a través de la extracción de perfiles*. Comunicación a congreso Geomatemática 2013, Bogotá (Colombia) (2013). <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.23605.78564>
- [13] I. Nieto. *Medida del espectro de la rugosidad y de la dimensión fractal a escalas nano y micrométricas mediante técnicas AFM (Microscopio de fuerzas atómicas)*. Trabajo Fin de Máster, Universidad de Murcia (2008).
- [14] O. Agboola, M.S. Onyango, P. Popoola, O, A. Oyewo, *Fractal Geometry and Porosity*, Capítulo 10 del libro *Fractal Analysis - Applications in Physics, Engineering and*

Technology, F. Brambilia (Ed.) (2017), IntechOpen.
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68201>

- [15] P. Pavón-Domínguez, M. Díaz-Jiménez, *Characterization of synthetic porousmedia images by using fractal and multifractal analysis*, International Journal on Geomathematics 14 (2023) 27. <https://doi.org/10.1007/s13137-023-00237-6>