

Annexe F

Microscopie à Force Atomique

1 Introduction.....	211
2 Instrumentation.....	212
2.1 Le levier.....	212
2.2 La pointe.....	213
2.3 La tête optique.....	214
2.4 La céramique piézoélectrique.....	214
3 Le mode contact.....	215
3.1 Le mode à déflexion constante.....	216
3.2 Le mode à hauteur constante.....	216
3.3 Les courbes de force.....	216
4 Le mode vibrant.....	218
4.1 Introduction et fonctionnement.....	218
4.2. Informations originales accessibles par le mode vibrant.....	218
4.3 Comparaison : mode contact / mode vibrant.....	219
5 Perturbations de l'information recueillie.....	220
5.1 Perturbations induites par la pointe.....	220
5.2 Perturbations induites par la céramique piézoélectrique.....	221
5.3 Perturbations induites par les photodiodes.....	221

1 Introduction

La conception d'un microscope à force atomique (AFM) part de l'observation suivante : lorsque la pointe d'un tel microscope sonde une surface, les distances de travail (de l'ordre de l'angström) sont telles que des forces non négligeables s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Un dispositif capable d'amplifier les variations locales de ces forces au cours du balayage devrait permettre **une cartographie de force à l'échelle atomique, révélatrice de la topographie de surface**. Le dispositif amplificateur le plus simple est un levier dont la pointe est solidaire.

C'est sur ces considérations simples qu'est naît l'idée du microscope à force atomique : fabriquer un **profilomètre à très haute résolution**. Le succès qui en suivit la réalisation fut immédiat. Les avantages sont énormes puisque l'on peut analyser tout type de matériau, et le plus souvent à l'air (il existe maintenant des microscopes fonctionnant en ultra-vide, si l'étude l'impose). Les cartographies des forces peuvent être obtenues à l'échelle atomique si l'état de la surface le permet (surfaces peu rugueuses). Les fenêtres d'analyse vont de la fraction de nanomètre jusqu'à des dizaines de micromètres, ce qui permet d'avoir une vision à l'échelle mésoscopique d'une surface.

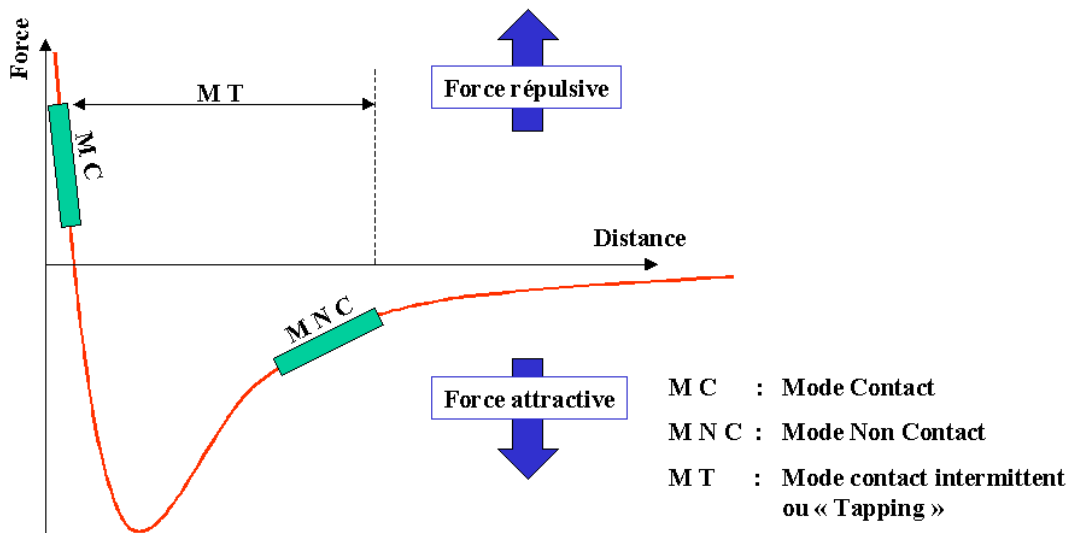


Figure 1. Les trois modes principaux de fonctionnement sont associés à deux domaines d'interactions pointe-échantillon différents.

Le principe de la microscopie champ proche est le suivant : le levier sur lequel la pointe est fixée va se rapprocher très près de la surface à étudier (de l'ordre du nanomètre) et va donc être soumis tout d'abord à des forces attractives, puis répulsives. La Figure 1 montre l'évolution de la force d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance les séparant (potentiel de Lehnard-Jones). A partir de cette évolution nous relevons 3 modes principaux de fonctionnement, associés à 2 domaines d'interactions pointe-échantillon différents : le **mode contact**, le **mode non-contact**, et le **mode contact intermittent (ou mode tapping)**.

2 Instrumentation

Les microscopes à sonde locale possèdent tous un certain nombre de caractéristiques communes. L'appareillage est typiquement constitué :

1. d'une **pointe** très fine permettant une mesure locale,
2. d'un ressort de faible constante de raideur (**levier**) sur lequel est accrochée la pointe,
3. d'une méthode de détection de la **déflexion du ressort**,
4. d'un système mécanique permettant de **déplacer l'échantillon par rapport à la pointe**. Ce sont en fait des éléments piézoélectriques de haute précision qui assurent le mouvement en z et le balayage en x et y de l'échantillon.
5. d'un système de rétroaction, soit pour maintenir la force d'interaction constante ou bien pour fixer la position de l'échantillon en z. C'est une **boucle d'asservissement**.
6. d'une **isolation des vibrations extérieures**. L'appareillage peut être suspendu par des ressorts ou posé sur un socle en caoutchouc. Un autre moyen d'isoler le microscope des vibrations du bâtiment est de le placer sur une table montée sur coussins d'air.
7. d'un ordinateur pour **acquérir les mesures et les convertir en images**.

2.1 Le levier

Les leviers sont commercialisés avec différentes longueurs et formes (poutre et trapèze). Leurs constantes de raideurs varient entre 0.01 et 50 N/m. **La forme de la pointe et la constante de raideur K** du cantilever sont des paramètres importants pour les mesures d'AFM. La constante de raideur K du cantilever rectangulaire est exprimée par la relation :

$$K = \frac{wEt^3}{4L^3} \quad (1)$$

où E est le module d'élasticité (en $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$), w la largeur, L la longueur et t l'épaisseur.

La constante de raideur K dépend fortement de l'épaisseur de la pointe, laquelle est plus facile à mesurer que w et t.

2.2 La pointe

La forme et la taille de la pointe sont des paramètres essentiels pour la microscopie à force atomique. Afin que l'analyse se fasse localement à l'échelle atomique, il faut que la pointe soit la plus fine possible. **Le rayon de courbure à son extrémité doit être le plus petit possible.** Pour des études en mode non-contact, les forces sont à longue portée et les atomes d'une grande partie de la pointe contribuent à la force d'interaction. Tandis que s'il y a contact entre la sonde et la surface, on peut penser que seule la structure à l'extrémité de la pointe joue un rôle important dans les mécanismes d'interaction.

Sur la Figure 2 et la Figure 3 des pointes en nitrure de silicium Si_3N_4 ou en silicium cristallin sont montées sur leur bras métallique très mince appelé levier. L'extrémité de cette pointe peut être modélisée par une sphère de rayon de courbure compris entre 2 et 50 nm. Le levier, assimilable à un ressort de faible raideur (0,01 à 50 N/m), est fixé à sa base sur une plaquette de mica assurant la rigidité de l'ensemble.

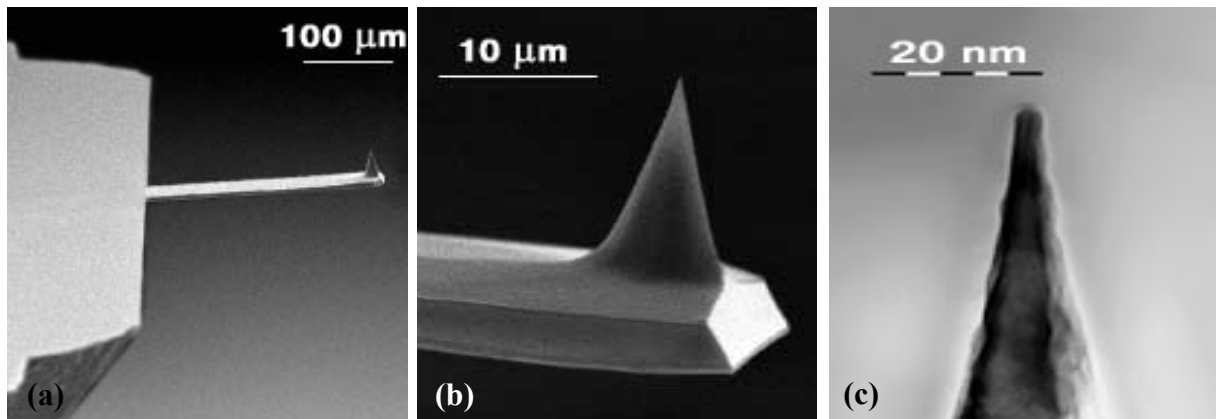


Figure 2. Images de microscopie électronique à balayage : (a) d'un exemple de levier utilisé en mode contact intermittent ; (b) et (c) de la poutre à l'extrémité de la pointe.

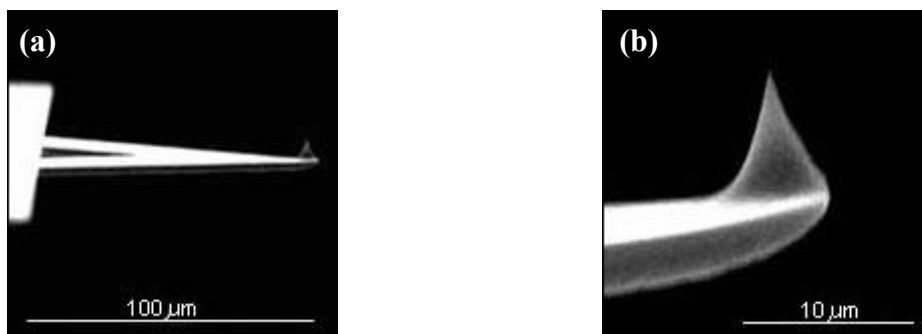


Figure 3. Images de microscopie électronique à balayage : (a) de levier utilisé en mode contact, (b) de l'extrémité du levier avec sa pointe.

2.3 La tête optique

La tête optique est le système permettant de **détecter la déflexion du ressort**. Ce système se compose d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique. Cette cellule photoélectrique (photodétecteur) formée de quatre photodiodes permet de recueillir les déflexions du levier (cf. Figure 4).

Un réglage précis permet de focaliser le faisceau laser, issu de la diode, sur l'extrémité du cantilever, qui est recouvert d'une fine couche réfléchissante. Ce dépôt réfléchit le faisceau vers les quatre photodiodes *via* le miroir. Comme les déflexions du levier sont les plus importantes à son extrémité, il est primordial d'optimiser le réglage du faisceau afin d'obtenir une sensibilité maximale.

En fonction de la rugosité de la surface différentes déflexions du levier seront observées : il sera défléchi vers le haut si la surface présente des bosses, et vers le bas si elle présente des creux. **Ces déflexions du cantilever provoquent des déviations du faisceau laser réfléchi**, ce qui se traduit par des différences d'éclairement entre les photodiodes. Elles sont alors converties en différence de tension, puis en unités de longueur après de délicats réglages de calibrages. Une topographie de la surface peut ainsi être réalisée.

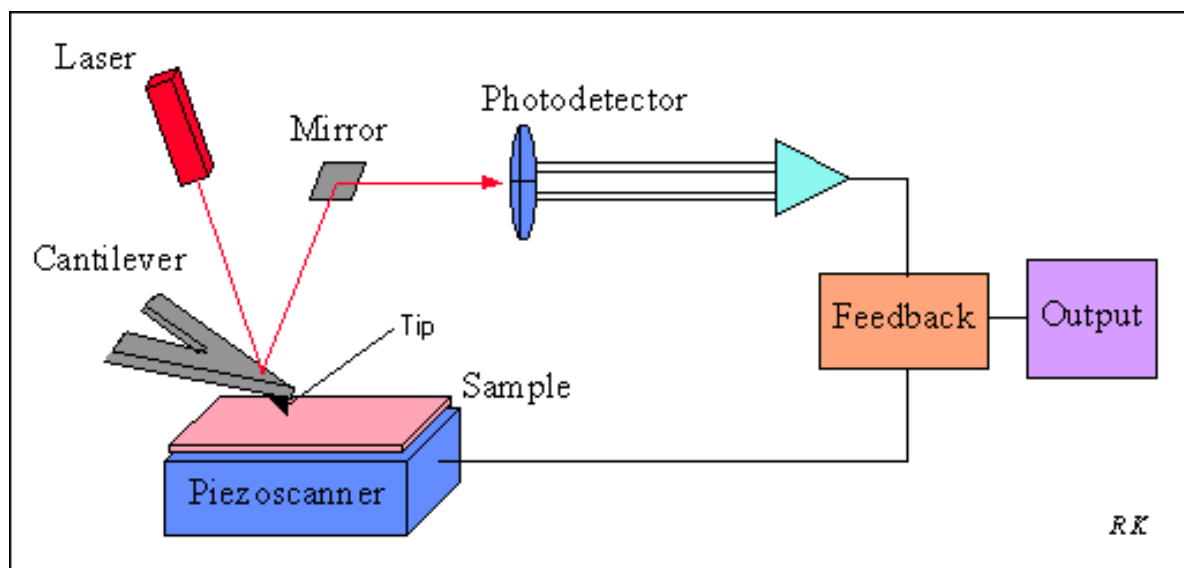


Figure 4. Schéma de principe du système de détection de la déflexion du ressort.

2.4 La céramique piézoélectrique

Le déplacement de la pointe ou de l'échantillon est réalisé par un système piézoélectrique qui assure des microdéplacements inférieurs au dixième d'angström, latéralement et verticalement. Dans les appareils commerciaux, on trouve la forme en tube. Un tube est composé de 5 parties séparées les unes des autres par des couches isolantes. Chaque partie, recouverte d'un matériau conducteur, est reliée par des connexions électriques à un générateur de tension. En appliquant une tension à une des électrodes, la partie

correspondante du tube a une dilatation perpendiculaire. Ainsi **le déplacement latéral X Y est obtenu par contrôle des tensions appliquées aux électrodes** disposées à 90° l'une de l'autre.

Le matériau actuellement utilisé dans les systèmes à champ proche est le PZT (Plomb-Zirconium-Titane), dont les propriétés diffèrent suivant les concentrations de plomb, de zirconium, de titane et d'additifs ajoutés. Ces matériaux piézoélectriques permettent des déplacements très faibles, inférieurs à l'angström, mais ils présentent néanmoins des inconvénients importants, notamment leur hystérèse lors d'un balayage aller et retour, qui peut atteindre jusqu'à 10% de la distance balayée. C'est pourquoi d'autres matériaux peuvent être utilisés, comme le PMN (Plomb-Magnésium-Nobium) ou le PLZT (Plomb-Lanthane-Zirconium-Titane) qui présenterait la plus faible hystérèse.

Le scanner piézoélectrique, caractérisé par les débattements en X-Y et Z, est fabriqué par frittage permettant d'obtenir un solide polycristallin, dont les dimensions changent lors de l'application d'une tension. Chaque cristal dans un matériau piézoélectrique possède un moment dipolaire. Celui-ci provoque un mouvement du cristal en réponse à l'application d'une tension. C'est ainsi qu'après la mise en forme par frittage, les moments dipolaires du scanner doivent être alignés par une procédure appelée «poling». Le traitement consiste à chauffer le scanner jusqu'à 200°C pour libérer les dipôles, et à appliquer une tension continue pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la plupart des dipôles deviennent alignés. Le scanner est ensuite refroidi pour geler les dipôles dans cet état d'alignement.

Ainsi, avant de chauffer un échantillon, il faut impérativement isoler thermiquement le scanner (la température de Curie pour les matériaux PZT est proche de 150°C) afin de préserver la calibration et les caractéristiques du scanner.

Un autre inconvénient est le fait que **les tubes piézoélectriques ne présentent pas une relation linéaire entre le déplacement et le voltage appliqué**. Ainsi, lors de balayages supérieurs au μm , il est nécessaire de corriger cet effet, alors que pour la résolution atomique, c'est à dire au plus sur 400 Å, on peut considérer qu'il n'y a pas de problème de linéarité.

3 Le mode contact

Lorsque la pointe se rapproche de la surface, les nuages électroniques des atomes composant la pointe appuie progressivement sur les nuages électroniques des atomes situés en surface de la zone analysée : l'interaction entre ces nuages crée une **force répulsive**.

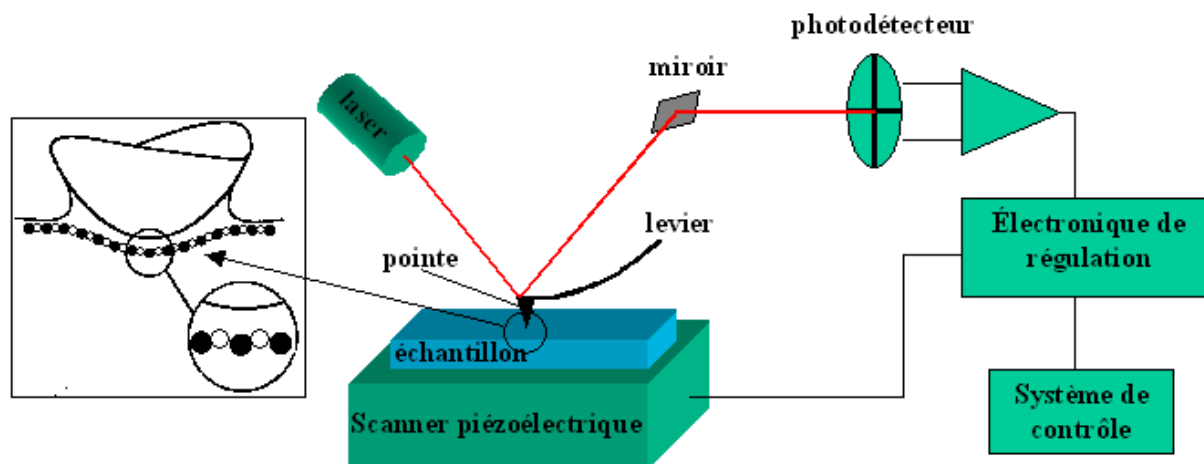


Figure 5. Schéma de principe du microscope fonctionnant en mode tapping.

Ces forces répulsives s'expriment pour de très faibles distances interatomiques, elles sont donc très sensibles aux variations de distance entre la pointe et l'échantillon. Les variations des forces de répulsion imposées par le relief sont alors exploitées pour enregistrer des images. **Le contraste observé s'identifie donc à la représentation de la densité électronique de la surface étudiée.** Il existe différents modes de fonctionnement en mode contact :

3.1 Le mode à déflexion constante

Lors du balayage de la pointe sur la surface, la déflexion du ressort est maintenue constante grâce à la boucle d'asservissement. La pointe suit une **trajectoire d'« isoforces »**. Ainsi lorsqu'un obstacle apparaît sur la surface, la boucle de régulation commande le déplacement du tube piézoélectrique dans la direction z. La valeur de ce déplacement correspond exactement à la distance qui doit être appliquée pour garder la flexion du ressort constante. Les images ainsi formées donnent des informations sur la **topographie des surfaces**.

3.2 Le mode à hauteur constante

Ce mode de fonctionnement est caractérisé par la mesure directe des variations de flexion de la lame de ressort. A partir de ces mesures, il est possible de déterminer les forces qu'exerce la surface sur la pointe à l'aide de l'équation $F = c \cdot \Delta z$. Le contraste des images résultantes est représentatif des **variations de forces relatives aux interactions pointe – surface**.

3.3 Les courbes de force

Ces courbes sont obtenues par soustraction de la déflexion du cantilever (ΔD) par rapport à sa position d'équilibre ($\Delta D=0$) et ceci en fonction de la position Z de l'échantillon. La courbe de force est alors obtenue en convertissant le déplacement du cantilever en force à l'aide de la relation :

$$F = K \cdot \Delta D$$

où K est la constante de raideur du cantilever libre. La force totale F sera donc dominée par les interactions répulsives dans la région de $\Delta D > 0$ (compression du cantilever ; $F > 0$), et attractives dans la région de $\Delta D < 0$ (extension du cantilever ; $F < 0$).

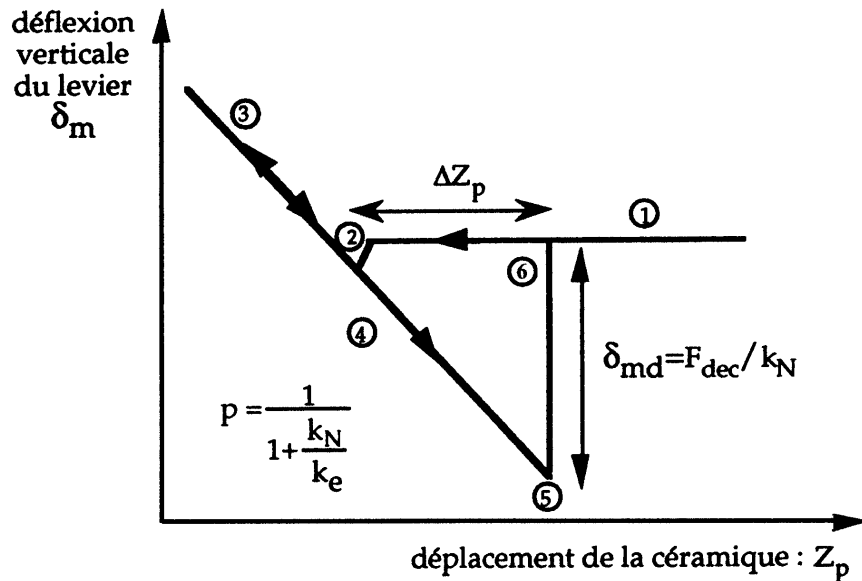


Figure 6. Détail d'une courbe de déflexion en mode contact.

Si l'on représente la déflexion verticale du levier en fonction du déplacement de la céramique, on obtient le graphique de la Figure 6 :

- ① La céramique rapproche l'échantillon de la pointe sans qu'il y ait d'interactions entre eux.
- ② Instabilité mécanique due aux interactions attractives Van der Waals entraînant le plongeon de la pointe sur l'échantillon.
- ③ La céramique poursuit sa montée et le cantilever est fortement défléchi vers le haut.
- ④ La céramique descend et entraîne le cantilever, qui passe d'un état comprimé à un état d'extension. La pointe suit le mouvement sans décoller car elle est reliée à la surface par des forces d'adhésion et de capillarité.
- ⑤ La céramique continue de descendre. Seules les forces d'adhésion et de capillarité maintiennent la pointe en contact avec la surface.
- ⑥ Le contact pointe – surface devient instable et entraîne une rupture totale du contact : la pointe décolle et revient à son état d'équilibre.

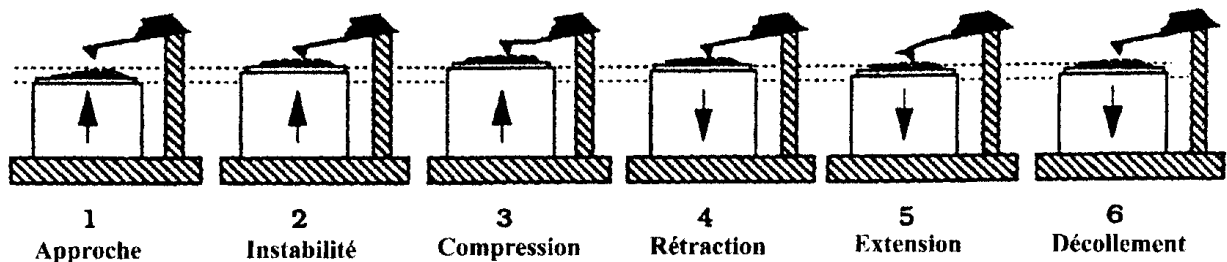


Figure 7. Positions successives de la céramique correspondant à la courbe de déflexion de la Figure 6.

4 Le mode vibrant

4.1 Introduction et fonctionnement

Dans les conditions opératoires du mode contact, les forces sont relativement importantes, et rendent difficiles les études de **matériaux mous**. Les forces exercées par la pointe sur des surfaces organiques doivent être les plus faibles possibles, afin de ne pas déformer la structure des films en déplaçant les molécules avec la pointe. L'AFM en mode contact intermittent (appelé aussi **mode vibrant** ou encore **mode tapping**) évite de tels effets. Dans ce mode de fonctionnement, la surface est imagée en faisant osciller le cantilever soit exactement, soit près, de sa fréquence de résonance. La fréquence de résonance est propre à chaque levier car elle dépend, entre autres, de la géométrie et de la masse de celui-ci. Typiquement, les fréquences d'oscillations sont de quelques dizaines de kHz à quelques centaines de kHz. L'oscillation du ressort est obtenue au moyen d'un piézoélectrique bimorphe (cf. Figure 8).

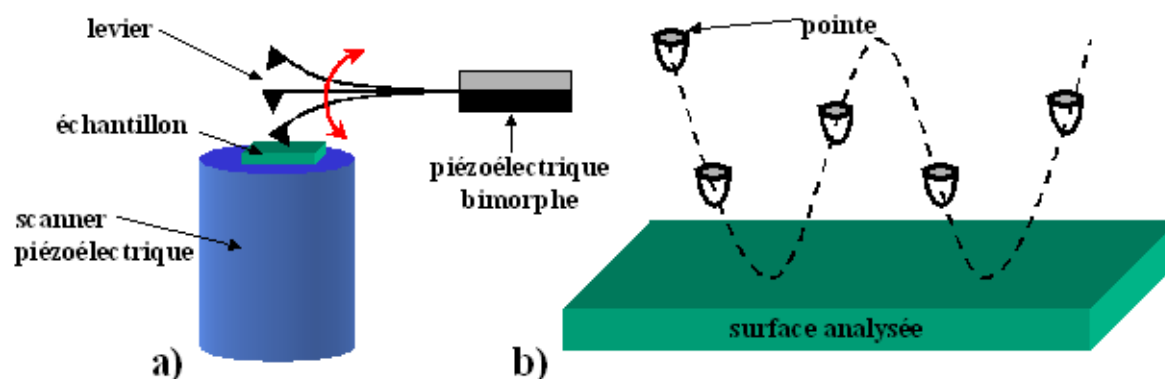


Figure 8. Schéma de principe du microscope fonctionnant en mode tapping.

Le gradient des forces de van der Waals, dues à l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon, modifie alors la constante de force effective, la réponse en fréquence et l'amplitude d'oscillation du ressort. Suivant le mode de détection, on mesure soit la modification d'amplitude d'oscillation à une fréquence donnée (technique de **modulation d'amplitude**), soit le déplacement de la fréquence de résonance (technique de **modulation de fréquence**). C'est la technique de modulation d'amplitude qui est plus communément utilisée. Cette variation d'amplitude (ou de fréquence, suivant la technique utilisée) pourra être utilisée dans la boucle d'asservissement pour suivre le relief (**topographie**) de la surface de l'échantillon. Pour que les variations de l'amplitude ou de la fréquence soient mesurables, il faut que l'écart entre la pointe et la surface soit d'environ 100 Å car les forces de van der Waals sont très faibles et décroissent rapidement avec la distance. De ce fait, les distances de fonctionnement pointe-surface sont bien plus grandes dans ce mode qu'en mode contact. La résolution latérale est relativement faible, elle est typiquement d'une centaine d'angströms.

4.2. Informations originales accessibles par le mode vibrant

Au-delà de la topographie, la technique de **détection de phase** permet d'accéder directement à la nature des couches étudiées. Pour cela, il faut disposer d'un module de détection de phase. Le fonctionnement de ce mode réside dans la détection, par les photodiodes, d'un

retard de phase du signal de réponse de vibration du levier par rapport au signal d'excitation de ce dernier (cf. Figure 9a). Ce déphasage est très sensible aux propriétés du matériau étudié, comme l'adhésion ou la viscosité (cf. Figure 9b). L'**image topographique** et l'**image en phase** peuvent être prises simultanément, ce qui permet alors d'aller au-delà de la topographie et d'obtenir des informations physiques sur la couche étudiée.

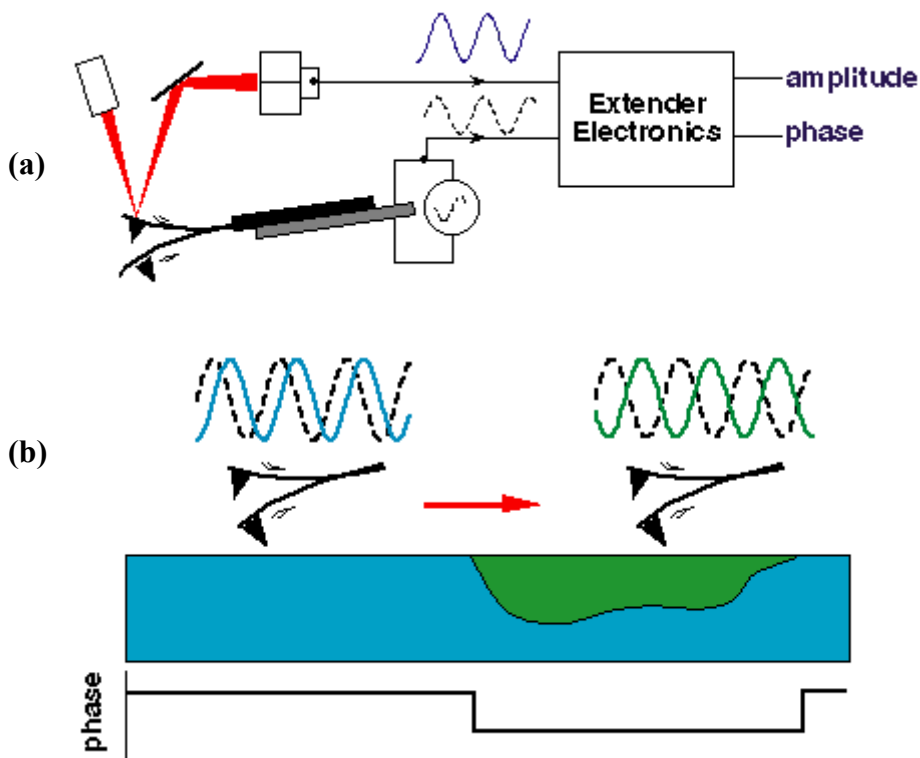


Figure 9. Principe de fonctionnement en mode vibrant avec détection de phase. (a) Schéma de la tête optique avec son système de détection de retard de phase. (b) Le passage de la pointe sur une zone de l'échantillon adhérant plus fortement entraîne une augmentation du retard de phase.

4.3 Comparaison : mode contact / mode vibrant

Le **mode contact** conduit à des images de surface bien résolues de nombreux matériaux inorganiques et organiques. Ceci s'explique par la taille de la pointe : malgré les grandes forces appliquées et la large zone de contact de la pointe sur l'échantillon, tous les atomes de la pointe ne contribuent pas également à la force répulsive entre la pointe et l'échantillon. Cette technique peut ainsi conduire à la **détection d'un contraste de résolution atomique**. Ce mode nous donne des informations diverses et nous permet, en particulier :

- **De donner une image de la surface** : cette technique permet d'obtenir une image de la surface du matériau sondé dans une grande gamme d'échelle (du micromètre au nanomètre). Ces images donnent accès à la topographie de la surface, à sa rugosité et éventuellement à sa structure moléculaire.
- **D'étudier des propriétés physiques du contact pointe-surface** : par l'intermédiaire des « courbes de force » nous pouvons remonter aux propriétés physiques du contact pointe-surface, notamment aux forces de décollement et d'adhésion.

- **D'étudier la tribologie** : ce mode offre également la possibilité d'étudier des phénomènes de frottement (friction, torsion) entre la pointe et la surface à l'échelle nanométrique.

Le mode contact intermittent permet :

- **D'éviter la détérioration** de la surface d'échantillons fragiles. En effet, en mode contact, des forces de tension de surface capturent la pointe et l'attirent vers l'échantillon. Les forces appliquées sur la surface sont alors de l'ordre de quelques nanonewtons, ce qui suffit à détruire ou endommager certains échantillons. Dans le mode contact intermittent, le contrôle précis de l'amplitude des oscillations du cantilever en fonction de la distance pointe-surface permet de minimiser les forces appliquées par la pointe sur l'échantillon et tendre vers la fraction d'un nanonewton, ce qui est significativement plus faible que celles qui sont rencontrées en mode contact.
- **D'obtenir des informations topographiques de la surface**, basées sur l'analyse des images enregistrées à amplitude constante.
- **D'obtenir des informations physiques de la surface**. La zone étudiée d'un échantillon peut contenir des informations diverses, telles que la viscosité, l'adhésion, etc. La détection de phase permet d'observer des variations de ces propriétés.

5 Perturbations de l'information recueillie

5.1 Perturbations induites par la pointe

La pointe est l'un des éléments les plus importants du microscope à force atomique car c'est elle qui réagit à la structure de la surface analysée. **Sa forme géométrique** influence fortement la nature des images de surface obtenues, et peut introduire de grandes différences entre la topographie visualisée et la topographie réelle. A titre d'exemple, la Figure 10 met en évidence l'effet d'une pointe déformant la géométrie de la surface.

Cependant, compte tenu de la taille de la pointe, une connaissance exacte de sa forme est actuellement impossible (elles possèdent tout de même un rayon de courbure garantie à 10 nm). Afin d'évaluer la forme et la taille des pointes, de nombreuses techniques basées sur des surfaces modèles ont été étudiées ces dernières années.

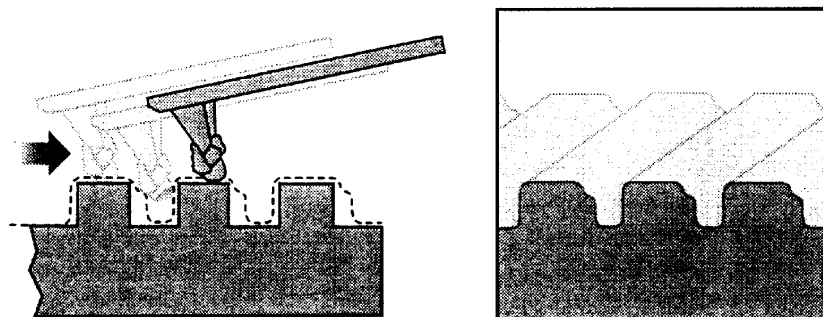


Figure 10. Perturbations induites sous l'effet d'une pointe multiple : (a) topographie réelle ; (b) topographie visualisée.

5.2 Perturbations induites par la céramique piézoélectrique

La relation entre le déplacement théorique et le déplacement vertical réel de la céramique piézoélectrique formant le « scanner » n'est pas linéaire. En effet, cette céramique piézoélectrique présente une réponse sous forme d'**hystérèse** lorsqu'elle se déplace verticalement vers le haut (extension) puis vers le bas (rétraction). En plus des phénomènes de non-linéarité et d'hystérèse, la céramique est soumise à un phénomène de **dérive verticale** dans le temps. Afin de limiter cet effet, il convient de réaliser un « préchauffage » du scanner.

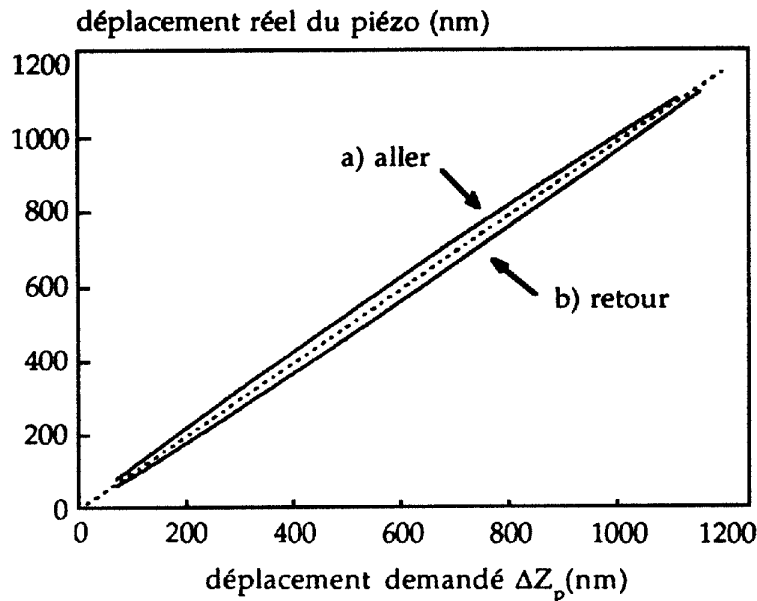


Figure 11. Non-linéarité de la réponse d'un scanner piézoélectrique.

5.3 Perturbations induites par les photodiodes

La cellule photoélectrique est composée de quatre photodiodes : Q_1 et Q_2 (celles du haut), Q_3 et Q_4 (celles du bas), dont chacune présente une tension électrique proportionnelle à la surface éclairée. Une déflexion du levier entraîne un déplacement du faisceau réfléchi sur les photodiodes, ce qui provoque une variation d'éclairage entre elles (cf. Figure 12), et donc une variation de tension. Ce dispositif de détection permet de mesurer les déflexions verticales et latérales du cantilever.

La différence d'éclairage entre $Q_1 + Q_2$ et $Q_3 + Q_4$ donne le signal de déflexion verticale, alors que la différence d'éclairage entre $Q_1 + Q_3$ et $Q_2 + Q_4$ fournit le signal de torsion latérale. Afin de mesurer correctement les déviations du faisceau lumineux, il faut que les quatre photodiodes soient parfaitement alignées par rapport à l'axe du levier. Un alignement parfait des photodiodes est réalisé lorsque les deux conditions suivantes sont satisfaites : **les tensions $(Q_1 + Q_2) - (Q_3 + Q_4)$ et $(Q_1 + Q_3) - (Q_2 + Q_4)$ sont nulles.**

La dynamique du système de détection est comprise entre -10 et 10 volts, cependant la réponse des photodiodes n'est linéaire qu'entre ± 3 volts.

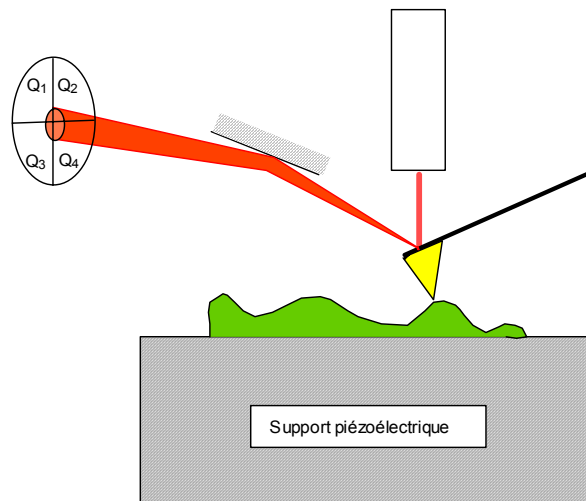


Figure 12. Schéma de la cellule photoélectrique, composée de quatre photodiodes Q₁, Q₂, Q₃ et Q₄.