

## Microscopie à force atomique

### I. Généralités

#### Sommaire

1. Introduction.....	1
2. Principe de fonctionnement.....	1
3 Le levier .....	3
4 La pointe .....	4
4.1 Principales caractéristiques .....	4
4.2 l'usure des pointes.....	4
4.3 La résolution et les artefacts.....	5
4.4 Mesure du rayon de courbure de la pointe ..	6

#### 1. Introduction

Pour cartographier la surface d'une pièce à l'échelle du millimètre ou du micromètre, ce ne sont pas les méthodes qui manquent. Les machines à mesurer tridimensionnelles, les profilomètres, les stations de mesure optique, les microscopes...s'appuient sur des palpeurs optiques ou à contact pour balayer la surface du matériau et en déterminer le relief.

A l'échelle nanométrique, c'est une autre histoire...Les forces interatomiques (forces électrostatiques, de Van der Waals, etc...) ne sont plus négligeables et elles doivent être prises en compte dans le principe de mesure. La microscopie à force atomique\* (Atomic Force microscopy ou AFM) fait mieux que cela : elle s'appuie sur ces forces pour caractériser l'état de surface des matériaux, et même un certain nombre de ses propriétés physicochimiques (électriques, magnétiques, mécaniques, etc...), indépendamment de la nature de l'échantillon.

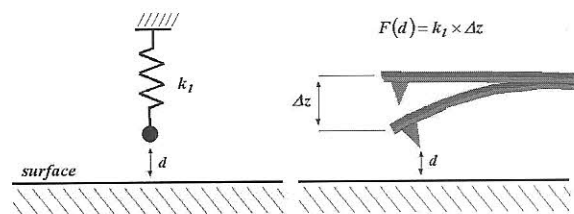
Son champ d'application est donc extrêmement vaste. La méthode est employée dans les laboratoires de recherche ou en milieu industriel pour visualiser des structures à l'échelle nanométrique, réaliser des cartographies tridimensionnelles, détecter les défauts de surface de tous types de matériaux (notamment dans les industries du semiconducteur ou de l'optique), visualiser des domaines magnétiques, mesurer la dureté des matériaux par nanoindentation, et même déterminer les propriétés d'échantillons biologiques (mesure des constantes de force des molécules, observations de l'ADN, etc...).

\* La Microscopie à Force Atomique doit son invention en 1985 aux physiciens allemand et suisse Gerd Binnig et Heinrich Rohrer (tous deux prix Nobel de physique en 1986)

#### 2. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique trouve ses racines dans les travaux

de Tabor et Israelachvili [1] concernant la mesure des forces "intermoléculaires" de surface. Il s'agit de mesurer l'interaction s'exerçant entre deux corps en fonction de leur distance de séparation. Une pointe, très fine (jusqu'à 10nm de rayon et 10  $\mu$ m de hauteur), est solidaire d'un microlevier (en anglais : cantilever) à son extrémité. La souplesse de ce dernier (raideur en flexion comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  N/m) l'autorise à fléchir avec une bonne sensibilité sous l'action des forces agissant sur la pointe. Le système microlevier-pointe peut être grossièrement assimilé à un système masse-ressort et la force de rappel du ressort, égale au produit de la raideur en flexion du microlevier  $k_f$  par sa déflexion  $\Delta z$ , est en équilibre avec la force d'interaction pointe-surface correspondant à la distance de séparation  $d$  (figure 1).

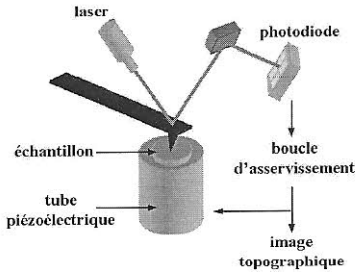


**Figure 1 :** Le microlevier en AFM est assimilable à un ressort dont l'allongement est fonction de la force d'interaction pointe-surface.

Dans la plupart des cas, la détection de la déflexion est optique. Elle se fait au moyen d'un faisceau laser dirigé vers l'extrémité du microlevier et réfléchi vers un système de photodiode à 2 cadrans. La différence d'éclairement entre ces cadrans est proportionnelle à la déflexion angulaire du microlevier au point d'impact du laser. En général, les systèmes récents disposent de photodiodes à 4 cadrans qui vont permettre non seulement la détection de mouvements de flexion, mais aussi la détection de mouvements de torsion du microlevier lorsque la pointe sera soumise à un phénomène de friction.

L'échantillon peut être déplacé dans les trois dimensions par rapport à la pointe fixe à l'aide de tubes piézoélectriques (PZT cylindriques creux). La sensibilité de ces tubes est de l'ordre de 1 à 100 nm/V. Une précision de l'ordre du millivolt dans les tensions de commande permet des déplacements avec une précision meilleure que l'angström. Parfois, c'est la pointe qui est déplacée par rapport à l'échantillon. Cette configuration autorise l'analyse des grands échantillons et le travail en milieu liquide. Les principaux problèmes liés à l'utilisation

des tubes piézoélectriques résultent des phénomènes d'hystérésis et de la non linéarité de la relation tension-déformation sur l'ensemble de leur domaine d'utilisation. Ces déviations à la linéarité sont d'autant plus importantes que les tensions appliquées sont élevées. Pour minimiser ces effets, on utilise dans la pratique des tubes dont l'excursion est adaptée à l'échelle de l'étude, i.e de quelques nanomètres à une centaine de micromètres.



**Figure 2 :** *dispositif expérimental classique en microscopie à force atomique*

L'obtention d'images topographiques (le relief) de la surface peut se faire en maintenant la force d'interaction pointe-échantillon constante au cours du balayage de la zone étudiée. Une boucle d'asservissement (contre-réaction) permet d'ajuster la position de l'échantillon par rapport à la pointe. Le signal récupéré par la photodiode est comparé à un signal de consigne et un signal d'erreur est généré. Celui-ci est envoyé au tube piézoélectrique et a pour effet de provoquer des déplacements verticaux de l'échantillon. Ce sont ces déplacements verticaux qui sont enregistrés et utilisés pour la création d'une image qui reflète le relief de la surface ; la validité de cette image étant limitée par des effets dits de "dilatation". Dans la littérature, par abus de langage, on parle fréquemment de "convolution" de la forme de la pointe avec la topographie de l'échantillon. Un schéma du dispositif classique est présenté sur la figure 2.

## 2 Les forces en microscopie à force atomique

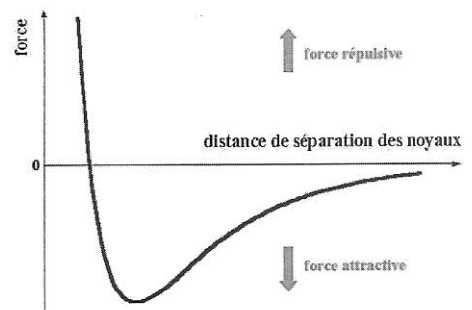
Une première approche pour décrire les forces mises en jeu en microscopie à force atomique consiste à considérer l'énergie d'interaction qui existe entre deux atomes (ou molécules) non liés. Cette énergie est très souvent exprimée sous la forme d'un potentiel par paire de Lennard-Jones. Ce potentiel est la combinaison d'une interaction attractive de Van der Waals qui prédomine à "grande distance" de séparation et d'une interaction répulsive qui intervient de façon prépondérante à "faible distance" lorsque les orbitales atomiques tendent à s'interpénétrer (principe d'exclusion de

Pauli). La force interagissant entre les deux atomes et qui dérive de ce potentiel est illustrée sur la figure 3.

En sommant les forces de chaque paire d'atomes, on obtient la force attractive de Van der Waals entre une sphère et un plan séparés d'une distance  $d$ , donnée par l'expression :

$$F_{vdw}(d) = -\frac{HR}{6d^2} \quad (I.1)$$

$H$  est la constante de Hamaker ( $\approx 10^{-19} \text{ J}$  pour les phases métalliques interagissant dans le vide) et  $R$  est le rayon de courbure de la pointe à son apex.



**Figure 3 :** *représentation de la force d'interaction interatomique selon un potentiel de Lennard-Jones.*

Dès lors que la sphère et le plan arrivent au contact, cette force attractive atteint une valeur maximale qui correspond à la force d'adhésion  $F_{adh}$ . Reste que la frontière entre le non-contact et le contact n'est pas simple à définir. En effet, à partir de quelle distance de séparation  $d_c$  peut-on dire que la pointe et la surface sont en contact ?

Si on convient pour  $d$  de prendre l'espace vide entre la pointe et la surface, supposées constituées de sphères dures, alors la valeur  $d_c = 0.16 \text{ nm}$  semble convenir de façon quasi-universelle [2]. C'est environ la moitié du diamètre d'un atome. A titre d'exemple, lorsque le microscope est sous vide, si  $R = 20 \text{ nm}$ , au contact, i.e pour  $d_c = 0.16 \text{ nm}$ ,  $F_{adh} \approx 12 \text{ nN}$ .

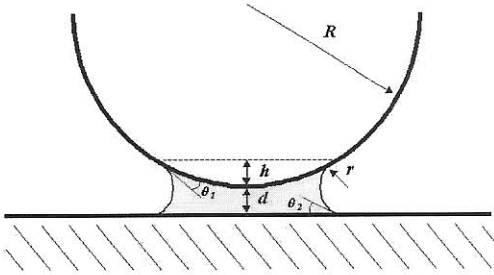
Le fait de travailler à l'air modifie fortement les phénomènes à faible distance de séparation car sous atmosphère humide ou contaminée, un ménisque de liquide peut se former entre la pointe et la surface (figure 4). On attribue sa présence à la condensation spontanée de vapeurs d'eau ou bien à la présence de molécules déjà adsorbées par la surface. A

l'équilibre thermodynamique, le rayon du ménisque d'eau est lié au taux d'humidité par l'équation de Kelvin :

$$r \approx \frac{\gamma_L V}{R_{\text{gaz}} T \log(p/p_{\text{sat}})} \quad (1.2)$$

avec  $\gamma_L$  la tension superficielle du liquide ( $73 \text{ mJ/m}^2$  pour l'eau),  $V$  le volume molaire du liquide,  $R_{\text{gaz}}$  la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $p$  la pression partielle de vapeur et  $p_{\text{sat}}$  la pression de vapeur saturante.

A titre d'exemple, le rayon d'un ménisque constitué d'eau vaudrait  $r \approx 1 \text{ nm}$  pour un taux d'humidité  $p/p_{\text{sat}}$  de 30% à 20° C.



**Figure 4 :** à l'air, formation d'un ménisque capillaire entre une sphère et un plan.

L'attraction mutuelle entre la pointe et la surface (la capillarité) résulte de la pression négative de Laplace qui règne à l'intérieur du ménisque :

$$P_{\text{lap}} \approx -\gamma_L / r \quad (1.3)$$

L'intensité de la force de capillarité en fonction de la distance de séparation  $d$  est donnée par l'expression :

$$F_{\text{cap}} \approx \frac{4\pi R \gamma_L \cos \theta}{(1 + d/h)} \quad [2] \quad (1.4)$$

$$\text{avec } \cos \theta = \frac{\cos \theta_1 + \cos \theta_2}{2}$$

$\theta_1$  correspond à l'angle de contact entre la pointe et le liquide,  $\theta_2$  est l'angle de contact entre le liquide et la surface et  $h$  est la pénétration de la pointe dans le ménisque.

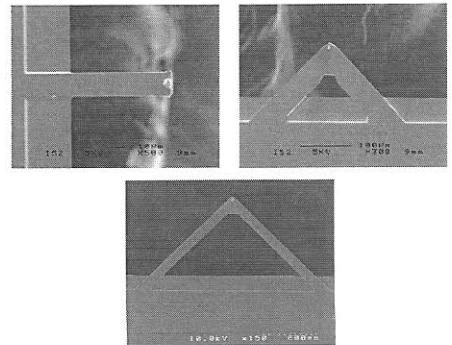
Il paraît évident que l'effet de la force de capillarité sera d'autant plus important que la pointe et la surface seront hydrophiles. Au maximum,  $\cos \theta = 1$  et  $F_{\text{cap}} = 4\pi R \gamma_L$ .

Lorsque la pointe et l'échantillon sont en contact, l'équilibre entre les interactions répulsives et attractives va dépendre des propriétés mécaniques des deux matériaux. On est alors dans le domaine appelé "mode contact" en microscopie à force atomique. On ne parle plus de distance de séparation pointe-surface mais de profondeur de pénétration ou d'indentation de la pointe dans l'échantillon. On a recours aux théories de déformations des corps élastiques pour rendre compte des forces observées.

### 3 Le levier

Les leviers utilisés en AFM sont aussi appelés cantilevers. Ce terme qualifie une poutre suspendue en porte-à-faux. Les leviers commerciaux sont conçus selon des procédés issus de la microélectronique (gravure, attaque chimique, photolithographie...). De ce fait, ils sont généralement en silicium ou en nitrure de silicium, puisque ce sont les principales matières premières de ces techniques de fabrication. En général, compte tenu de la diversité des produits proposés par les fabricants, on se contente des leviers commerciaux, mais il arrive parfois qu'on utilise des fils de tungstène recourbés et dont l'extrémité a subi une attaque chimique. Cette méthode ressemble à celle employée pour la conception des pointes en microscopie à effet tunnel.

Les leviers commerciaux peuvent être de forme rectangulaire mais aussi en forme de "V" (figure 5). Cette dernière forme présente l'avantage d'être plus résistante à la torsion. Les dimensions typiques d'un levier vont de 100 à 300  $\mu\text{m}$  pour la longueur, de 10 à 50  $\mu\text{m}$  pour la largeur et de 0.3 à 2  $\mu\text{m}$  pour l'épaisseur.



**Figure 5 :** images de leviers d'AFM obtenues par microscopie électronique.

La constante de raideur peut aller de quelques dixièmes à quelques dizaines de N/m, elle dépend de la forme du levier. Les leviers les plus épais et les plus courts sont les plus rigides. Un levier trop rigide peut exercer des forces élevées qui peuvent endommager la pointe ou l'échantillon. Les forces acceptables pour l'imagerie sont de l'ordre de la dizaine de nN, sauf pour les échantillons biologiques où ces forces doivent être inférieures à 0.1 nN.

Les fréquences de résonance fondamentales se situent entre quelques dizaines et quelques centaines de kHz. Les leviers les plus épais et les plus courts sont aussi ceux dont la fréquence de résonance est la plus élevée.

## 4 La pointe

### 4.1 Principales caractéristiques

Généralement, les pointes sont intégrées aux leviers. Elles doivent être aussi fines que possible puisque c'est d'elles que dépend la résolution. Les méthodes de microfabrication permettent de concevoir des pointes d'un rayon de courbure à l'apex de quelques nm à plusieurs dizaines de nm. Les pointes peuvent être de forme conique ou pyramidale (figure 6). Certaines sont longues et pointues (en anglais on parle d' "high aspect ratio"). Celles-ci permettent une imagerie bien résolue mais elles cassent facilement, puisqu'elles sont à base de silicium. Les autres pointes, en silicium nitruré, sont moins longues et leur rayon de courbure plus important ("low aspect ratio").

Les pointes, mais aussi les leviers, peuvent être recouverts d'un revêtement spécifique à chaque application. Certains revêtements comme le  $W_2C$  ou le  $PtIr_5$ , bien que destinés initialement à des expériences d'EFM ou de Kelvin, permettent de limiter l'usure de la pointe dans le temps. L'épaisseur de la couche, variant de 2 à 20 nm, n'altère pas de façon significative la finesse de la pointe.

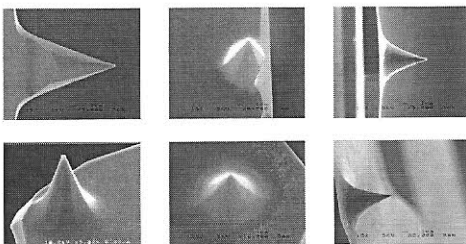


Figure 6 : vue d'ensemble de différents types de pointes par microscopie électronique.

On trouve des pointes revêtues de diamant, mais il en existe aussi en diamant massif. Celles-ci

sont très chères et il a été démontré qu'elles subissaient aussi une usure importante [3]. Un autre moyen d'augmenter la finesse et la résistance de la pointe est de greffer à son extrémité un nanotube de carbone [4].

### 4.2 l'usure des pointes

Les deux opérations qui peuvent favoriser l'usure d'une pointe sont la phase "d'atterrissage" sur la surface, et le balayage. Un exemple de pointes usées est présenté sur la figure 7. On observe souvent une troncature et la présence de débris.

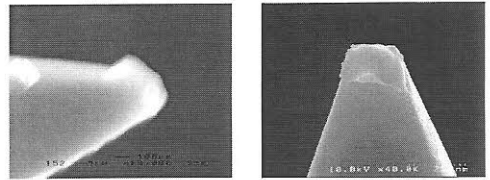


Figure 7 : pointes usées observées par microscopie électronique.

Au contact, un aplatissement de la pointe peut survenir par déformation plastique si l'intensité des forces mises en jeu est trop forte. La contrainte maximale  $\sigma_0$ , d'après la théorie de Hertz, est telle que :

$$\sigma_0 = \left( \frac{6FE^*}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad (1.5)$$

$F$  est la force appliquée,  $E^*$  le module élastique réduit et  $R$  le rayon de courbure de la pointe.

Lorsque  $\sigma_0$  dépasse la contrainte limite  $\sigma_{lim}$ , la déformation devient plastique.

A titre d'exemple, voici une comparaison entre une pointe en silicium et une pointe en nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ), dans le cas d'un contact avec une surface de silicium. On suppose que la pointe est neuve,  $R = 10 \text{ nm}$ . Dans la référence [5], on trouve

$$\sigma_{lim Si} \approx 6 \text{ GPa} \quad \text{et}$$

$$\sigma_{lim Si_3N_4} \approx 12 \text{ GPa}.$$

Les constantes élastiques utilisées sont les suivantes :  $E_{Si} = 110 \text{ GPa}$ ,

$$\nu_{Si} = 0.33 \quad (\text{silicium} <100>),$$

$$E_{Si_3N_4} = 310 \text{ GPa} \quad \text{et} \quad \nu_{Si_3N_4} = 0.27.$$

D'après l'expression (1.5), la force critique de plastification est d'environ **30 nN** pour la pointe

en silicium. Pour la pointe en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , elle est d'environ **110 nN**, ce qui démontre l'intérêt des revêtements en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Lorsqu'une surface est balayée par une pointe AFM, plusieurs mécanismes d'usure peuvent intervenir [5].

Le premier mécanisme évoqué est l'abrasion. Si la pointe ou la surface de l'échantillon présentent des protubérances, on parle d'abrasion à deux corps. Le corps le plus fragile est rayé. Si un corps (poussière, particule, débris...) se trouve sur la surface de l'échantillon, on parle d'abrasion à trois corps. Dans ce cas, si le troisième corps est plus rigide que la pointe, cette dernière peut être rayée voire creusée.

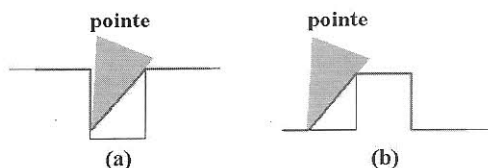
La fatigue est un processus qui peut aussi conduire à des dommages ou à des ruptures au niveau de la pointe au cours du balayage. Elle désigne une évolution locale et progressive, mais irréversible, des caractéristiques mécaniques d'une structure soumise à des contraintes et des déformations variables et répétées. En règle générale, les sollicitations appliquées résultent de la superposition d'une contrainte constante et d'une contrainte variable. Selon les proportions respectives de ces deux contraintes, les effets de fatigue varient. Il existe par ailleurs une fatigue de contact. C'est une fatigue superficielle s'initiant à la surface ou à une faible profondeur sous la surface ; elle est associée à des sollicitations de roulement ou de glissement. Dans le cas du contact en AFM, compte tenu de la faible fréquence de sollicitation et des charges importantes, on considère qu'il s'agit d'une fatigue dans le domaine plastique à faible nombre de cycle. Elle est appelée fatigue oligocyclique (en anglais : low-cycle fatigue). Il en résulte une accumulation de défauts sur la surface de la pointe qui vont s'ensuivre de la création puis de la propagation de fissures. Le résultat produit est une pointe rugosifiée.

Enfin, on peut mentionner l'usure par adhésion. La référence [5] utilise un modèle (Archard 1953) dans lequel le volume de matière arrachée sur le corps le plus fragile au cours d'un glissement est proportionnel à la distance parcourue. L'application de ce modèle au cas d'une pointe AFM balayant un corps rigide donne un volume arraché de l'ordre de  $10^{-19} \text{ m}^3$  pour la prise d'une seule image. Ce volume semble surestimé puisqu'il correspond environ à une réduction de  $1 \text{ } \mu\text{m}$  de la longueur de la pointe. L'usure par adhésion en AFM peut plutôt s'expliquer par un processus de rupture molécule par molécule.

### 4.3 La résolution et les artefacts

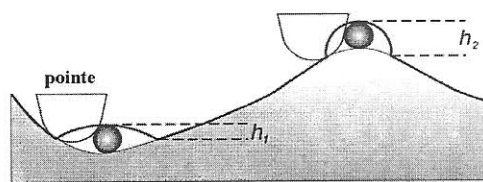
Si on étudie une surface plane, la résolution des images en mode contact est conditionnée par deux facteurs : la numérisation de l'image topographique et le rayon de courbure de la pointe. Si on considère que la zone balayée est de  $1 \times 1 \text{ } \mu\text{m}$  et le nombre de pixels de  $512 \times 512$ , alors la résolution ultime imposée par le système d'acquisition est de **2 nm** sur cette image.

Le rôle de la forme de la pointe est aussi évident. Une pointe conique avec un grand angle d'ouverture ne peut en effet pénétrer dans un trou trop étroit. Ce qui conduit à une sous estimation de la profondeur de ce trou (figure 8). De plus, bien que la hauteur d'une marche puisse être correctement mesurée, ses dimensions latérales sont forcément surestimées. L'image enregistrée est le résultat d'une "dilatation" aux endroits où le relief de l'échantillon ne peut être totalement suivi par la pointe. Ce point constitue une limite évidente des mesures AFM lorsqu'il est nécessaire d'observer des profils aux reliefs accidentés de type fissure ou trou.



**Figure 8 :** effets de la géométrie de la pointe sur l'image enregistrée (rouge) **a)** au passage d'un creux, **b)** au passage d'une marche. Ces effets sont appelés artefacts de "dilatation".

La taille d'objets nanométriques peut être faussée par la topographie environnante à ces objets. Par exemple, si on étudie des particules adsorbées sur un substrat rugueux, leur forme est partiellement déterminée par la forme de la pointe mais aussi par la topographie environnante. La figure 9 schématise cette distorsion : même si les deux particules sont identiques, elles seront imagées différemment selon qu'elles se trouvent sur une protubérance ou dans une vallée. C'est une autre manifestation de la "dilatation".



**Figure 9 :** dessin démontrant que la taille d'une particule, mesurée par AFM, dépend non seulement du rayon de courbure de la pointe mais aussi de la topographie locale. La ligne épaisse indique la



hauteur apparente (appelée *corrugation*). La particule située dans une vallée apparaît plus aplatie que la particule située sur une bosse ( $h_1 < h_2$ ).

Une autre catégorie d'artefacts pouvant survenir est celle qui est liée aux phénomènes physiques locaux. Par exemple, en mode contact, les surfaces souples peuvent se déformer sous la pression imposée par la pointe, et ce, différemment d'une zone à l'autre de la surface. L'adhésion, plus ou moins forte sur un même échantillon, peut aussi entraîner des erreurs sur le relief des nanoobjets.

#### 4.4 Mesure du rayon de courbure de la pointe

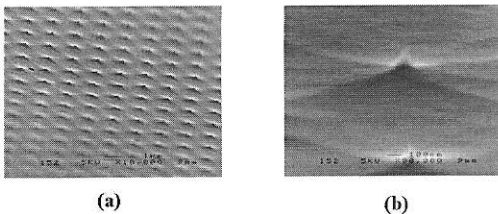
Il existe plusieurs méthodes pour mesurer un rayon de courbure. On peut avoir recours à la microscopie électronique. Cette méthode est très fiable (figure 7) mais suppose un démontage de la sonde.

Une autre méthode repose sur la mesure de la force d'arrachement de la pointe puisque celle-ci est proportionnelle au rayon de courbure. A titre qualitatif, cette méthode peut s'avérer utile puisqu'elle est rapide et facile à mettre en œuvre. Cependant si on cherche à quantifier le rayon, l'opération est incertaine puisqu'elle nécessite de connaître précisément la tension superficielle.

Certaines personnes pratiquent une méthode qui consiste à presser la pointe contre un corps souple et à imager l'empreinte résiduelle avec cette même pointe [6].

La méthode que nous avons pratiquée a consisté à se servir des effets de "dilatation" grâce à un réseau de calibration en silicium [7]. Ce réseau est constitué par une multitude de pointes beaucoup plus fines que la pointe AFM (figure 10).

Ces pointes sont réparties en losanges de dimensions  $2.12 \mu\text{m}$  pour les côtés et  $3 \mu\text{m}$  sur la diagonale. Leur rayon est inférieur à  $10 \text{ nm}$  et leur angle d'ouverture inférieur à  $20^\circ$ .

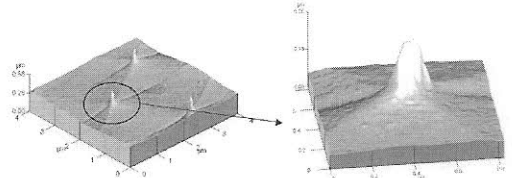


**Figure 10 :** images obtenues par microscopie électronique sur le réseau de calibration [7]. a) vue d'ensemble b) vue d'une seule pointe.

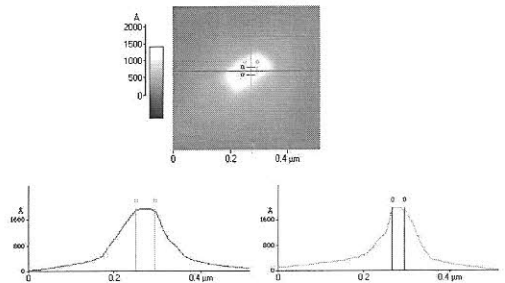
Les images topographiques obtenues (figure 11) sont le reflet de la géométrie de la pointe sur les

derniers nanomètres. Le rayon peut être évalué par l'analyse d'un ou plusieurs profils (figure 12).

Cette méthode est fiable mais risquée. Comme on l'a vu précédemment, la phase d'approche de la pointe peut se révéler fatale pour la pointe. Pour éviter l'usure de celle-ci, on pratique cette opération dans un mode tapping "soft" (faible amplitude), après une approche incrémentale.



**Figure 11 :** images topographiques 3D obtenues par "dilatation" sur le réseau de calibration. A gauche, l'image révèle la périodicité du réseau. A droite, la topographie mesurée au passage d'une pointe du réseau reflète la forme de la pointe AFM sur ses derniers nanomètres.



**Figure 12 :** estimation d'un rayon de courbure (ou de la largeur d'un mûplat comme c'est le cas ici) par étude d'un profil.

#### Bibliographie

- [1] J.N. Israelachvili, D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. London A*, 331, p.19, 1972.
- [2] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 1992.
- [3] A.G. Khurshudov, K. Kato, H. Koide, *Wear*, 203-204, p.22, 1997.
- [4] S. Akita, H. Nishijima, Y. Nakayama, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 32, p.1044, 1999.
- [5] M.L. Bloo, H. Haitjema, W.O. Pril, *Measurement*, 25, p.203, 1999.
- [6] C. Basire, C. Fretigny, *C.R. Académie des sciences Paris Série II b*, 325, p.211, 1997.
- [7] Silicon Grating TGT01, *Ultrasharp*, [www.ntmdt.ru](http://www.ntmdt.ru)