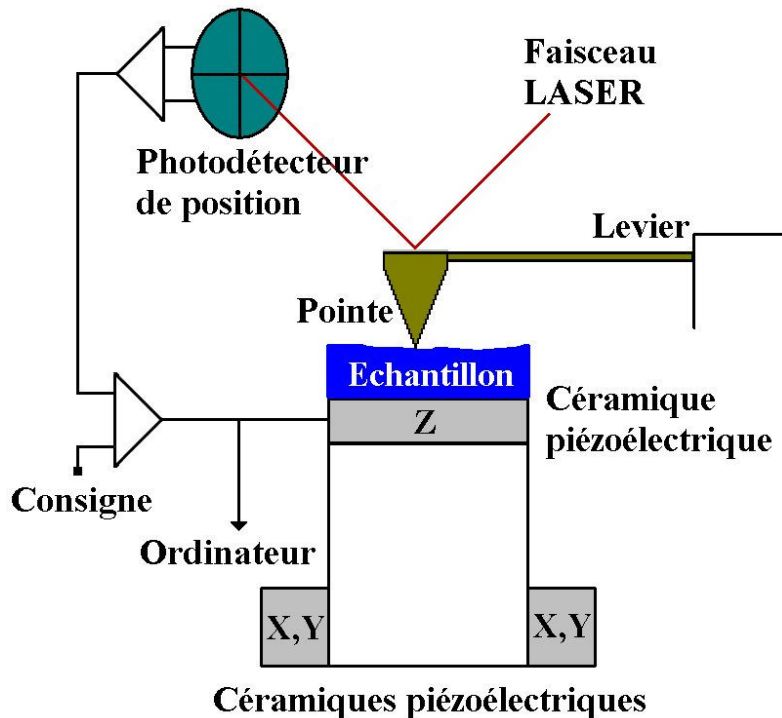


Microscopie à force atomique.

Scanning Force Microscopy SFM, Magnetic Force Microscopy MFM,
Dynamic Force Microscopy DFM, Lateral Force Microscopy LFM,
Atomic Force Microscopy AFM, Electrostatic Force Microscopy EFM.

➤ **Principe.** - G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930

Imager une surface via la mesure des forces d'interaction qui s'exercent entre les atomes d'une surface et ceux d'une pointe sonde.



Une pointe, fixée à l'extrémité libre d'un levier (cantilever) balaie (mouvements $X_{éch.}$, $Y_{éch.}$) une surface à courte distance.

Les interactions pointe surface déforment le levier.

Ces déformations δz , mesurées par un capteur de déplacements ($\delta F = k \cdot \delta z$, loi de Hooke), constituent le signal d'entrée d'une boucle d'asservissement.

La régulation de la distance pointe surface (mouvement $Z_{éch.}$) donne accès au profil isoforce de la surface.

Dimensions pointe : $L = 2 \mu\text{m}$, $R = 100 \text{ \AA} = 10 \text{ nm}$ (rayon de courbure),

levier : $100 \leq L \leq 200 \mu\text{m}$, $10 \leq \ell \leq 40 \mu\text{m}$, $0.3 \leq e \leq 2 \mu\text{m}$,

Distances pointe surface : $0.1 \leq d \leq 500 \text{ nm}$.

➤ Nature des forces.

Il s'agit de forces d'origine électromagnétique, parmi lesquelles nous pouvons distinguer :

. *Forces de répulsion à courte portée.*

Force répulsive liée au principe d'exclusion de Pauli, lors de l'interpénétration des cortèges électroniques (fermions),

Interaction électrostatique répulsive entre charges nucléaires, (écrantages électroniques partiels, fermions),

Forces répulsives $F \propto 1/r^n$, $n \geq 9$, r distance interatomique,

Force de courte portée $r \approx 1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$.

. *Force de van der Waals - London.*

Interaction électrostatique de type dipôle – dipôles induits,

Interaction électrostatique de type dipôle – dipôles permanents...

Force attractive $F \propto 1/r^7$, r distance interatomique,

Force de longue portée, $0.1 \text{ nm} \leq r \leq 100 \text{ nm}$,

. *Force électrostatique.*

Interaction électrostatique entre charges coulombiennes,

Force attractive ou répulsive suivant le signe des charges en présence
 $F \propto RV^2/r$, R rayon de courbure de la pointe, V potentiel électrostatique appliqué, r distance pointe-surface,

Force de longue portée $0.1 \text{ nm} \leq r \leq 100 \text{ nm}$,

. *Force magnétique.*

Interaction magnétique de type dipôle mgn – dipôle mgn,

La force magnétique entre une pointe et une surface est donnée par
 $\vec{F} \propto \vec{m} \nabla \vec{H}$, m moment magnétique de la pointe (dipôle), H champ magnétique au niveau de la surface,

Force de longue portée $0.1 \text{ nm} \leq r \leq 100 \text{ nm}$,

➤ Nature des forces - modifications de l'environnement pointe-surface.

La nature de l'environnement pointe surface (gaz, liquide, vide) altère significativement les forces atomiques en présence.

. *Force de capillarité.*

En présence de vapeur d'eau..., formation, par mouillage, d'un ménisque au voisinage de la pointe,

Force attractive, $F_{\max} \propto R \cdot \gamma \cdot \cos(\Theta)$, R rayon de courbure de la pointe, γ tension de surface de la phase liquide, Θ angle de contact.

➤ Ordre de grandeur des forces atomiques.

Force de contact

$F_z = \partial E / \partial z \approx \Delta E / \Delta z$, ΔE [eV] énergie de liaison, Δz [Å] intervalle de portée prédominante

Liaison ionique $\Delta E_{\text{ionique}} = 10$ eV, $\Delta z = 1.6$ Å $\Rightarrow F_z \approx 1.10^{-8}$ N = 10 nN

Force de van der Waals et gradient de force

Interaction de van der Waals $\Delta E_{\text{van der Waals}} = 0.01$ eV (10 meV), $\Delta z = 1.6$ Å, $F_{\text{van der Waals}} = 1.10^{-11}$ N = 0.01 nN = 10 pN

$F_z \approx 5.10^{-13}$ N à une distance $d = 10$ nm = 100 Å, équivalent à un gradient de force d'environ $F' = \partial F_z / \partial z \approx 1.10^{-4}$ N/m ($\delta z \approx 5.10^{-3}$ Å, $k = 1$ N/m).

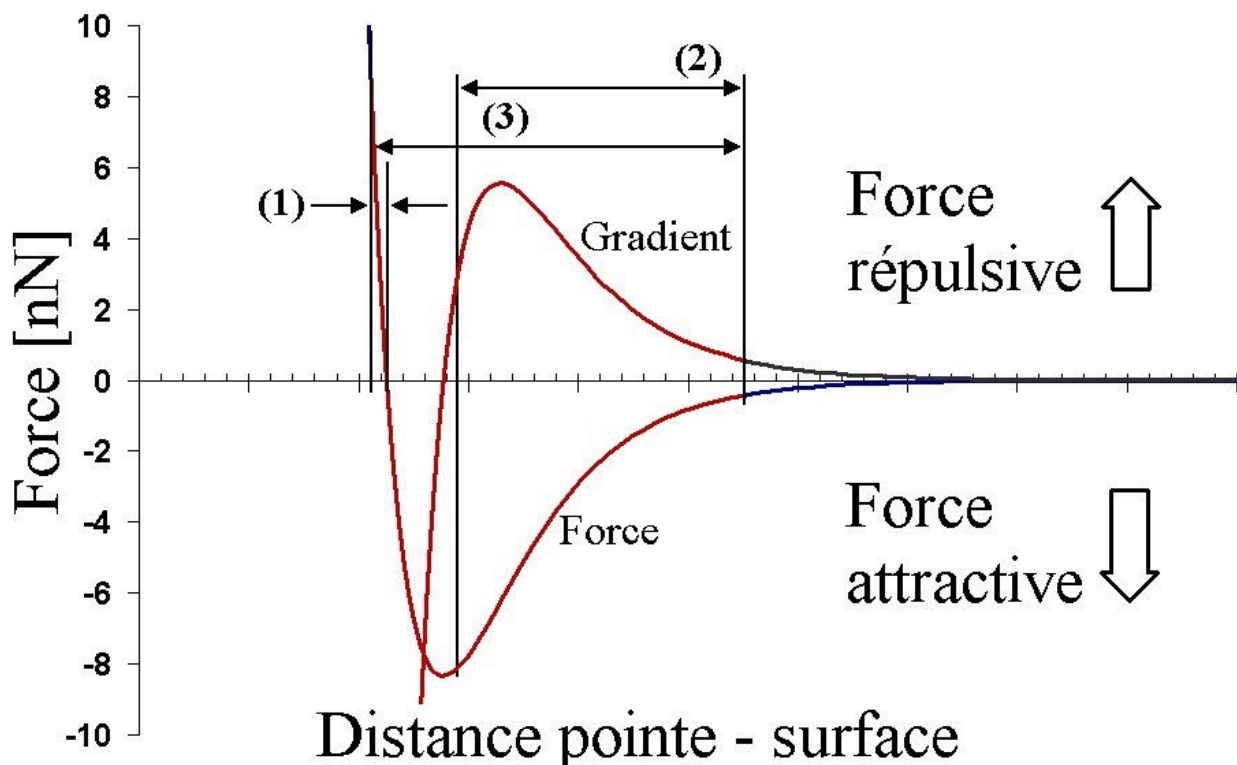
Force électrostatique

$$F = \pi \epsilon_0 R V^2 / r = \pi \epsilon_0 \cdot 100 \text{ nm} \cdot (1 \text{ V})^2 / 0.5 \text{ nm} = 5.55 \text{ nN}.$$

Force de capillarité.

$$F_{\max} (R = 1000 \text{ Å}, \text{H}_2\text{O}) \approx 1.10^{-7} \text{ N} = 100 \text{ nN}.$$

➤ Modes de fonctionnement d'un microscope à force atomique.



Un microscope à force atomique opère suivant trois régimes de fonctionnement principaux, à savoir le **mode contact**, le **mode non contact** et le **mode de contact intermittent**.

(1) Le **mode contact** correspond à **des distances pointe-surface faibles** de l'ordre de quelques Å (≤ 0.3 nm), pour lesquelles les **forces de contact sont répulsives** (forces de Born/Pauli).

(2) Le **mode non contact** correspond à **des distances pointe-surface importantes** de 1 – 100 nm, pour lesquelles les **forces sont attractives** (van der Waals, magnétique, électrostatique).

(3) Le **mode contact intermittent (Tapping mode™)** correspond à une combinaison des deux modes précédents. Distance pointe-surface 0.3 – 100 nm.

Les **modes non contact** et **contact intermittent** mettent en œuvre un levier oscillant. Ils sont qualifiés de dynamiques, voire de vibrants.

Microscopie à force atomique - Mode contact.

Dans le **mode contact**, la pointe entre physiquement en contact (au sens classique) avec la surface et sonde les forces de répulsion de courtes portées (**mode répulsif**).

Domaine de travail $1 \cdot 10^{-9} \text{ N} \leq F_{\text{contact}} \leq 1 \cdot 10^{-7} \text{ N}$,

Distance pointe-surface faible: $d \leq 0.3 \text{ nm} = 3 \text{ \AA}$,

Résolution topographique verticale $\Delta r_z \geq 0.01 \text{ nm} = 0.1 \text{ \AA}$,

Résolution topographique horizontale $\Delta r_{x,y} \geq 1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$,

➤ Principe d'imagerie à *Force constante (isoforce)*.

1) Détermination de la **force de contact** par mesure de la déflexion du levier-sonde

. Déformation δz du levier de constante de raideur k ,

. Force exercée sur le levier $F_{\text{contact}} = k \cdot \delta z$ (loi de Hooke),

2) **Asservissement** de la distance pointe surface (via mouvement $Z_{\text{éch.}}$) sur **une force de consigne** F_{consigne} (charge de régulation),

3) Balayage de l'échantillon au moyen de **céramiques piézoélectriques** (mouvements $X_{\text{éch.}}$, $Y_{\text{éch.}}$).



.Obtention d'une image topographique isodépl, soit isoforce,

.Obtention d'une image isodensité totale d'états électroniques

(cas échantillon non déformable).

À haute résolution, obtention de la **cartographie** (symétrie, périodicité) des minima du potentiel d'interaction de la surface parfaite, **résolution ultime = maille élémentaire**,

Fonctionnement assimilable à celui d'un profilomètre à stilet de haute résolution.

Microscopie à force atomique - Mode contact.

➤ Mise en œuvre de la microscopie à force atomique.

. Préparation du système levier-pointe (cantilever).

Mesure de faible force $\delta F = k \cdot \delta z$

⇔ Faible constante de raideur $k \approx 1 - 10 \text{ N/m}$,

Insensible aux vibrations (ambiante, acoustique)

⇔ Fréquence ν_0 de résonance élevée : $\nu_0 \propto (k/m)^{1/2}$, m masse du levier,

⇔ Faible masse, faibles dimensions ($L \times \ell \times e$)

1) Préparation manuelle à partir de fils, feuilles métalliques (Au, W).

AFM (1986) feuille Au $0.8 \times 0.25 \times 0.025 \text{ mm}^3$ + pointe C_{diamant}

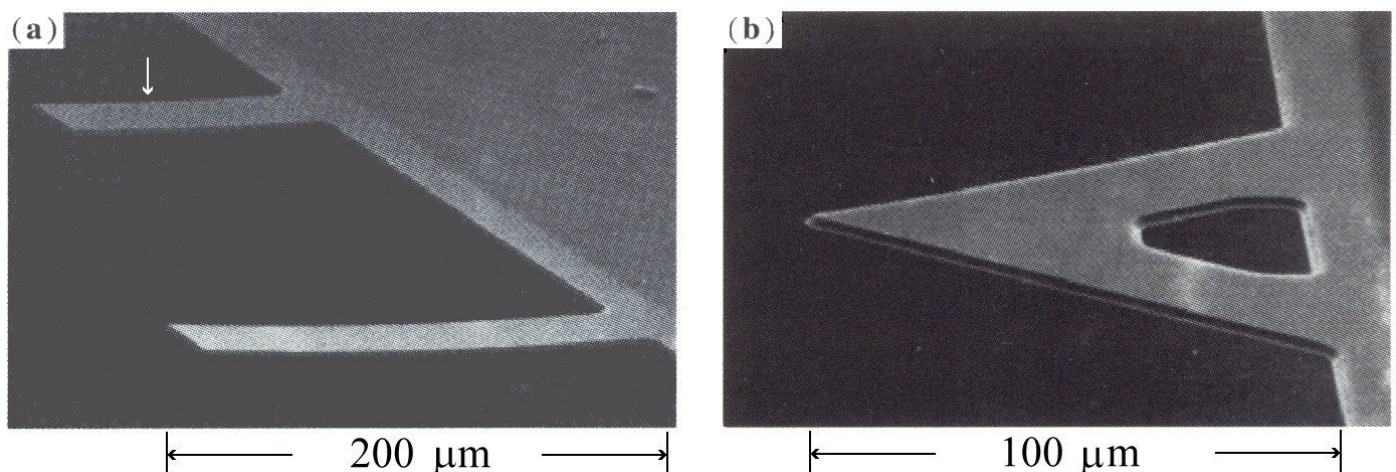
2) Préparation par microfabrication (lithographie, LPCVD...) à partir de substrats Si ou Si₃N₄.

Leviers (SiO₂, Si₃N₄) de géométries et caractéristiques mécaniques (k, ν_0) spécifiques + Pointe (cône, tétraèdre, pyramide)

$0.001 \text{ N/m} \leq k \leq 100 \text{ N/m}$,

$1 \text{ kHz} \leq \nu_0 \leq 500 \text{ kHz}$,

$5 \text{ nm} \leq \text{Rayon de courbure de la pointe } R \leq 30 \text{ nm}$.



Leviers SiO₂ microfabriqués. (a) Levier rectangulaire de dimensions $200 \times 20 \times 1.5 \text{ μm}$, $k = 1 \text{ N/m}$ et $\nu_0 = 120 \text{ kHz}$, (b) Levier en V de sorte à augmenter la résistance à la torsion (cf. variante LFM) - Images MEB.

Microscopie à force atomique - Mode contact.

➤ Mise en œuvre de la microscopie à force atomique.

. Mesure de la déflexion du levier.

$$\text{AN: } \delta z = \delta F / k = 1 \text{ nN} / 10 \text{ N/m} = 0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$$

. Méthode tunnel (1986 1^{er} montage AFM-STM).

Détection du courant tunnel au niveau de la face supérieure du levier.

Déformation minimale détectable $\delta z \geq 0.01 \text{ \AA} = 0.001 \text{ nm}$,

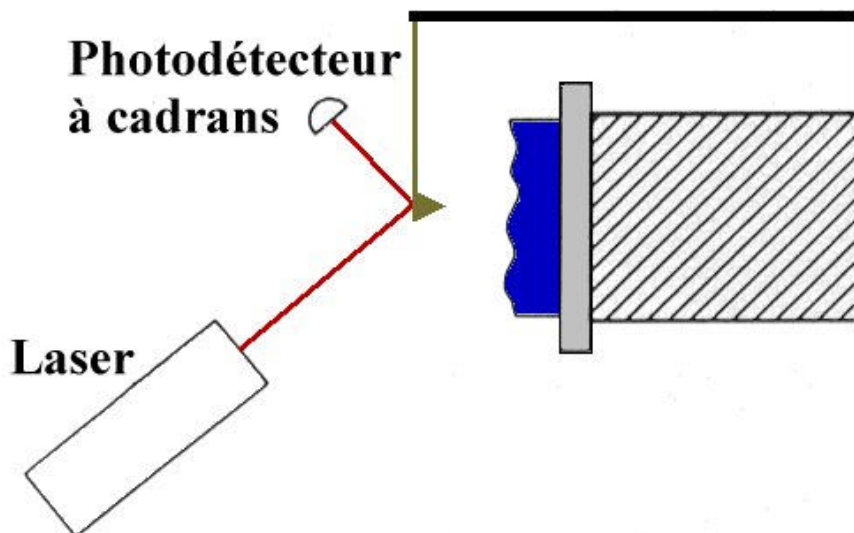
Nécessite un levier conducteur propre.

. Réflexion optique d'un faisceau laser. (Meyer, Amer 1988)

Exploitation de la réflexion d'un faisceau laser par un miroir solidaire de la face supérieure du levier.

Toute déformation du levier se traduit par un déplacement du faisceau spéculaire réfléchi.

Ce déplacement est enregistré via un photodétecteur de position à cadrans (**P**osition **S**ensitive **D**etector PSD). La distribution du signal électrique sur chacun des cadrans détermine la position du faisceau optique.



Déformation minimale détectable $\delta z \geq 0.01 \text{ \AA} = 0.001 \text{ nm}$

Résolution topographique verticale (mode isoforce) $\Delta r_z \geq 0.01 \text{ nm}$

Montage des instruments AFM commerciaux classiques.

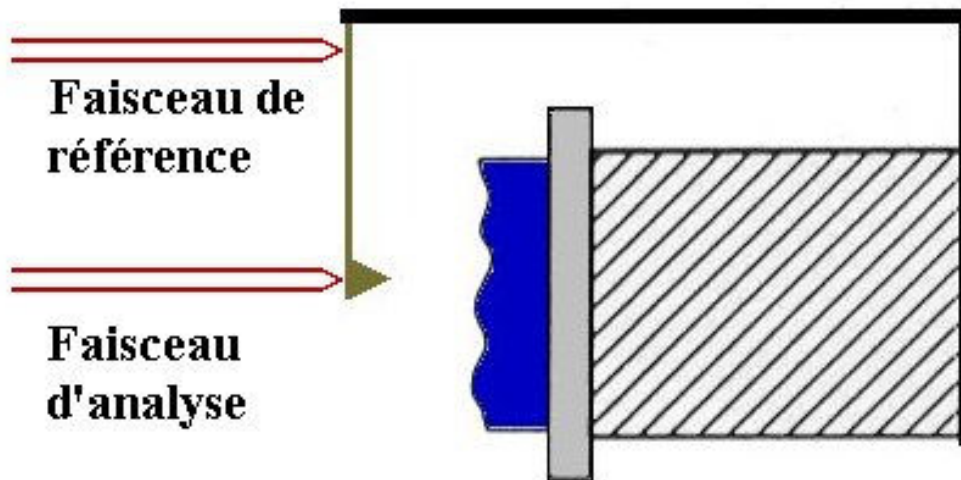
Microscopie à force atomique - Mode contact.

➤ Mise en œuvre de la microscopie à force atomique.

. Interférométrie.

Mise à profit du phénomène d'interférence entre deux faisceaux laser, l'un de référence réfléchi par la base immobile du levier, l'autre d'analyse réfléchi par l'extrémité du levier.

Montage des instruments MFM commerciaux (cf. infra)



. Méthode piézoélectrique.

L'utilisation d'un levier microfabriqué à partir d'un matériau piézoélectrique (PZT, quartz...) permet de convertir directement toute déformation en signal électrique $F \propto \delta V \propto k\delta z$, avec $k \approx 0.04$ N/m.

. Méthode piézoélectrique – variante diapason.

Utilisation d'un diapason de fréquence propre ν_0 . L'un des bras du diapason porte la pointe, l'autre est libre. L'ensemble est solidaire de l'instrument. Amplitude 100 nm \Leftrightarrow 60 mV.

. Méthode capacitive.

Mise à profit du changement de capacité d'un condensateur dont la distance interélectrodes varie avec la déformation du levier.

Microscopie à force atomique - Mode non contact vibrant.

Dans le **mode non contact**, l'interaction pointe surface est extrêmement faible (pas de contact physique au sens classique); la pointe sonde les forces attractives de longues portées.

Domaine de travail : $1.10^{-15} \text{ N} \leq F_{\text{NonContact}} \leq 1.10^{-10} \text{ N}$,

Distance pointe surface importante : $d \geq 0.3 \text{ nm} = 3 \text{ \AA}$,

Résolution topographique verticale $\Delta r_z \geq 0.01 \text{ nm} = 0.1 \text{ \AA}$,

Résolution topographique horizontale $\Delta r_x \geq 0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$,

Mesure directe des forces difficile \Leftrightarrow

Détermination du **gradient de force normale** $F' = \frac{\partial F_z}{\partial z}$.

➤ Principe d'imagerie à *Gradient de Force Constant*.

1) Oscillation forcée (**mode vibrant**) du levier au voisinage de sa fréquence de résonance ν_0 avec une amplitude de vibration $A \approx 10 - 100 \text{ nm}$,

2) Détection du **gradient de force normale** F_z via la mesure, soit :

(a) de la variation de fréquence propre $\Delta \nu_0$ du levier à l'approche du solide ($\Delta A \ll d$),

(b) de la variation de l'amplitude ΔA d'oscillation du levier à l'approche du solide ($\Delta A \ll d$).

3) **Asservissement** de la distance pointe surface (via mouvement $Z_{\text{éch.}}$) sur une **amplitude de consigne A constante (isogradient de force)**,

4) Balayage de l'échantillon au moyen de **céramiques piézoélectriques** (mouvements $X_{\text{éch.}}$, $Y_{\text{éch.}}$).

**\Rightarrow Obtention d'une image isogradient de force,
Résolution atomique possible.**

Microscopie à force atomique - Mode non contact vibrant.

➤ Principe de la détection de gradient de force - Cas $\Delta A \ll d$.

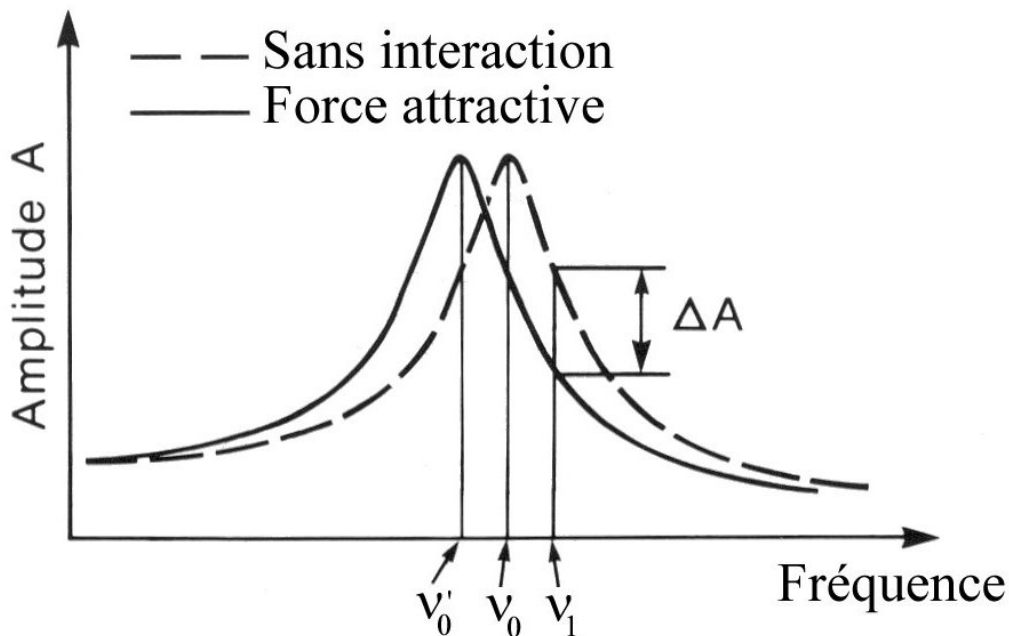
$$v'_0 = v_0 \sqrt{1 - \frac{F'}{k}} \quad \text{avec } F' = \hat{n} \cdot \nabla(\hat{n} \cdot F) \approx \frac{\partial F_z}{\partial z}, \quad \hat{n} \approx \hat{z}$$

F' gradient de force suivant la normale au plan du levier \hat{n} [N/m],

v_0 fréquence de résonance du levier en l'**absence** d'interaction pointe surface (**absence de gradient de force**),

v'_0 fréquence de résonance du levier en **présence** d'interaction pointe surface.

Dans le cas usuel d'une force attractive (**mode non contact**), la fréquence de résonance du levier décroît $F' > 0 \Rightarrow v'_0 < v_0$



Le déplacement de fréquence de résonance v'_0 est ensuite déterminé, soit :

.directement par modulation de fréquence (FM)
 $\Delta v_0 \approx -(1/2k) \cdot (\partial F_z / \partial z)$ *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 668,

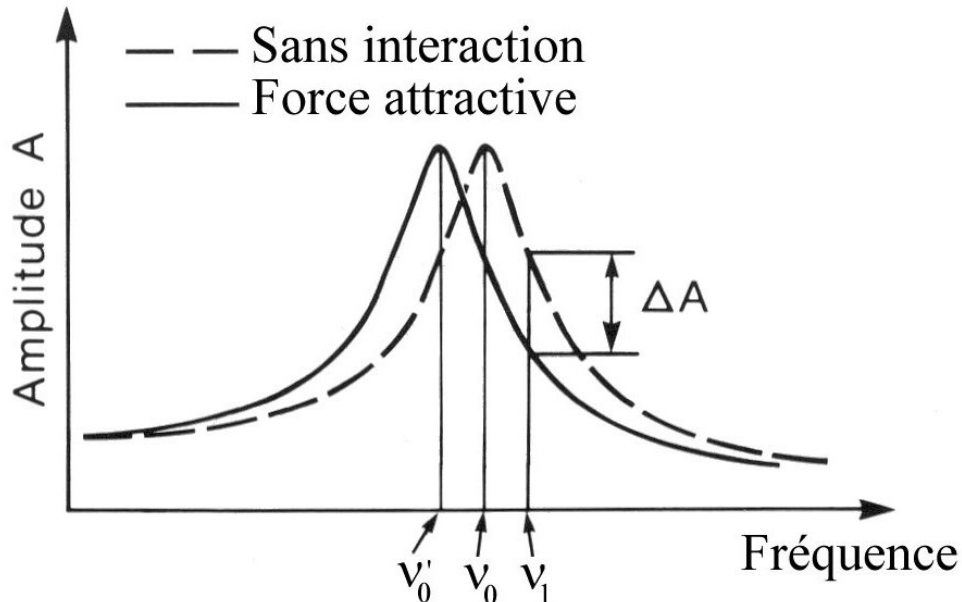
.indirectement par mesure de la variation d'amplitude ΔA de l'oscillation forcée du levier à une fréquence v_1 , $v_1 \geq v_0$ (« **slope detection method** ») *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 266.

Gradient de force détectable $F' \approx 5 \cdot 10^{-5}$ N/m, soit $F_z \approx 5 \cdot 10^{-13}$ N à des distances de l'ordre de 10 nm ($\delta z \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Å, $k = 1$ N/m).

Microscopie à force atomique - Mode non contact vibrant.

➤ Principe de la détection de gradient de force.

Le changement de fréquence de résonance est fréquemment mesuré via la méthode de la plus forte pente « **slope detection method** ».



Il s'agit de suivre les variations d'amplitude ΔA de l'oscillation forcée du levier à une fréquence pilote ν_1 légèrement supérieure à ν_0 .

Toute modification de la fréquence de résonance du levier $\Delta \nu = \nu_0' - \nu_0$ se traduit par une modification de l'amplitude ΔA à la fréquence pilote ν_1 .

Pour une fréquence donnée, le changement ΔA le plus important est obtenu dans la région de plus forte pente de la courbe de résonance A vs ν (courbe lorentzienne)

$$\frac{\Delta A}{\Delta \nu} = \frac{4A_0 Q}{3\sqrt{3}\nu_0} \quad A_0 \text{ amplitude de résonance à } \nu_0, \nu_0 = c\sqrt{k}, \quad Q \text{ facteur de}$$

qualité de la résonance ($Q \approx 1.10^4$ sous UHV, ≤ 100 en phase liquide).

$$\Delta \nu = |\nu_0' - \nu_0| = \frac{\nu_0}{2k} \frac{\partial F_z}{\partial z}, \quad \text{pour une dérivée } \frac{\partial F_z}{\partial z} \ll k$$

$$\text{Soit } \Delta A = \left(\frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} \right) \frac{\partial F_z}{\partial z} \Leftrightarrow \Delta A \propto \text{gradient de force perp.}$$

Microscopie à force atomique - Mode non contact vibrant.

➤ Imagerie AFM à haute résolution (DFM)

Le *mode non contact vibrant* permet d'atteindre une résolution atomique, *i.e.* de résoudre des défauts ponctuels de dimensions latérales $\approx 1 \text{ \AA}$ sur tout type d'échantillon.

Pour ce faire il est nécessaire de travailler :

- 1) avec une pointe de faible rayon de courbure $R < 10 \text{ nm}$,
- 2) à des distances pointe surface modérées $3 \leq d \leq 6 \text{ \AA}$,
- 3) en *mode non contact de grande amplitude* $\Delta A \gg d_{\min}$.

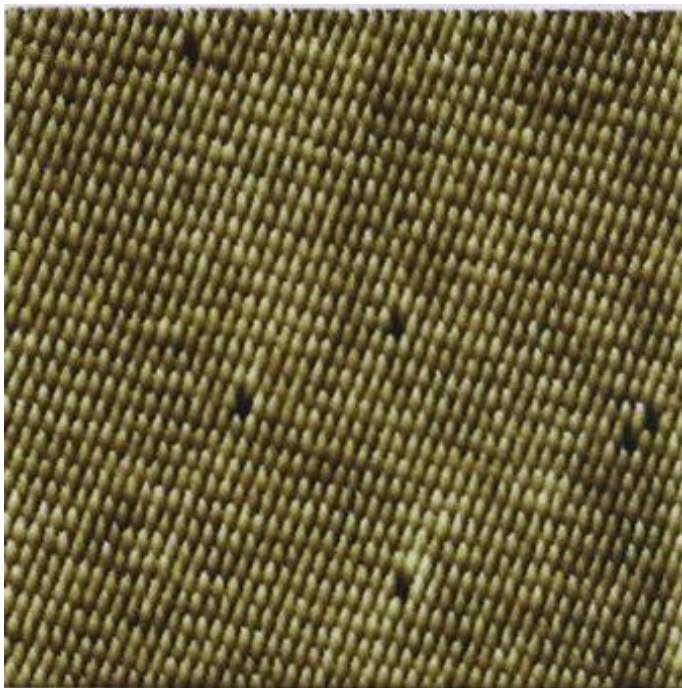
⇒ **Obtention d'une cartographie du potentiel d'interaction au point minimal d'approche :**

$$\Delta V_0(d_{\min}, \Delta A = \text{cste}) \propto \frac{V_{\text{int.}}(d_{\min.})}{\sqrt{\lambda(d_{\min.})}}$$

d_{\min} distance minimale d'approche [L]

$V_{\text{int.}}$ potentiel d'interaction pointe surface [E],

λ portée du potentiel d'interaction $V_{\text{int.}}$ [L]



W. Allers, A. Schwarz, U.D. Schwarz, R. Wiesendanger, *Institute of Applied Physics, University of Hamburg, Allemagne.*

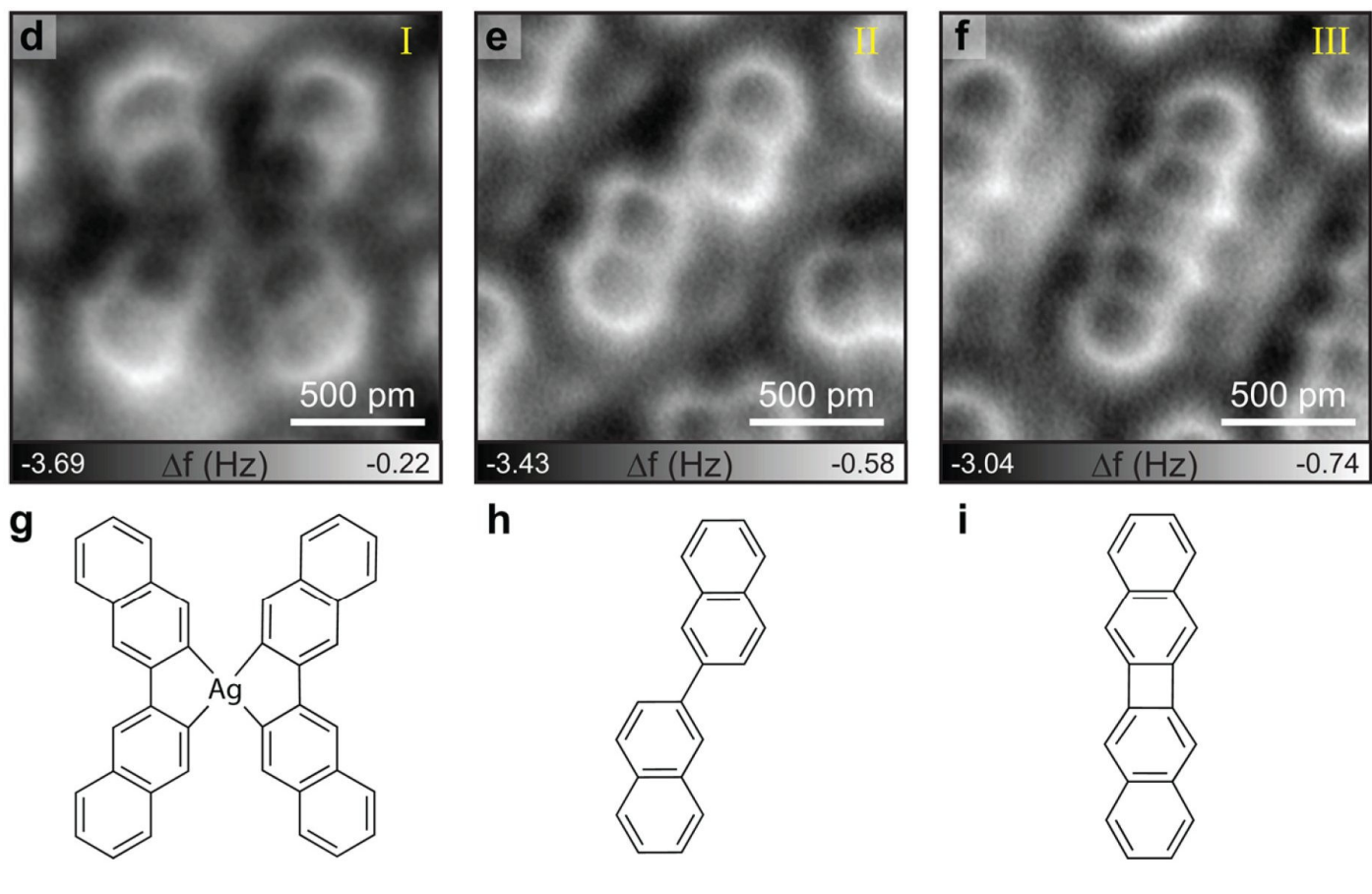
InAs(110) reconstruite,
Plan supérieur : atomes As,
T = 14 K, UHV
20 nm x 20 nm

Revue: Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy *Surface Science Reports* **64** (2009) 99 – 121

Microscopie à force atomique - Mode non contact vibrant.

➤ Imagerie AFM à haute résolution (DFM) - (Etat de l'art année 2017).

Le *mode non contact vibrant* permet d'atteindre une résolution atomique, *i.e.* de résoudre la structure interne de molécules organiques.



Molécules organométalliques aromatiques,

Imagerie AFM haute résolution - Mode non contact vibrant sur diapason.
Constante de raideur du levier $k = 1800$ N/m, Facteur de qualité $Q = 5033$,
Amplitude d'oscillation du levier $A = 60$ pm,

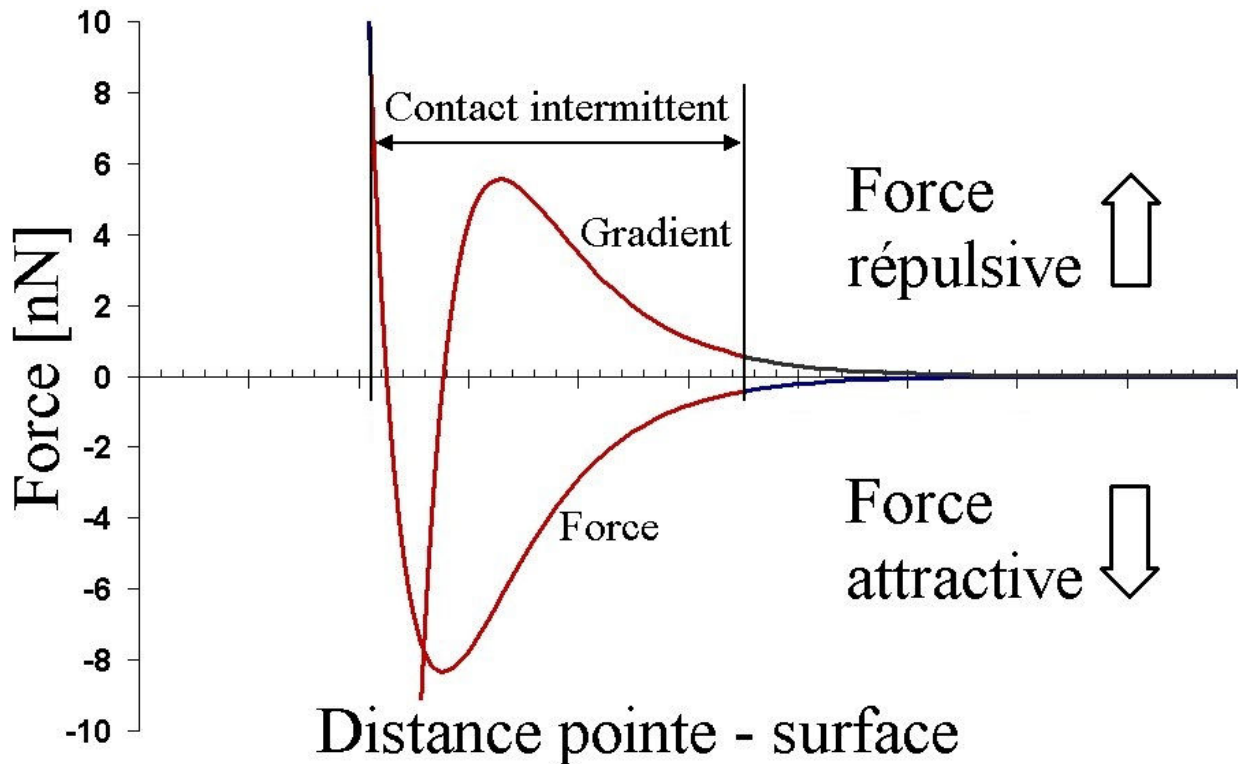
Pointe W fonctionnalisée via une molécule de CO

$T = 4.8$ K, UHV

S. Kawai, K. Takahashi, S. Ito, R. Pawlak, T. Meier, P. Spijker,
F. Federici Canova, J. Tracey, K. Nozaki, A. S. Foster, E. Meyer
ACS Nano **11** (2017) 8122

Mode contact intermittent (tapping mode™).

Le **mode contact intermittent (tapping mode™)** constitue un compromis entre les modes contact et non contact. *Digital Instruments Inc. (1993)*
www.di.com



.le levier est soumis à une oscillation forcée de haute fréquence ($\nu_1 \approx 300$ kHz dans le vide, bq moins dans un liquide),

.l'amplitude de l'oscillation A est ajustée de sorte à assurer, en position basse, un **contact physique intermittent** du levier avec la surface,

.l'image est obtenue par asservissement de la distance pointe surface sur la variation d'amplitude ou de phase de l'assemblage levier-pointe.

.Force normale réduite, $F_z \leq 1.10^{-9}$ N,

.Pas de forces latérales de friction (faible endommagement),

.Résolution identique au mode contact $\Delta r_{x,y} \geq 1$ nm,

⇒ Faible endommagement de la surface,

Imagerie de matière molle (polymère, matériel biologique, film organique...),

Imagerie à « grande échelle » de surfaces inhomogènes.

➤ Modes d'imagerie courants.

.Mode isoforce (force constante),

.Boucle d'asservissement active sur une déflexion de consigne δZ_{levier} du levier (**mode contact**),

→ Image $\equiv \Delta Z_{\text{éch.}} (\delta Z_{\text{levier}} = \text{cste}) = f(X_{\text{éch.}}, Y_{\text{éch.}})$,

.Mode à hauteur constante,

.Boucle d'asservissement inactive (**mode contact**),

→ Image $\equiv \delta Z_{\text{levier}} (\Delta Z_{\text{éch.}} = \text{cste}) = f(X_{\text{éch.}}, Y_{\text{éch.}})$,

.Mode isogradient de force,

.Boucle d'asservissement active sur une valeur de consigne du gradient de force δZ_{levier} du levier (**mode non contact, $\Delta A \ll d$**),

→ Image $\equiv \Delta Z_{\text{éch.}} \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} = \text{cste} \right) = f(X_{\text{éch.}}, Y_{\text{éch.}})$,

.Mode spectrométrique.

.Détermination des courbes forces = f(distance) en plusieurs points de la surface.

Microscopie à force atomique – Variante MFM.

➤ **Magnetic Force Microscopy MFM.** Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1455.

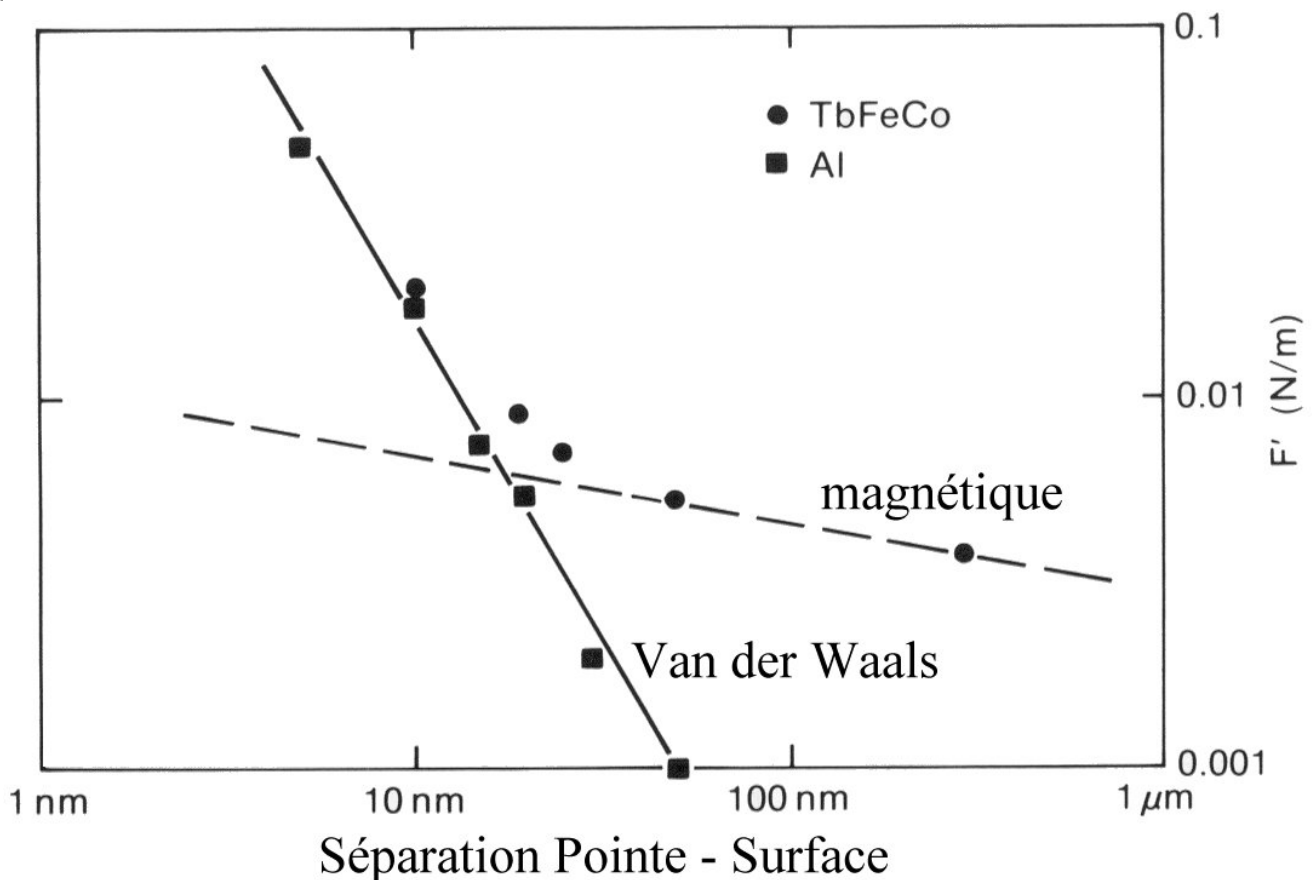
L'emploi de pointe possédant un moment magnétique (Ni, Fe, Co) ou recouverte d'un film ferromagnétique (FeNdB, CoPtCr, CoZrNb...) conduit à des interactions pointe surface d'origine magnétique.

Détection des forces magnétiques via la mesure du gradient de force magnétique suivant la normale à l'échantillon (variation d'amplitude, de fréquence...),

.Fonctionnement en **mode non contact** = cartographie des forces magnétiques de longue portée ($10 \text{ nm} \leq d \leq 500 \text{ nm}$),

.Résolution latérale en imagerie mgn de $\Delta r_{x,y} \geq 10 \text{ nm}$

.Fonctionnement en **mode contact** = image topographique (force répulsive de courte portée).



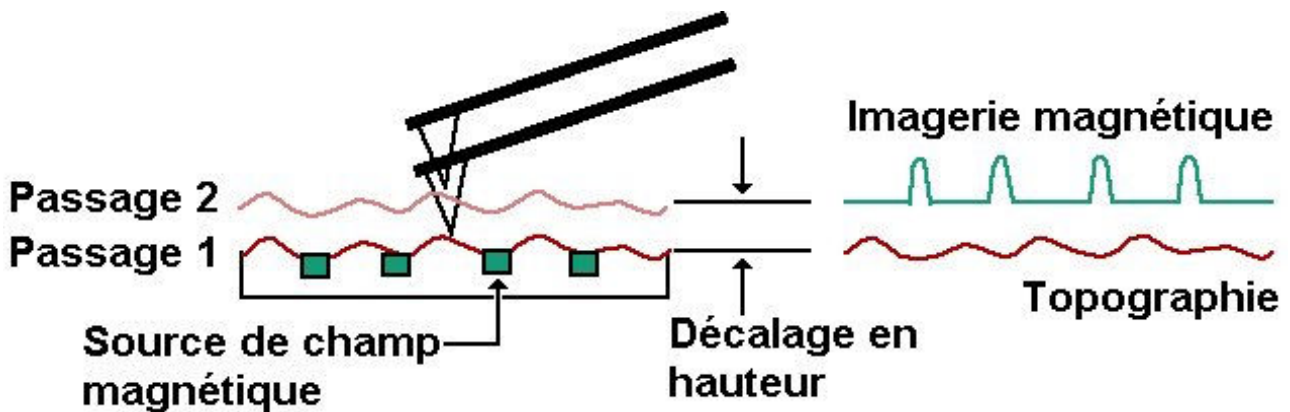
Microscopie à force atomique – Variante MFM.

➤ Magnetic Force Microscopy MFM – Mode Lift™.

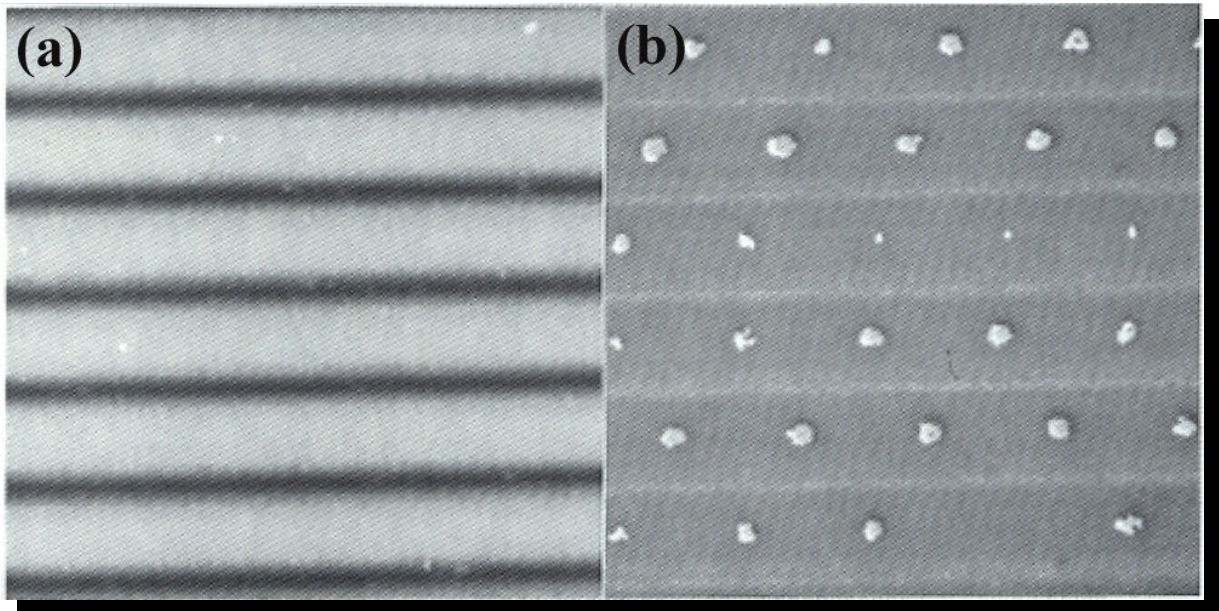
Enregistrement en deux passages successifs,

.Passage n°1 : détermination du profil topographique de la surface en **mode contact** ou **contact intermittent** ($F_{\text{magn}} \ll F_{\text{contact}}$),

.Passage n°2 : cartographie des forces magnétiques à une hauteur constante d , supérieure de 20 à 500 nm à celle utilisée lors de l'enregistrement du profil topographique (asservis.^{ent} inactif).



Digital Instruments Inc.



Surface d'un disque magnéto-optique (**mode Lift**),

(a) Topographie de surface enregistrée en mode contact intermittent,

(b) Cartographie des gradients de force magnétique en mode non contact à hauteur constante (après écriture via un faisceau laser de puissance variable),

$\Delta r_{x,y} \approx 10 \text{ nm}$, pointe + film FeNdB. *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 406

Microscopie à force atomique – Variante LFM.

➤ Lateral Force Microscopy LFM.

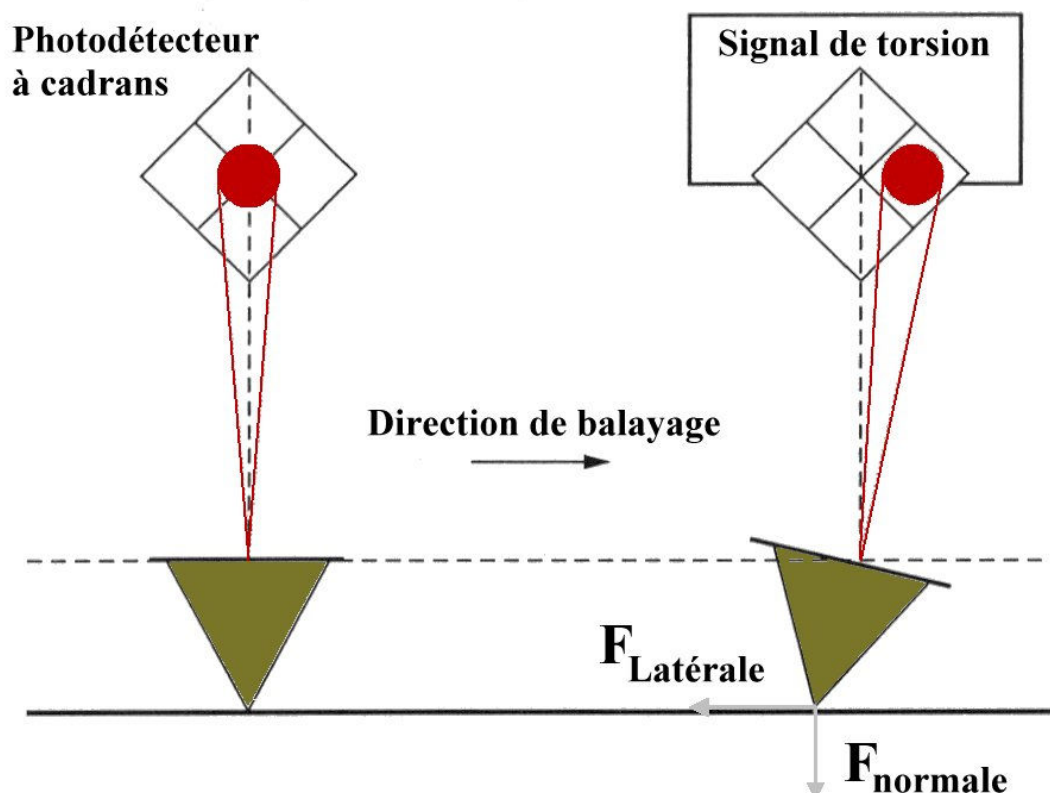
La mesure des *forces de friction latérales*, via la détection du *mouvement de torsion du levier* au cours du balayage, constitue une microscopie de force particulière, dénommée microscopie à force latérale - Lateral Force Microscopy (LFM).

Fonctionnement en *mode contact* = image topographique (force répulsive de courte portée).

Détection du *signal de torsion* par réflexion optique d'un faisceau laser sur la face supérieure du levier.

L'emploi d'un photodétecteur de position à quatre cadrans (Position Sensitive Detector PSD) permet d'enregistrer simultanément les topographies de forces normales AFM et de forces latérales de friction LFM.

Résolution latérale $\Delta r_{x,y} \geq 1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$



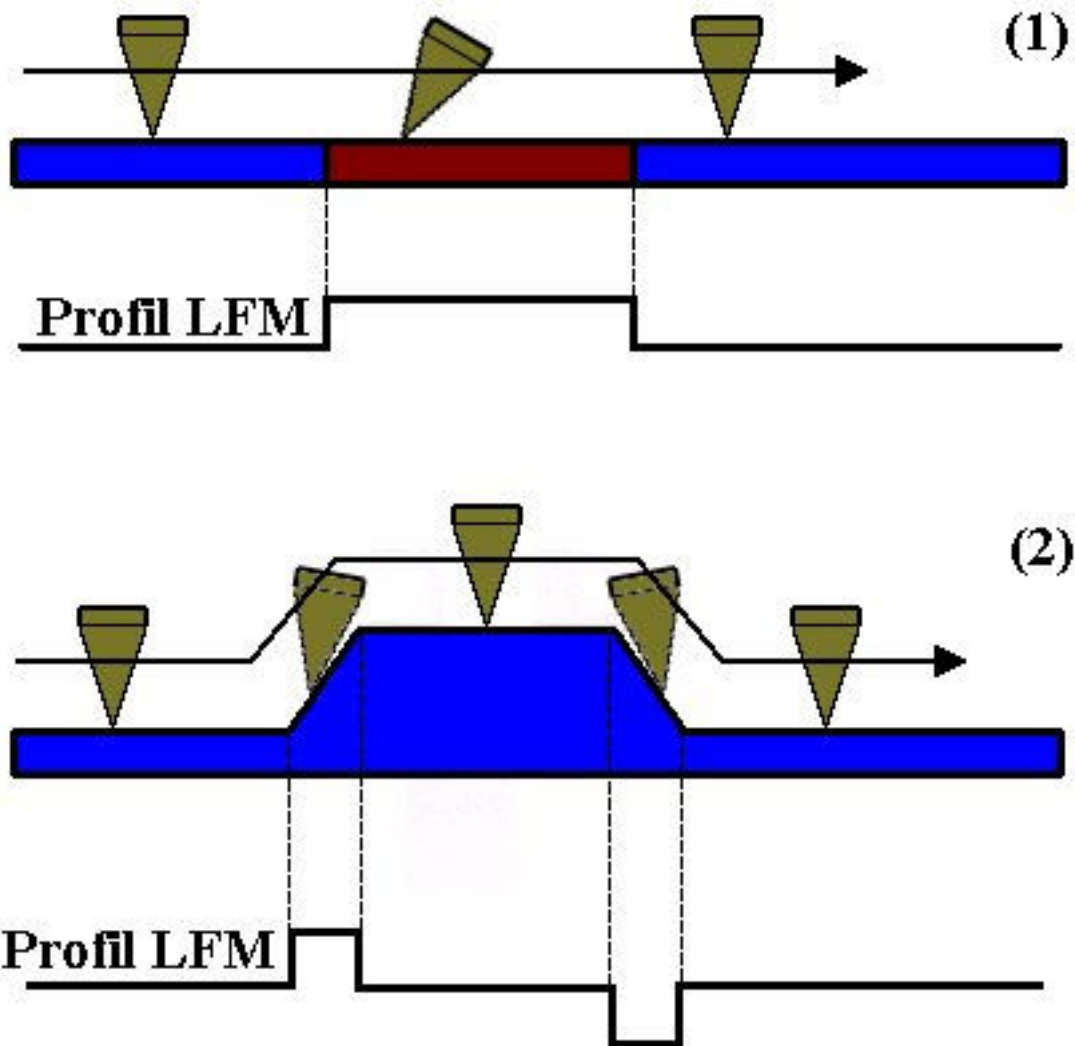
Microscopie à force atomique – Variante LFM.

➤ Lateral Force Microscopy LFM.

La cartographie des forces latérales permet le suivi de *la composition de surface* et/ou de *la rugosité du matériau*.

En effet, tout changement de force latérale relève, soit

- 1) d'une modification des propriétés locales de friction, associée à une inhomogénéité de la composition de surface,
- 2) de l'existence d'un relief accidenté (pente).



Microscopie à force atomique – Variante EFM.

➤ Electrostatic Force Microscopy EFM.

L'emploi de pointe conductrice ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{PtIr}_5$) permet le suivi des interactions (pointe surface) d'origine électrostatique.

Interactions électrostatiques de longue portée avec les charges piégées à la surface de l'échantillon, au besoin après localisation via application d'une tension pointe surface ΔV .

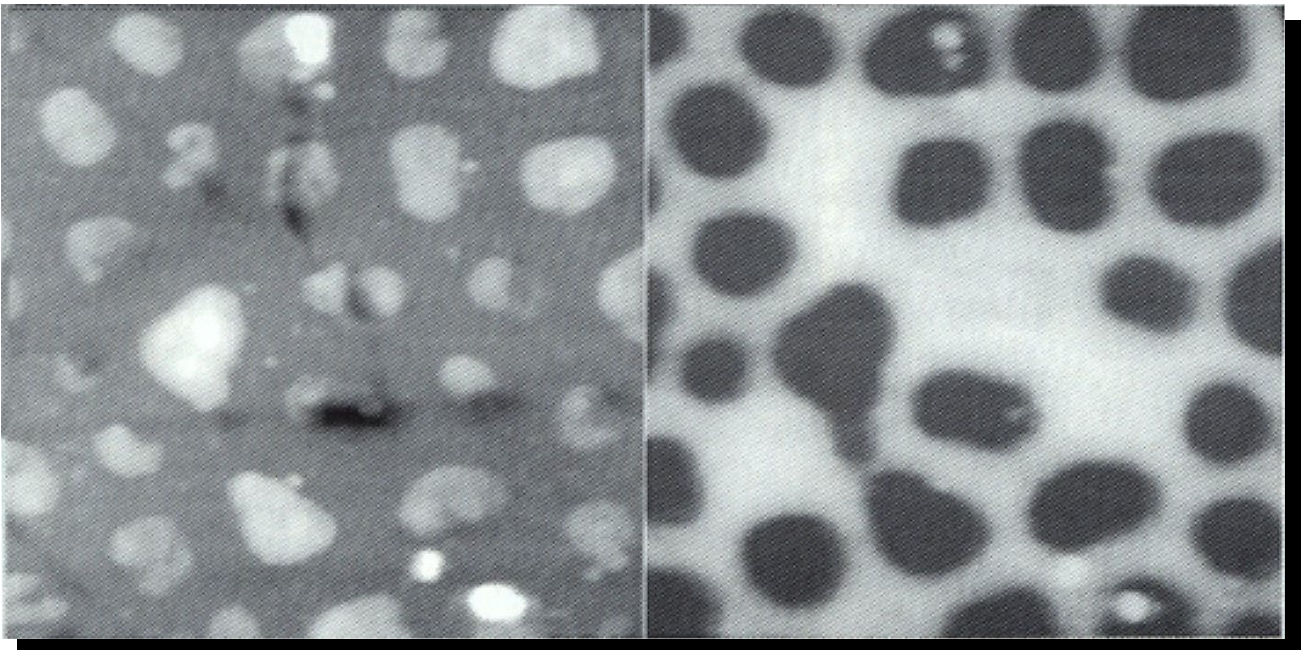
.Fonctionnement en *mode non contact* ou *Lift*,

1) Application d'une tension pointe surface ΔV ,

2) Détection des forces électrostatiques via la mesure du gradient de force électrostatique suivant la normale à l'échantillon (variation d'amplitude, de fréquence...).

.Obtention d'une *cartographie des forces électrostatiques* de longue portée, *i.e.* cartographie de la distribution des porteurs de charges.

Résolution latérale en imagerie électrostatique $\Delta r_{x,y} \geq 10 \text{ nm}$



Surface d'une section de câble sous tension (mode Lift),

(a) Topographie enregistrée en mode contact intermittent $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$,

(b) Cartographie des gradients du champ électrique en mode non contact à hauteur constante $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, Digital Instruments Inc., Santa Barbara CA USA.

Microscopie à force atomique – Variante Imagerie SP.

➤ Surface Potential (SP) Imaging / Kelvin Probe Force Microscopy KPFM - Variante EFM.

L'emploi de pointe conductrice ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{PtIr}_5$) permet de cartographier le potentiel de surface $V(x,y,t)$ d'un composant électronique sous tension (microprocesseur, mémoire...).

.Echantillon = composant électronique sous tension,
= potentiel de surface $V(x,y,t)$ [V].

.Pointe cond. = tension de travail $V_{\text{pointe}}(t)$ [V],

. V_{CPD} potentiel de contact lié à la différence de travaux de sortie pointe surface, quelques mV [V].

Existence d'*une force attractive d'origine capacitive*

$$F_z = \frac{1}{2} \frac{\partial C(x, y, z)}{\partial z} (V_{\text{pointe}}(t) - V_{\text{éch.}}(x, y, t) - V_{\text{CPD}})^2, F_z \propto k \cdot \delta z$$

.Fonctionnement en *mode Lift*,

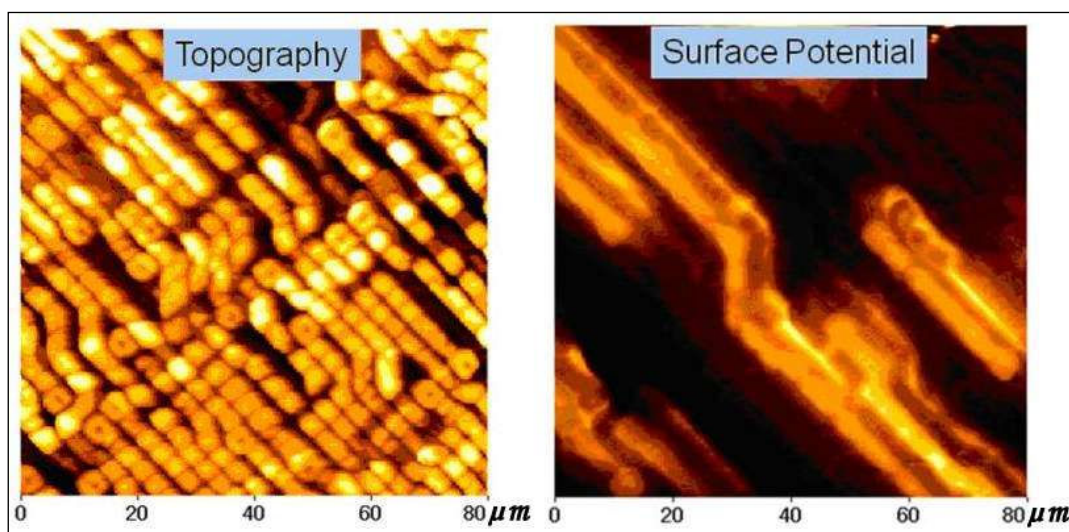
1) Application d'une tension $V_{\text{pointe}}(t)$,

2) Annulation des forces détectées F_z par variation du potentiel de la pointe :

$$F_z = 0 \Leftrightarrow V_{\text{pointe}}(t) = V_{\text{éch.}}(x, y, t)$$

$$\text{Image : } V_{\text{pointe}} = V_{\text{éch.}} = f(x, y, t)$$

.Résolution latérale en imagerie électrostatique $\Delta r_{x,y} \geq 10 \text{ nm}$



Topography (AFM) and Surface Potential distribution (EFM) on an ASIC "Application-Specific Integrated Circuit" = microelectronics device. Source Park systems <http://www.parkafm.com>

Microscopie à force atomique - Applications.

➤ Applications.

Très vaste domaine d'applications en forte croissance de la microélectronique à la biologie,

Etudes, par imagerie directe, de surfaces d'échantillons de tout type : conducteurs, semi-conducteurs et *isolants*.

➤ Études topographiques.

.Métrologie des surfaces AFM, LFM:

Industrie informatique (CD, DVD, HDD...),

Industrie microélectronique (masques lithographiques, CVD...),

Industrie optique (polissage de haute qualité...),

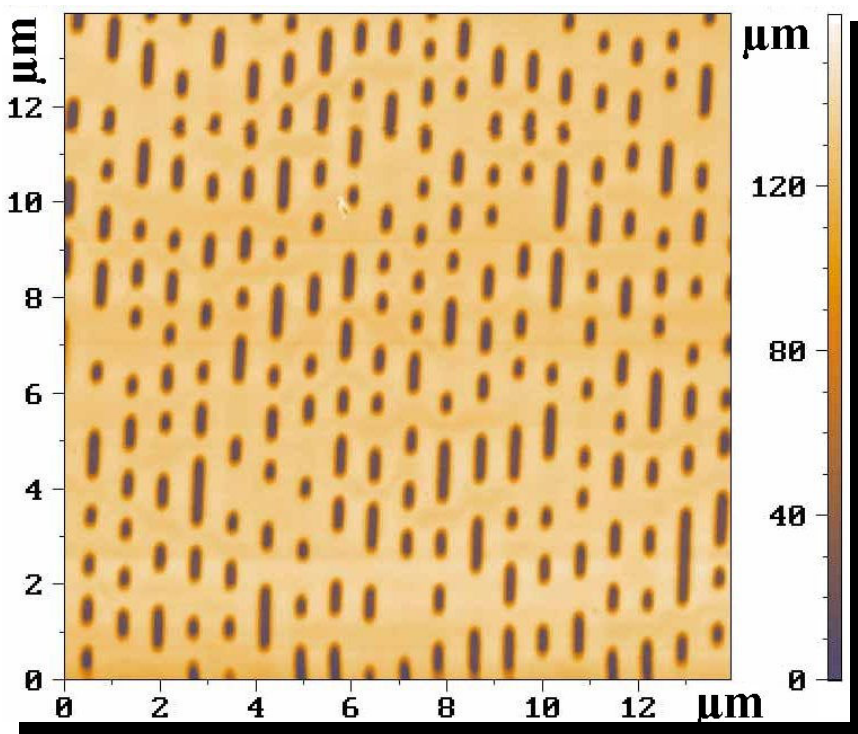
Industrie pharmaceutique, biotechnologie (molécules biologiques, bactéries...),

Industrie du bâtiment (revêtement, corrosion, peinture...)

Industrie automobile (revêtement anti-corrosion, peinture...)

Recherche fondamentale : physique, chimie, biologie, géologie...

...



Surface d'un disque DVD
(Digital Versatile Disk)

Topographie AFM,
Mode non contact,
14 μm x 14 μm.

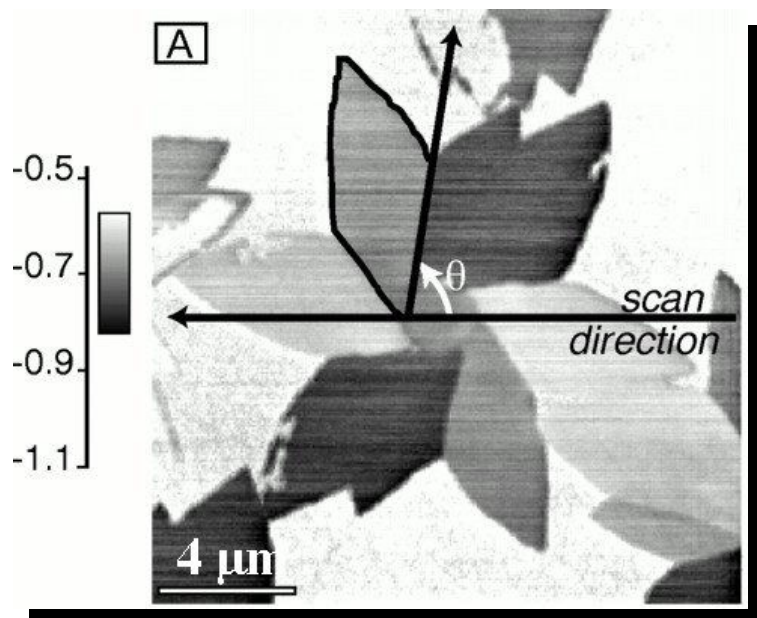
*Sergey Lemeshko,
NT-MDT, Russie.*

➤ Microfabrication, nanolithography...

Microscopie à force atomique - Applications.

➤ Applications - Étude des propriétés physico-chimiques.

.Propriétés mécaniques AFM, LFM : adhésion, friction, mesures tribologiques...



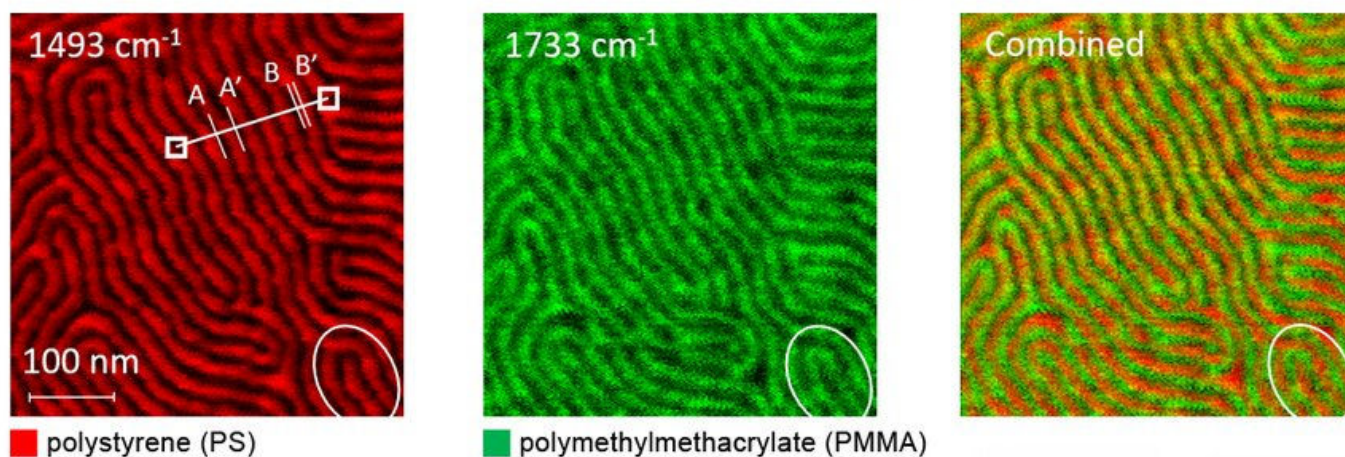
Topographie LFM,
Noir = forte friction,
Echelle 4 μm ,
Balayage 42 $\mu\text{m/s}$.

Monocouche de thiolipide sur substrat mica - visualisation de l'anisotropie des forces de friction (molécule mica) suivant l'orientation (molécule - surface). M. Liley, D. Gourdon, D. Stamou, U. Meseth, T. M. Fischer, C. Lautz, H. Stahlberg, H. Vogel, N. A. Burnham, C. Duschl, Science, 280 (1998) 273

.Propriétés optiques Couplage de la microscopie AFM avec une sonde optique IR

T. U. Tumkur et al. *Nano Lett.* **16** (2016) 7942–7949

Ps-*b*-PMMA Block Copolymer, $L_0 = 22$ nm



*MolecularVista Photo-induced Force Microscopy (PiFM). Signature AFM & Nano IR d'un copolymère à blocs, le polystyrène – polymethylmethacrylate PS-*b*-PMMA. Résolution 5 nm*

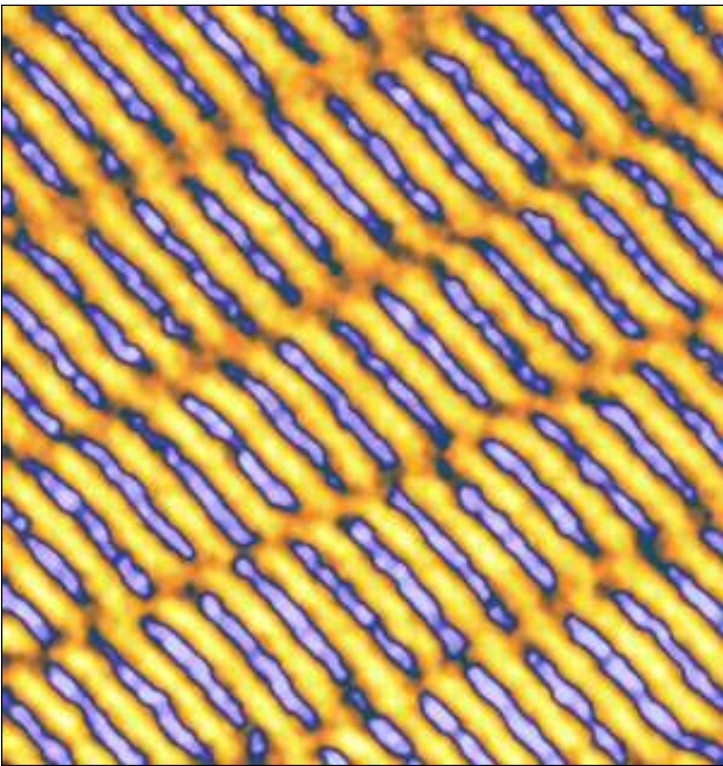
➤ Applications - Étude des propriétés physico-chimiques.

.Propriétés magnétiques MFM :

Industrie informatique (média magnétiques, magnéto-optique, têtes de lecture magnéto-résistives...),

Industrie pharmaceutique (bactéries magnétoactives)

Recherche fondamentale : physique, géophysique (andésite)...



Disque dur haute densité HDD. 2.5 x 2.5 μm^2 MFM image of high density (40 Gb) hard disk drive. Distance between magnetic bits is about 200 nm. (soft cantilever with permalloy coating.)

Source <http://www.ntmdt-america.com>

.Propriétés électrostatiques EFM:

Industrie microélectronique (mesure locale de la distribution des dopants, du champ électrique au niveau d'un composant, **outil de diagnostic de défaut sous tension...**)

Recherche fondamentale...

| <i>Type de force</i> | <i>Mode</i> | <i>Information physique</i> | <i>Nom</i> | Δr_x (nm) |
|---|---|---|------------|------------------------|
| Force de répulsion, composante normale | Contact | Topographie, Spectrométrie de force | AFM | ≥ 1 |
| Force de répulsion, composante latérale | Contact | Topographie, Composition, Nanotribologie,... | LFM | ≥ 1 |
| Force attractive, Gradient de force | Non contact, Contact intermittent | Topographie (échantillons fragiles) | DFM AFM | ≥ 0.1 ≥ 1 |
| Force magnétique, Gradient de force | Non contact, Lift™ | Cartographie des forces magnétiques (domaines) | MFM | ≥ 10 |
| Force électrostatique, Gradient de force | Non contact, Lift™ | Cartographie des forces électrostatiques, distribution des porteurs de charge | EFM SP | ≥ 10 |

| Type de force | Mode | Principe de mesure | Nom | Δr_x (nm) |
|--|---------------------------------------|---|------------------|----------------------|
| Force de répulsion, composante normale | Contact | Déflexion du levier | AFM | ≥ 1 |
| Force de répulsion, composante latérale | Contact | Torsion du levier | LFM | ≥ 1 |
| Force attractive, Gradient de force | Contact Intermittent (Tapping™) | Déplacement Δv de la fréquence de résonance du levier sous oscillations forcées (cont. ^{act} intermittent) | AFM | ≥ 1 |
| Force attractive, Gradient de force | Non Contact Vibrant | Déplacement Δv de la fréquence de résonance du levier sous oscillations forcée | AFM DFM | ≥ 0.1 |
| Force magnétique ou électrostatique, Gradient de force | Lift | 1) Déflexion du levier - 1 ^{er} passage, 2) Déplacement Δv de la fréquence de résonance du levier sous oscillations forcées - 2 nd passage | MFM EFM SP | ≥ 10 |

Microscopie à force atomique – Références & Ressources.

➤ Références bibliographiques.

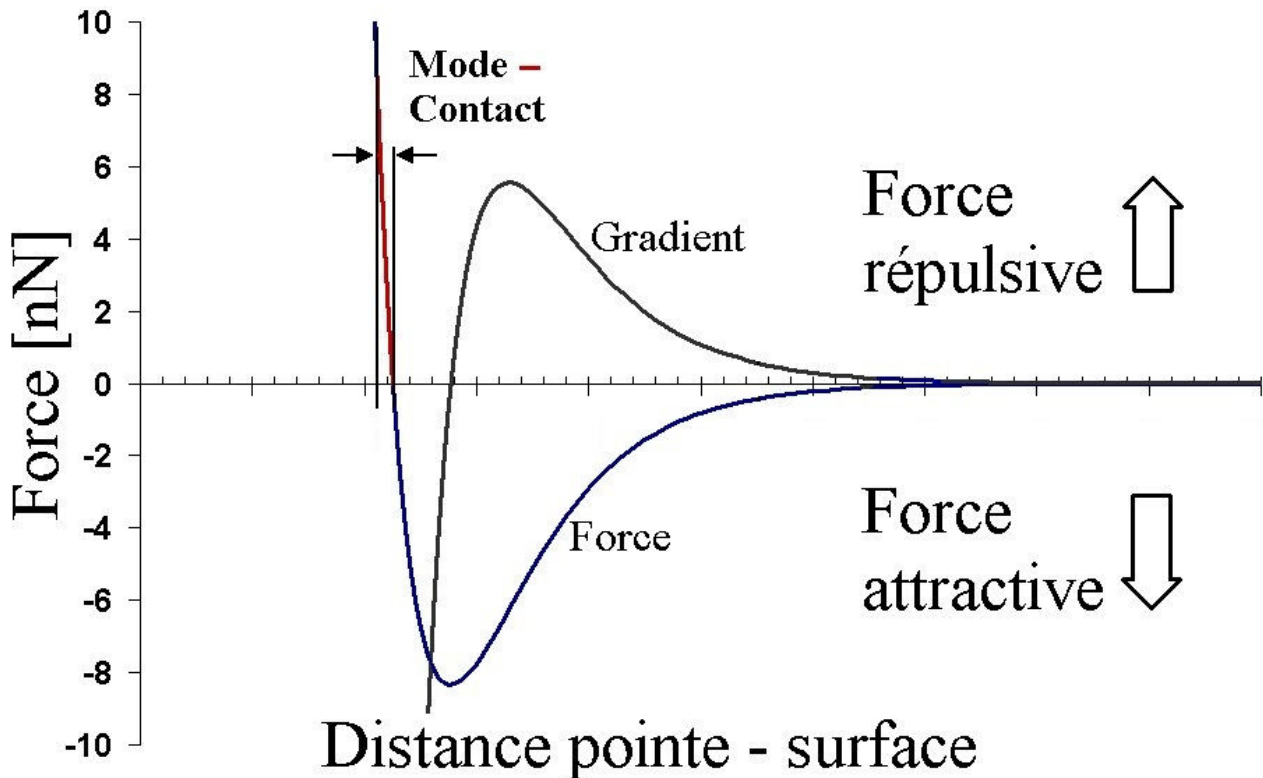
- .Microscopie à sonde locale, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation P 895, F. Salvan, F. Thibaudau,
- .Scanning Tunneling Microscopy Vol. I, II, III, R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, Springer series in surface science (1992, 1993, 1995),
- .Surface analysis with STM and AFM, S.N. Magonov, VCH Publishers (1996),
- .Scanning Tunneling Microscopy and its Applications par C. Bai, 2nd revised edition, Springer series in surface science, Shanghai Scientific & Technical publishers (2000),
- .Atomic Force Microscopy Bert Voigtländer NanoScience and Technology Springer (2019)

➤ Ressources internet (commerciales).

- Techniques de l'Ingénieur www.techniques-ingenieur.fr
- AFM WorkShop www.afmworkshop.com/
- Angstrom Advanced www.angstrom-advanced.com
- APEResearch www.aperesearch.com/default.html
- AttoCube www.attocube.com
- Anasys Inst. (couplage signature optique) anasysinstruments
- Concept Scientific Instruments (France) www.csinstruments.eu
- Bruker (Veeco, www.JPK.com BioAFM, Anasys & Digital Instruments),**
- DME - Danish Micro Engineering www.dme-spm.com,
- GeTec www.getec-afm.com/
- Hitachi www.hitachi-hightech.com
- ICSPI www.icspicorp.com/
- Molecular Vista (couplage signature optique IR) molecularvista.com
- Nanonics Imaging Ltd www.nanonics.co.il,
- NanoSurf AG www.nanosurf.com,
- NanoScience Instruments www.nanoscience.com
- NanoAnalytik (couplage MEB) www.nanoanalytik.net
- NanoWorld AFM Probes www.nanoworld.com/
- NenoVision (couplage MEB) www.nenovision.com
- NT-MDT Spectrum Instruments www.ntmdt-si.com**
- Oxford Instruments Asylum Research afm.oxinst.com/,
- Park Systems parksystems.com
- RHK Technology Inc. (AFM UHV) www.rhk-tech.com,
- ScientaOmicron (AFM UHV) www.scientaomicron.com
- Scientec (France) www.scientec.fr/
- Witec (AFM, SNOM, RAMAN) www.witec.de

Microscopie à force atomique - Mode contact.

Dans le **mode contact**, la pointe entre physiquement en contact avec la surface et sonde les forces de répulsion de courtes portées (**mode répulsif**).



Domaine de travail

$$1 \cdot 10^{-9} \text{ N} \leq F_{\text{contact}} \leq 10^{-7} \text{ N},$$

Distance pointe surface faible:

$$d \leq 0.3 \text{ nm} = 3 \text{ \AA},$$

Résolution topographique verticale

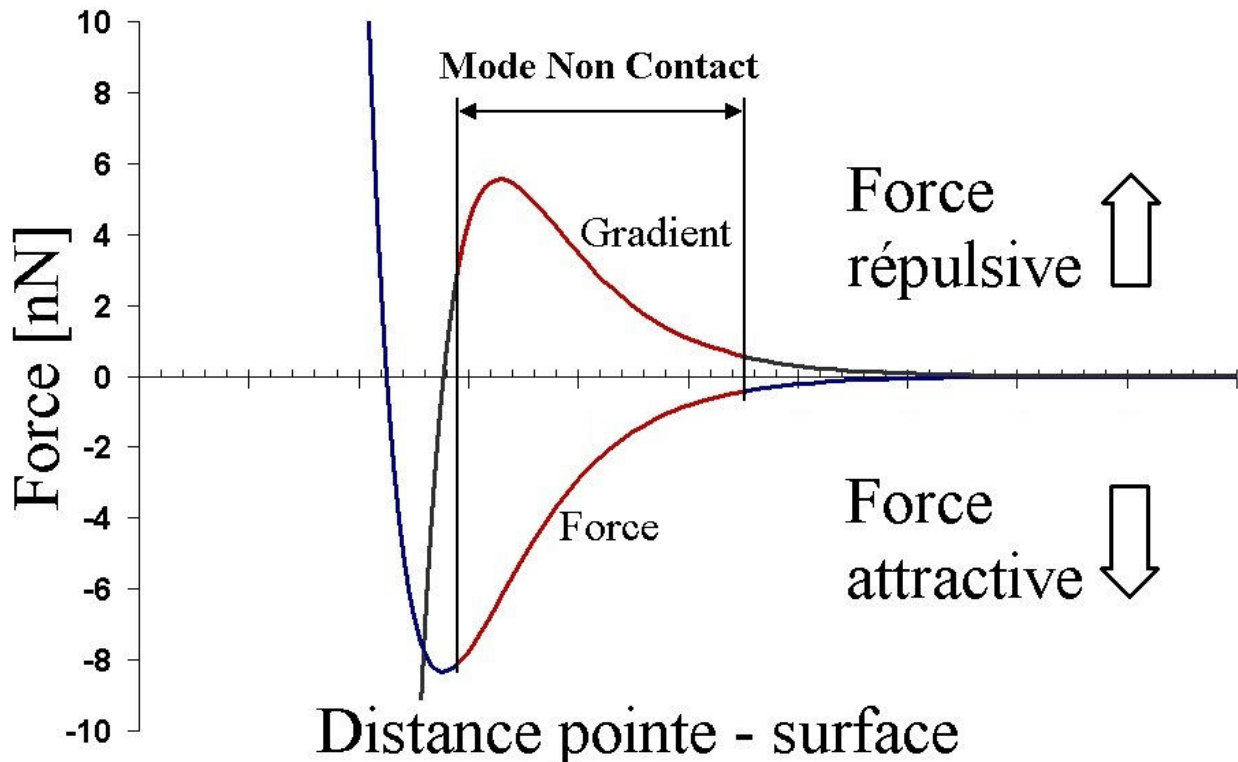
$$\Delta r_z \approx 0.01 \text{ nm} = 0.1 \text{ \AA},$$

Résolution topographique horizontale

$$\Delta r_x \approx 1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}.$$

Microscopie à force atomique - Mode non contact vibrant.

Dans le **mode non contact**, l'interaction pointe surface est extrêmement faible (pas de contact physique); la pointe sonde les forces attractives de longues portées.



Domaine de travail :

$$1 \cdot 10^{-15} \text{ N} \leq F_{\text{contact}} \leq 1 \cdot 10^{-10} \text{ N},$$

Distance moy. pointe surface importante :

$$d \geq 0.3 \text{ nm} = 3 \text{ \AA},$$

Résolution topographique verticale

$$\Delta r_z \geq 0.01 \text{ nm} = 0.1 \text{ \AA},$$

Résolution topographique horizontale

$$\Delta r_{x,y} \geq 0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}.$$

Résolution atomique possible

Microscopie à force atomique.

- Principe. - G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930, (1986).
- Nature des forces.
 - .Forces de répulsion à courte portée.
 - .Force de Van der Waals - London.
 - .Force électrostatique.
 - .Force magnétique.
- Nature des forces - modifications de l'environnement pointe-surface.
 - .Force de capillarité.
- Ordre de grandeur des forces répulsives de contact.
- Ordre de grandeur des forces attractives de Van der Waals.
- Modes de fonctionnement d'un microscope à force atomique.
- Microscopie à force atomique - Mode contact.
- Principe d'imagerie à *Force constante (isoforce)*.
- Mise en œuvre de la microscopie à force atomique.
 - .Préparation du système levier-pointe (cantilever)
 - .Mesure de la déflexion du levier.
 - .Méthode tunnel.
 - .Réflexion optique d'un faisceau laser.
 - .Interférométrie.
 - .Méthode piézoélectrique.
 - .Méthode capacitive.
- Microscopie à force atomique - Mode non contact vibrant.
- Principe d'imagerie à *Gradient de Force Constant*.
- Principe de la détection de gradient de force - Cas $\Delta A \ll d$.
- Principe de la détection de gradient de force.
- Imagerie AFM à haute résolution (DFM).
- Mode contact intermittent (tapping modeTM).
- Modes d'imagerie courants.
 - .Mode isoforce (force constante).
 - .Mode à hauteur constante.
 - .Mode isogradient de force.

Microscopie à force atomique.

.Mode spectrométrique.

- **Magnetic Force Microscopy MFM.** Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1455 (1987).

.Mode LiftTM.

- **Lateral Force Microscopy LFM.**
- **Electrostatique Force Microscopy EFM.**
- **Surface Potential (SP) Imaging - Variante EFM.**
- **Applications.**
 - Etudes topographiques.
 - Etude des propriétés physico-chimiques.
- **Références bibliographiques.**
- **Ressources internet (commerciales).**