

MATÉRIAUX & TECHNIQUES

LA REVUE DES MATÉRIAUX INDUSTRIELS ET DE LEURS TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE

ACTUALITÉS TECHNIQUES ET INDUSTRIELLES

2 Actualités

ÉTUDES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

INDENTATION 2008

Rennes, 7–8 octobre 2008

Voir sommaire page 7

Illustration de couverture : Empreinte d'une indentation sphérique dans un acier doux. Médaille en haut à gauche : cartographie de la déformation plastique obtenue en simulation par éléments finis d'une indentation sphérique d'un matériau élastoplastique. Médaille en haut à droite : représentation schématique de dislocations géométriquement nécessaires créées par un indenteur rigide conique en nanoindentation. Médaille en bas à gauche : courbe d'indentation obtenue expérimentalement sur un matériau élastoplastique. Médaille en bas à droite : représentation 3D du relief d'une empreinte d'indentation sphérique obtenue par microscopie confocale. (Ce cliché nous a été fourni gracieusement par G. Mauvoisin et O. Bartier, IUT de Rennes – LARMAUR)

MATÉRIAUX & TECHNIQUES

Abonnements (Tarif 2009)

| Abonnement | type A | type B |
|----------------|--------------|--------------|
| France | 245,81 € TTC | 302,79 € TTC |
| Europe | 318,61 € TTC | 357,65 € TTC |
| Reste du monde | 302 € HT | 339 € HT |

L'abonnement annuel (type A) comporte environ 450 pages de textes rédactionnels réparties en 6 numéros. L'abonnement type B comprend, en sus de l'abonnement A, un ou deux numéros hors série, chacun sur un thème scientifique et technique. Abonnement à la version électronique seule : 204 € HT

Pour tous renseignements sur les abonnements :

subscribers@edpsciences.org

Prix de ce numéro : 50 € TTC

Consultez la revue en ligne :

www.mattech-journal.org

ISSN : 0032-6895

e-ISSN : 1778-3771

ISBN : 978-2-7598-0474-0

Revue éditée par EDP Sciences S.A.

17 av. du Hoggar, BP 112,

91944 Les Ulis Cedex A, France



Directeur de la publication : Jean-Marc Quilbé

Rédacteur en chef : René Gras

Secrétaire générale de rédaction : Agnès Henri

Secrétaire de rédaction : Florence Anglézio

Mise en page : Zala Ngita

Journaliste pour les actualités : Ariana Fuga

ariana.fuga@edpsciences.org

Bureau éditorial : Véronique Condé

Publicités, publi-reportages, annonces

Aurélie Lefebvre

E-mail : aurelie.lefebvre@edpsciences.org

Tél. : 01 69 18 92 40, Fax : 01 69 07 45 17

Imprimée en France par Barnéoud, BP 44,

53960 Bonchamp-Lès-Laval, France

Dépôt légal : juin 2009

ACTUALITÉS TECHNIQUES ET INDUSTRIELLES

Recherche et développement

Le mode Harmonix™ : une nouvelle technique de microscopie champ proche

Par M. Febvre¹ et Bede. Pittinger²

¹ Veeco Instruments, Dourdan, France ; e-mail: mfebvre@veeco.fr

² Veeco Instruments, Research Laboratory, Santa Barbara CA, USA

Le mode le plus utilisé en AFM aujourd'hui est le mode Tapping™. Dans ce mode, la pointe associée au levier oscille : elle s'approche, interagit puis s'éloigne de l'échantillon avec une périodicité donnée. La pointe est sensible aux forces attractives et répulsives dépendantes des propriétés chimiques et mécaniques de l'échantillon. Jusqu'à présent, les pointes utilisées rendaient difficile la déduction de ces cycles approche-retrait permettant une détermination de la force en fonction du temps. Les chercheurs de Veeco Instruments ont créé une forme particulière de pointe-levier permettant de mesurer ces forces d'interaction avec une bonne (sub-microseconde) résolution temporelle. Les propriétés du matériau peuvent alors être déterminées et cartographiées avec une résolution spatiale nanométrique.

Le mode d'imagerie Harmonix™ est une nouvelle méthode de caractérisation pour les microscopes à force atomique. De nombreuses techniques de mesures (comme le mode contact, la microscopie de friction, le mode oscillant, l'imagerie de phase, le mode force volume, la nanoindentation, la modulation de force, etc.) ont résulté depuis les trente dernières années du développement du Microscope à Force Atomique (AFM). La plupart de ces techniques sont utilisées pour obtenir différentes caractéristiques de la surface. L'AFM présente l'avantage unique de combiner une très grande résolution en XY (<10 nm) et une très faible force d'interaction avec l'échantillon (échelle du PicoNewton). Ainsi, les matériaux mous, les films minces, de petites particules, ... peuvent être étudiés. En pressant la pointe sur l'échantillon, les chercheurs ont étudié la raideur, la dureté, l'adhésion et la viscoélasticité de nombreux matériaux.

Pourtant, les résultats quantitatifs ne sont pas toujours simples à obtenir. Ainsi, la modulation de force et l'indentation par AFM peuvent donner des résultats quantitatifs de raideur. Le mode force volume donnera plutôt des informations quantitatives sur l'adhésion. Or, ces techniques d'imagerie coûtent du temps et présentent une résolution latérale moindre. De plus, des forces plus importantes sont alors appliquées sur l'échantillon.

Le but du développement de ce nouveau mode a été d'essayer de combiner les mesures quantitatives d'adhésion et de raideur issues des courbes de force avec la haute résolution et les faibles forces d'interaction du mode Tapping.

Mode Tapping et mode Harmonix™

Harmonix™ est un nouveau mode de microscopie à force atomique qui donne une nouvelle orientation à ce type de microscopie. Il permet en effet une meilleure résolution, plus rapidement, tout en conservant les avantages qui ont rendu si populaire le mode tapping : mode non destructif avec un contrôle à très faible force.

Le mode spectroscopie de forces est manifestement plus facile à interpréter qu'une image de phase obtenue en mode tapping. Cependant, le mode tapping présente l'avantage d'une faible force normale, d'aucune force latérale et d'une vitesse d'imagerie plus rapide. Récemment, Ozghur Sahin (Rowland Institut, Université de Harvard) a montré qu'en mesurant l'amplitude de torsion du levier AFM à des multiples entiers (harmoniques) de la fréquence de résonance de tapping (flexion du levier), il était possible d'extraire les variations de forces entre pointe et échantillon à chaque période de l'oscillation tapping.

Tableau 1. Comparaison des modes de microscopies pouvant apporter une information sur les propriétés mécaniques des matériaux.

| SPM mode | HarmoniX Microscopy | Phase imaging | AFM force curves | Force volume | Force modulation |
|----------------------------------|---------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|
| Elasticity & adhesion mapping | Yes | Mixed | Limited | Yes | Elasticity only |
| Quantitative? | Semi | No | Semi | Semi | No |
| Force range | 1–100 nN | 1–100 nN | Sub nN–1 μN | Sub nN–1 μN | 1 nN–1 μN |
| Spatial resolution | ~20 nm | ~20 nm | >100 nm for soft samples | >100 nm for soft samples | ~50 nm |
| Min. indent depth | 1 nm | 1 nm | >10 nm | >10 nm | >10 nm |
| Simult. high-resolution imaging? | Yes | Yes | No | No | Yes (contact mode) |
| Time resolution | Sub-μsec | msec | 1msec–1 sec (μsec w/HSDC) | 1–10 msec | msec |
| Stiffness mapping speed | Minutes | Minutes | Selected points only | Hours | Minutes |

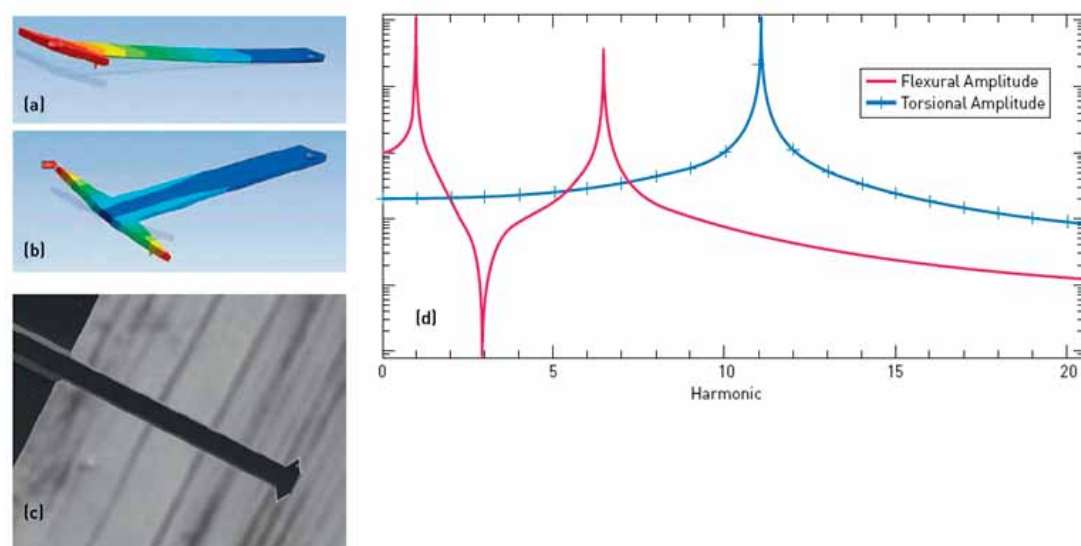


Fig1. Levier HarmoniX : (a) déflexion verticale, (b) déflexion horizontale : torsion, (c) levier HarmoniX Veeco, (d) spectre en fréquence du levier HarmoniX en flexion (rouge) et torsion (bleu).

Un échantillonnage à une seule harmonique correctement choisie peut montrer la distribution d'un matériau dans un échantillon composite avec une résolution identique à celle d'une image tapping. L'ensemble des harmoniques composant le signal peut aussi être observé et converti en échelle de temps permettant alors d'obtenir des données force-distance analogues à une courbe de force. Si la géométrie de la pointe et la constante de raideur du levier sont connues, on peut alors générer une cartographie semi-quantitative d'élasticité ou d'adhésion.

Le tableau 1 compare les nombreux modes SPM procurant des informations sur les propriétés mécaniques des matériaux. On remarque que le mode HarmoniX™ possède une bonne résolution spatiale, peut détecter une grande échelle d'élasticité et fournir des informations semi-quantitatives tout en ayant une vitesse d'acquisition élevée.

Les pointes HarmoniX™

Le mode HarmoniX™ nécessite des leviers conçus spécialement pour améliorer le rapport signal sur bruit des signaux harmoniques en couplant la force normale de la pointe à un mouvement de torsion du levier. Ce couplage est rendu possible en déplaçant la pointe placée historiquement au centre de l'extrémité du levier (voir Fig. 1 c). Ainsi, quand le levier oscille verticalement (en flexion, Fig. 1 a) grâce à l'excitation tapping, et que la pointe interagit avec la surface, la force normale exercée sur la pointe décalée du centre du levier provoque une déflexion en torsion (Fig. 1 b) de ce même levier. Cette géométrie de pointe permet d'augmenter la contribution des harmoniques car la fréquence de résonance de torsion est alors bien plus importante que la fondamentale en flexion. La figure 1 d montre la réponse en fréquence de tels leviers. La réponse en torsion est plate jusqu'à environ huit fois la fréquence

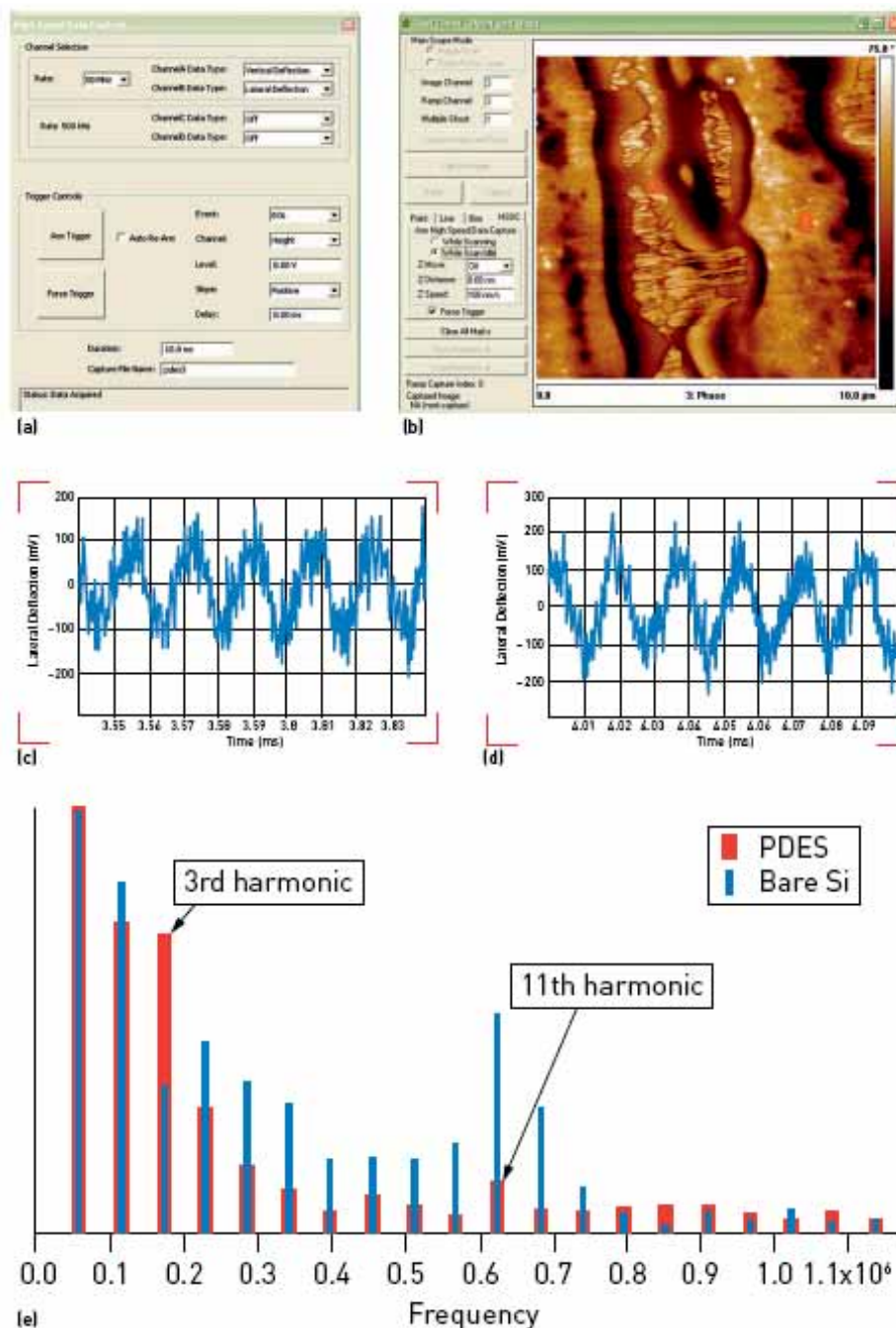


Fig. 2. Enregistrement des données Harmonix sur PDES et silicium en utilisant l'oscilloscope numérique. (a) Oscilloscope numérique, (b) fenêtre d'acquisition Point and Shoot, (c) signal de torsion collecté au point A, (d) signal de torsion collecté au point B, (e) spectre de Fourier issus des données collectées au point A (pics rouges) et B (pics bleus).

de résonance de flexion et il y a une amplification à proximité de la onzième harmonique. Bien que les deux signaux harmoniques (torsion et flexion) puissent fournir des informations sur les propriétés du matériau, la nouvelle géométrie de pointe permet d'améliorer significativement le rapport signal sur bruit du signal de torsion.

Quand la pointe d'un tel levier frappe la surface durant une image tapping, la force sur la pointe est approximativement une

onde sinusoïdale perturbée dont la période est égale à la période de l'excitation tapping. Les pulses très courts correspondent aux infimes temps de contact et sont fonction de la raideur du matériau. Comme la réponse naturelle en torsion du levier est assez plate, les pulses se traduisent par la présence importante d'harmoniques sur le signal de torsion.

Électronique et software pour le mode Harmonix™

Une nouvelle électronique regroupe deux options clés pour l'imagerie en mode Harmonix™. Ainsi, il est possible de sélectionner, via une détection synchrone dédiée, une harmonique pour l'imagerie. De plus, un oscilloscope numérique ultra rapide permet l'acquisition du spectre en fréquence en un point donné de la surface.

Cet oscilloscope permet l'acquisition des déflexions verticale (flexion) et horizontale (torsion) du levier à un taux d'échantillonnages de 50 MHz. Couplés à l'imagerie, les données peuvent alors être collectées sur un point spécifique de l'échantillon. Le processus d'acquisition est très simple :

- (a) configurer l'oscilloscope ;
- (b) utiliser la fenêtre Point and Shoot pour visualiser la zone d'imagerie. Puis cliquer sur la zone d'intérêt pour lancer l'acquisition de la réponse en fréquence du levier (Fig. 2).

Une fois collectées, les données peuvent être traitées par transformée de Fourier afin de déterminer l'amplitude de chaque harmonique composant le signal. Cela est très pratique pour choisir une harmonique de travail. Ainsi la détection synchrone dédiée (Fig. 3) permet d'obtenir une image à une harmonique donnée.

Les applications du mode Harmonix™

La figure 4 montre quelques images de polydiéthylsiloxane (PDES) étiré sur un substrat de silicium et imagé avec une pointe de type Harmonix™. Le PDES à l'ambient est dans un état mésomorphe où des phases amorphes coexistent avec des lamelles. L'image de hauteur, amplitude et phase sont celles attendues en balayage tapping standard. Les régions lumineuses en bas à droite de l'image de phase sont des agrégats lamellaires, le fond

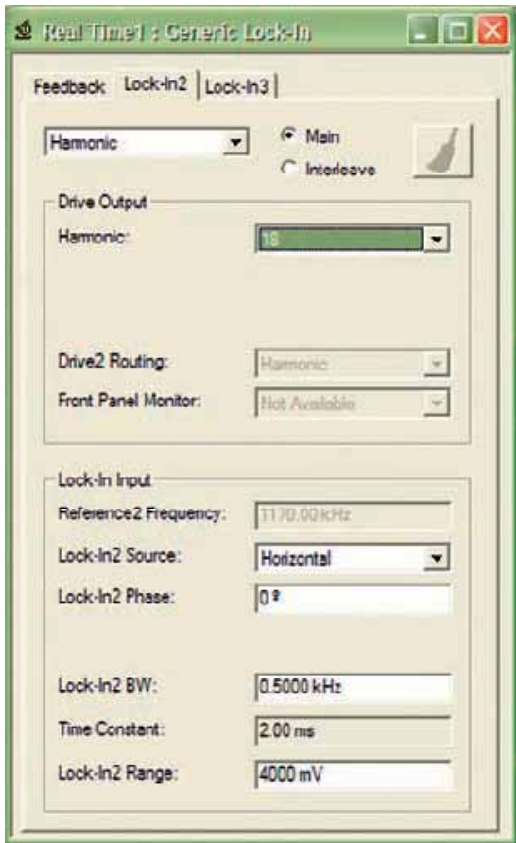


Fig. 3. Vue de la fenêtre de contrôle de la détection synchrone dédiée à l'imagerie à une harmonique donnée.

sombre est du PDES amorphe tandis que la partie brillante en haut à gauche est du silicium. L'image de phase mélange les informations de raideur, de dissipation d'énergie et d'adhésion de l'échantillon. Il est donc difficile de voir les différences entre les lamelles et le silicium pourtant beaucoup plus dur. En isolant la dixième harmonique du signal de torsion et en imageant son amplitude, le silicium apparaît bien plus brillant que l'agrégat lamellaire indiquant ainsi une raideur plus importante.

Un autre exemple où le contraste en amplitude à une harmonique reflète plus la raideur de l'échantillon est pour un mélange de polypropylène syndiotactique et de polyéthylèneoxyde. Dans ce cas, les zones claires à la seizième harmonique en torsion représentent le substrat de silicium. Pourtant, il n'y a pas d'augmentation comparable du contraste sur l'image de phase.

L'analyse des données Harmonix™

Pour quantifier les propriétés mécaniques d'un échantillon, des analyses supplémentaires sont nécessaires. Comme dans la plupart des techniques, la forme de la pointe et la constante de raideur du levier ainsi que la sensibilité doivent être déterminées. Comme la profondeur d'indentation est très faible, seuls les dix derniers nanomètres du bout de la pointe sont importants. Cette extrémité est facilement caractérisable avec par exemple un échantillon de titane rugueux. La constante de raideur de flexion du levier

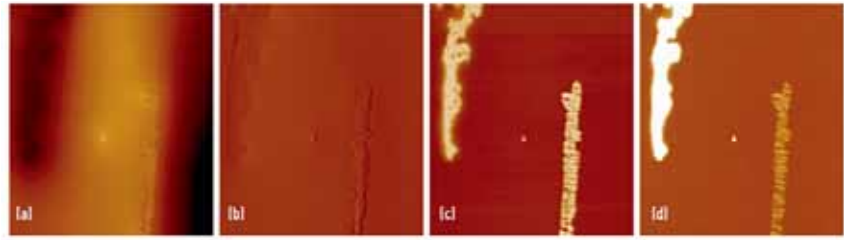


Fig. 4. Images de PDES : (a) hauteur, (b) tapping amplitude, (c) phase, (d) 10^e harmonique en torsion.

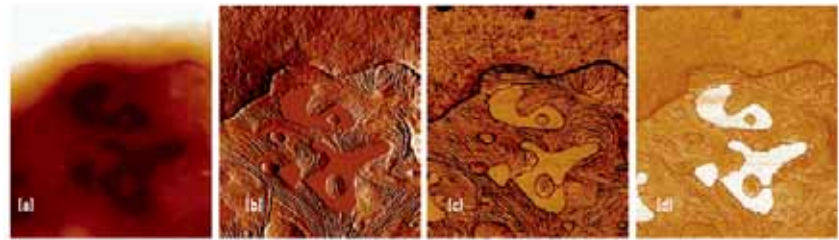


Fig. 5. Images de SPP-PEO : (a) hauteur, (b) tapping amplitude, (c) phase, (d) 16^e harmonique en torsion.

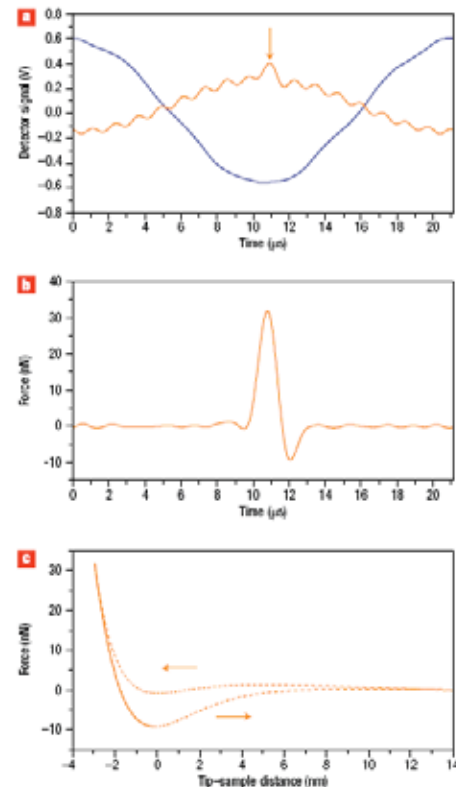


Fig. 6. Reconstruction de la courbe de force d'interaction pointe-échantillon. (a) Zoom du signal issu de l'oscilloscope sur un cycle tapping : signal de flexion (bleu) et de torsion (orange) obtenu sur du graphite. (b) Calcul de l'interaction pointe-échantillon en fonction du temps à partir de la courbe en torsion du (a). (c) reconstruction de la force d'interaction pointe-échantillon en fonction de la distance pointe-échantillon.

est également très rapide à déterminer. La méthode du bruit thermique permet de déterminer cette valeur tandis que la constante de raideur de torsion [5] est déduite en comparant les forces mesurées en torsion et en flexion.

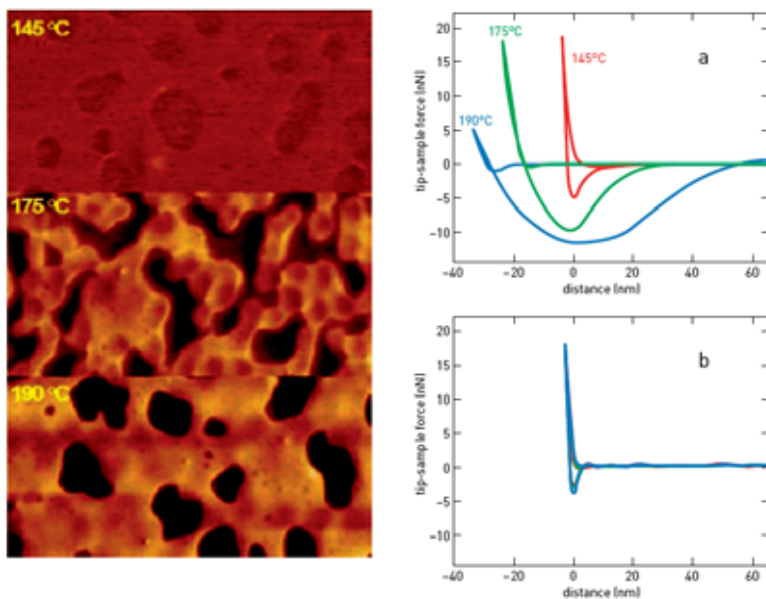


Fig. 7. Image en amplitude à la seizième harmonique du polystyrène et PMMA à 145 °C, 175 °C et 190 °C. (a) Force d'interaction pointe-échantillon extraite des données HarmoniX sur polystyrène, (b) force d'interaction pointe-échantillon extraite des données HarmoniX sur PMMA (Sahin 2005). Image de Ozgur Sahin, Stanford University, CA.

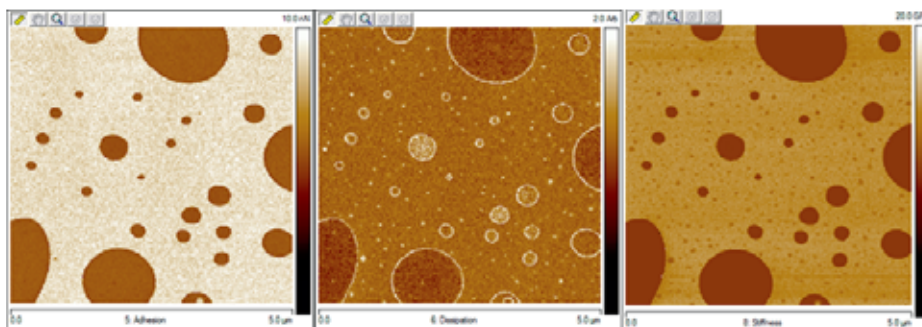


Fig. 8. HarmoniX sur un composite polystyrène caoutchouc (PS/EPDM), image d'adhésion, de dissipation et de raideur (de gauche à droite). L'unité de l'image de dissipation (Arb) est le meV.

Nous devons aussi connaître la fonction de transfert du levier si l'on veut analyser les données HarmoniX. La fonction de transfert du premier mode de torsion peut être modélisée par un oscillateur harmonique simple avec une constante de raideur de torsion K_T et un facteur de qualité Q [6].

$$H_T(\omega) = \frac{\omega^2_T / K_T}{\omega^2_T - \omega^2 + i\omega\omega_T / Q}$$

Le facteur de qualité Q et la fréquence de résonance en torsion du levier sont directement donnés par l'électronique de contrôle.

Pour obtenir la force d'interaction pointe-échantillon, on doit diviser le spectre de Fourier du signal de torsion par la fonction de transfert du résonateur en torsion puis, inverser la transformée de Fourier afin d'obtenir une force en fonction du temps (Fig. 6). Un résultat utilisant cette méthode est exposé sur la figure 7. Dans cette expérience, la transition vitreuse d'un polystyrène dans

une matrice PMMA (PMMA, film polymère binaire) a été observée tout en contrôlant la température. Comme pour des courbes de forces traditionnelles, la raideur de l'échantillon résulte d'un fort accroissement de la force pointe-échantillon puisque la pointe indente dans la surface (distance négative sur la figure). À hautes températures, le polystyrène (Fig. 7a) devient plus mou alors que le PMMA (Fig. 7b) présente une raideur constante. Quand les courbes de forces-distances sont obtenues, la géométrie de la pointe et un modèle de déformation tel Sneddon [7] ou Oliver et Pharr [8] peuvent être appliqués pour obtenir le module élastique. Un algorithme de calcul permet aujourd'hui de déterminer directement les valeurs d'adhésion, de raideur et de dissipation d'énergie de l'échantillon (Fig. 8).

Conclusion

Le mode Harmonix™ permet de caractériser mécaniquement son échantillon tout en gardant la haute résolution et la vitesse d'imagerie du tapping.

Les pointes de géométrie révolutionnaire donnent des informations, auparavant cachées.

La dernière électronique de mesure Nanoscope V permet la détermination de l'ensemble des paramètres néces-

saires à une caractérisation semi-quantitative des propriétés mécaniques de l'échantillon. La gamme de mesure de raideur est très étendue puisqu'avec la même pointe, il est possible de mesurer des modules variant de 10 MPa à 10 GPa.

Bibliographie : articles de revue

- [1] O. Sahin, « An Atomic Force Microscope Tip Designed to Measure Time-varying Nanomechanical Forces », *Nature Nanotechnology* 2, (2007) 507-514.
- [2] M. Stark, R. W. Stark, W. M. Heckl, R. Guckenberger, « Inverting Dynamic Force Microscopy: From Signals to Time-resolved Interaction Forces », *PNAS* 99, (2002) 8473-8478.
- [3] R. Hillenbrand, M. Stark, R. Guckenberger, « Higher-harmonics Generation in Tapping-mode Atomic Force Microscopy: Insights Into Tip-sample Interaction », *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000) 3478-3480.
- [4] J. Legleiter, M. Park, B. Cusick, and T. Kowalewski, « Scanning Probe Acceleration Microscopy (SPAM) in fluids: Mapping Mechanical Properties of Surfaces at the Nanoscale », *PNAS* 103, (2006) 4813-4818.
- [5] O. Sahin, « Harnessing Bifurcations in Tapping-mode Atomic Force Microscopy to Calibrate Time-varying Tip-sample Force Measurements », *Rev. Sci. Instr.* 78, (2007) 103707.
- [6] O. Sahin, « Harmonic Force Microscope: A New Tool for Biomolecular Identification and Material Characterization Based on Nano-mechanical Measurements », Dissertation, Stanford Univ. Electrical Engineering, (2005).
- [7] I. N. Sneddon, *Int. J. Engng. Sci.* 3, (1965) 47-57.
- [8] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7, (1992) 1564.