

# **Nouveaux travaux pratiques AFM en milieu liquide et formation AFM spécifique pour laboratoire de recherche sur la plateforme « Nanomonde »**

H. Sellier<sup>1,2</sup>, F. Marchi<sup>2</sup>, J. Chevrier<sup>2</sup>, F. Dubreuil<sup>3</sup>, B. Louahem M'Sabah<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CIME-Nanotech, MINATEC, 3 parvis Louis Néel, BP 257, 38016 Grenoble

<sup>2</sup> Université Joseph Fourier, UFR de Physique, Campus universitaire, 38042 St Martin d'Hères

<sup>3</sup> Université Joseph Fourier, UFR de Chimie, Campus universitaire, 38042 St Martin d'Hères

## **I – Introduction**

Nous présentons deux activités nouvelles sur la plateforme Nanomonde du CIME-Nanotech de Grenoble. La première est la mise en place d'un TP de Microscopie de Force Atomique en milieu liquide grâce à l'achat d'un nouvel AFM adapté et à la participation d'un enseignant de chimie pour la mise en place et l'encadrement des séances de TP. La seconde est l'organisation d'une formation à la Microscopie de Force Atomique pour le personnel d'un laboratoire de recherche incluant cours théorique et démonstration pratique, depuis le principe de fonctionnement jusqu'au mode avancé de microscopie de force électrostatique.

## **II – Travaux pratiques AFM en milieu liquide**

Depuis la création de la plateforme Nanomonde au cours de l'année universitaire 2003-2004, le CIME de Grenoble possède un AFM de marque Veeco fonctionnant à l'air. Nous avons souhaité élargir le champ couvert par nos TP sur la microscopie AFM, limité jusqu'à présent aux surfaces plutôt dures, par l'introduction d'un TP de microscopie et mesure de force sur des surfaces moléculaires de type polymères nécessitant un environnement liquide. Il a donc fallu équiper la plateforme d'un microscope spécifique dont la tête AFM portant le levier et le scanner soit étanche. Nous avons opté pour l'achat d'un AFM de marque Molecular Imaging, de type PicoSPM, associé à une plateforme motorisée PicoMAPS capable de recevoir de grands échantillons. Cet AFM a été livré en juin 2007 pour être opérationnel à la rentrée universitaire 2007-2008. Il permet de travailler aussi bien à l'air qu'en environnement liquide, ce qui permet de comparer directement le fonctionnement d'un AFM dans les deux types d'environnements.

Un TP spécifique en milieu liquide a été mis en place par Frédéric Dubreuil, enseignant à l'UFR de Chimie de l'UJF, et utilisateur de cet AFM "Molecular Imaging" dans ses activités de recherche. Le but de ce TP est de faire découvrir les développements de la microscopie à force atomique dans le domaine de la matière molle où l'imagerie en mode contact est à proscrire car destructrice des surfaces étudiées. Ce TP propose d'observer et de caractériser une multicouche auto-assemblée de poly-électrolytes déposée sur un wafer de silicium par des mesures AFM en mode dynamique avec une faible force de contact. La multicouche est d'abord étudiée à l'air avec une mesure de son épaisseur grâce à la présence d'une rayure tracée préalablement sur la couche de polymère. Elle est ensuite remplacée par une multicouche identique mais conservée dans l'eau. Elle est recouverte d'une grosse goutte d'eau, dans laquelle plonge la tête AFM, notamment le levier. On observe une forte déviation du faisceau laser due à la réfraction, ce qui nécessite un réaligement du faisceau laser. La réponse dynamique du levier est également fortement perturbée par la dissipation visqueuse : la résonance est déplacée et fortement élargie avec un très faible facteur de qualité. Ceci n'empêche pas de faire fonctionner l'AFM correctement pour de la topographie. La mesure de l'épaisseur de la couche montre que le polymère présente un gonflement important en milieu

liquide. Le TP propose ensuite de faire des courbes de force approche-retrait sur la couche de polymère. On observe un changement de pente dans la courbe de force lorsque la pointe AFM traverse la couche de polymère et arrive au wafer de silicium. Cette courbe permet donc de mesurer l'épaisseur du polymère de manière non-destructive, sans avoir à y tracer de rayure.

Ce TP en milieu liquide est le premier à être proposé sur Grenoble et dans un centre du CNFM. Il a été suivi en 2007-2008 par une vingtaine d'étudiants de Master 1 de Chimie-Physique de l'UJF, puis par une vingtaine d'étudiants de l'école européenne ESONN sur les nanosciences et les nanotechnologie. Il s'ouvrira également à la rentrée 2008-2009 à la filière Biotechnologie de l'école PHELMA de l'INP Grenoble. Dans le futur, un TP portant sur des objets biologiques pourrait être développé grâce à ce microscope fonctionnant en milieu liquide en collaboration avec la plateforme Biotechnologie du CIME-Nanotech.

### **III – Formation AFM pour l'Institut Néel**

En plus des stages de formation continue qui sont proposés dans le cadre du CNFM, à la demande des responsables du pôle AFM de l'Institut Néel de Grenoble, nous avons organisé cette année une formation spécifique sur la Microscopie de Force Atomique pour le personnel technique de cet institut de recherche CNRS-UJF. Il s'agissait d'un groupe d'une dizaine de personnes, certains utilisant déjà des AFM, soit pour des mesures classiques de topographie, soit pour des mesures plus complexes (microscopie de force magnétique, cartographie de domaines piezzoélectriques), d'autres n'ayant pas encore utilisé d'AFM ou seulement débuté. Les attentes étaient donc a priori assez variées. Les AFM du pôle sont de différentes marques (Veeco, NTMDT, ...) et possèdent chacun leur spécificité. Cependant le point commun à l'ensemble des participants était leur demande d'une formation plus générale que celle qu'ils avaient reçu "sur le tas" en apprenant directement à utiliser l'appareil pour faire un certain type de caractérisation, sur un type de surface donné et sur un instrument donné. La demande était de leur apporter une vision plus générale et plus complète de l'AFM et de prendre le temps d'analyser l'influence des réglages et des paramètres d'asservissement, de reconnaître le type d'interactions pointe-surface sur les courbes d'approche-retrait. Cette approche pouvait également convenir aux utilisateurs plus avancés souhaitant bénéficier d'un éclairage différent ou plus approfondi. Nous avons donc proposé une formation en 4 séances de 3 heures, associant présentation "théorique" sous forme de cours au tableau et démonstration "pratique" sur un AFM.

Même si de nombreux cours existent sur l'AFM, nous présentons dans ce qui suit le contenu du cours que nous avons fait à cette occasion. Cela permet de voir de quelle manière il est possible de passer en revue les aspects principaux du fonctionnement d'un AFM en seulement deux séances de trois heures, pour un public constitué de techniciens, ingénieurs, et chercheurs. Ce cours a été fait au tableau, sans projection de transparent, et en laissant la place aux questions pendant la présentation.

Le cours a tout d'abord permis de rappeler les débuts de l'AFM, puis d'expliquer son essor grâce à la fabrication de pointes parfaitement calibrées et d'appareillages commerciaux pour des mesures devenues "de routine". Cet appareil bénéficie également d'une très grande versatilité car il peut travailler à l'air, sous atmosphère contrôlée, en milieu liquide, sous vide, à très basse température, sous champ magnétique. Il est ainsi utilisé dans des domaines très variés comme la physique des surfaces, la micro-électronique, le magnétisme, la biologie, la chimie, les polymères. Le cours a ensuite passé en revue les principaux éléments constituant un AFM comme la mesure du déplacement du levier par déflexion d'un faisceau laser sur une photodiode à quatre cadrants et les systèmes de nano-déplacement par moteur et de positionnement fin par scanner piézoélectrique. Nous avons discuté de la stabilité et des problèmes d'hystérésis et de relaxation des piézo, avec la possibilité de prendre en compte ces effets par une mesure directe de la position et éventuellement

de les compenser par une boucle d'asservissement. La très grande sensibilité de la détection optique du levier a été illustrée par la possibilité de mesurer facilement les fluctuations thermiques du microlevier. Le fonctionnement du mode topographique avec sa boucle d'asservissement sur la position Z a été expliquée en détail car c'est un des points importants combiné au choix de la vitesse de balayage pour obtenir une image fiable et de bonne qualité. Nous avons décrit notamment le principe de correction du signal d'erreur par les gains Proportionnel et Intégral, commenté leur influence sur les profils de topographie, et mentionné les artefacts dus à un mauvais choix de paramètres. Nous avons ensuite présenté les différentes interactions pointe-surface en fonction du revêtement de la pointe, de la nature de la surface, et de l'environnement, ainsi que la formation d'un ménisque d'eau lors des mesures à l'air. Ces explications ont permis de décrire les courbes d'approche-retrait en mode contact, avec le saut au contact sur la courbe d'approche et la force d'adhésion mesurable sur la courbe de retrait. Le mode contact servant surtout à étudier la friction ou à déplacer des objets sur une surface, c'est surtout le mode dynamique en contact intermittent qui a été décrit le plus en détail. Quelques notions ont été données sur la mécanique des leviers et sur la modélisation de leur premier mode de vibration par un oscillateur harmonique unidimensionnel amorti, de manière à introduire la courbe de résonance en fonction de la fréquence. Il a été souligné l'intérêt de mesurer non seulement l'amplitude de vibration du levier, mais aussi la phase, pour connaître le type d'interaction pointe-surface, attractive ou répulsive. De plus il est parfois possible de choisir de travailler avec l'une ou avec l'autre, en adaptant l'amplitude d'excitation, la réduction d'amplitude au point de fonctionnement, et la fréquence d'excitation par rapport à la fréquence de résonance du levier. C'est notamment le cas lorsque l'on travaille à l'air et qu'un ménisque d'eau se forme entre la pointe et la surface. Le mode contact intermittent (tapping) peut en réalité se faire en interaction attractive sans toucher la surface grâce à la force attractive exercée par le ménisque d'eau. Pour obtenir un vrai contact intermittent, il peut être nécessaire d'augmenter l'amplitude de vibration pour que le ménisque d'eau se brise à chaque oscillation et ne contribue plus à la réduction d'amplitude dominée ainsi par le contact répulsif avec la surface. Ce choix du type d'interaction conditionne la force que l'on applique sur la surface, et il est important de la connaître dans le cas de surface fragile comme des polymères ou des échantillons biologiques.

La démonstration pratique a eu lieu sur un AFM Veeco équipé d'une platine motorisée pour grands échantillons. Les manipulations ont été faites principalement par les enseignants, en interaction avec les participants. Lors de la première séance, nous nous sommes concentrés sur les difficultés courantes et la manière d'optimiser les paramètres d'asservissement pour obtenir de bonnes images. Nous avons choisi de travailler en mode dynamique, qui est le plus utilisé, et sur un wafer couvert d'îlots de silicium-germanium. Après engagement de la pointe sur la surface et un premier scan, un arrêt du balayage dans la direction lente a permis de visualiser l'influence des paramètres de gain proportionnel et intégral et de la vitesse de balayage sur le profil topographique mesuré. Lors d'une deuxième séance, nous avons étudié l'interaction pointe-surface en mode dynamique grâce aux courbes de force approche-retrait. Nous avons expliqué comment le signe du changement de phase permettait de distinguer une interaction attractive ou répulsive pour une variation de phase respectivement négative ou positive. Le type d'interaction en mode topographique dépendra du choix de l'amplitude d'excitation et aussi du choix de la consigne d'asservissement sur l'amplitude de vibration du levier. Ceci est particulièrement vrai lors de mesures à l'air à cause du ménisque d'eau qui se forme entre la pointe et la surface créant ainsi une force attractive. Enfin une troisième séance a été dédiée à l'étude d'un mode spécifique de l'AFM appelé Microscopie de Force Electrostatique. Une introduction théorique a permis d'expliquer comment la présence de charges sur la surface provoquait un décalage de la fréquence de résonance du microlevier proportionnel au gradient de la force électrique. A cette force créée par les charges localisées s'ajoute la force capacitive entre la pointe métallique et la surface conductrice. Cette seconde force peut être contrôlée et en principe annulée grâce au choix du potentiel appliqué sur la pointe par rapport à la surface. L'image construite à partir du signal de phase de la vibration du levier représente l'image de la charge électrique sur la surface. Le signe et l'amplitude de ce signal dépend du choix du potentiel

appliqué sur la pointe car la force électrostatique est la somme des interactions entre toutes les charges existantes. Pour supprimer l'influence de la topographie sur l'image de phase, nous avons montré comment effectuer un balayage en double passage, ou mode lift. Un premier passage enregistre la topographie, puis l'asservissement est stoppé lors du deuxième passage effectué à une distance constante au-dessus du premier profil mesuré.

A la suite de cette formation, nous avons recueilli par courriel les impressions des participants en leur demandant de répondre à quelques questions ou de faire des commentaires libres. Les participants qui avaient déjà utilisé un AFM attendaient de cette formation des compléments théoriques et pratiques sur l'utilisation de l'AFM, et un perfectionnement sur des modes spécifiques. Ils ont trouvé la partie théorique sous forme de cours adaptée à cette attente. La démonstration pratique a aussi été jugée adaptée et utile, bien que pas assez interactive. Globalement les participants ont trouvé que cette formation leur a apporté une vision plus générale de l'AFM et une meilleure connaissance des interactions pointe/surface. A la question sur l'opportunité d'une nouvelle formation, ils ont répondu vouloir d'abord acquérir une plus grande expérience en utilisant davantage les AFM de leur laboratoire. Ils ont également exprimé le souhait de bénéficier de notes de cours afin de pouvoir retrouver des explications vues lors de la formation.

#### **IV – Perspectives**

La plateforme Nanomonde du CIME-Nanotech de Grenoble continue donc d'élargir son offre en travaux pratiques non seulement en augmentant le nombre de sujets d'étude sur un instrument donné, mais aussi grâce à l'acquisition de nouveaux instruments. La prochaine étape sera la mise en place d'un « nano-manipulateur à retour d'effort », constitué d'une interface haptique de commande manuelle d'un microlevier AFM, avec retour amplifié de la force pointe-surface à l'échelle nanométrique. Cette interface sera reliée soit à un simulateur de nanoscènes virtuelles, soit à un véritable AFM. Ce système permettra de simuler, puis de réaliser des manipulations de nano-objets tels que des nano-tubes de carbone à l'aide d'une pointe AFM.