

La microscopie à force atomique : une technique puissante et polyvalente pour étudier les matériaux

Inventées dans les années 80, les microscopies à sonde locale, comme la **microscopie à effet tunnel** (STM pour *Scanning Tunneling Microscopy*) ou à **force atomique** (AFM pour *Atomic Force Microscopy*), fournissent des informations uniques sur la surface d'une grande diversité de matériaux. L'aire typique explorée par ces techniques s'étend de $2 \times 2 \text{ nm}^2$ à $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$ dans des environnements variés tels que l'air, le vide ou dans un liquide, et pour des températures s'échelonnant de quelques **mK** à **1 000 K**. Au-delà de ces conditions expérimentales peu contraignantes, l'intérêt de ces instruments pour la science des matériaux repose sur le fait qu'ils renseignent sur la topographie à des échelles comparables aux tailles accessibles par différents types de **simulations**. En particulier, des **modèles atomiques** peuvent être directement confrontés aux résultats expérimentaux puisque ces microscopies

permettent d'atteindre une **résolution** atomique. De plus, comme les microscopistes accèdent à la topographie dans l'espace réel, ces nouvelles techniques s'avèrent extrêmement puissantes pour étudier les défauts superficiels. Dans le cas de l'AFM s'ajoute la capacité de dresser une cartographie de la variation d'une propriété locale spécifique de l'échantillon (propriété électrique, magnétique, thermique...) simultanément à sa topographie.

Sur quel principe fonctionne un AFM ?

Un microscope à force atomique est constitué d'une sonde (ou pointe) fixée à l'extrémité libre d'un ressort de raideur connue, d'un système d'asservissement et d'un système de balayage qui déplace la sonde le long de la surface de l'échantillon. L'interaction entre la pointe et la surface (forces ou gradient de forces) est maintenue

égale à une consigne en ajustant continuellement la distance qui les sépare à l'aide d'une boucle d'asservissement. Une image AFM correspond donc à une nappe de constante interaction obtenue en déplaçant la sonde le long de la surface. Cette nappe reflète généralement la topographie de l'échantillon qui peut être un matériau isolant ou **conducteur**⁽¹⁾. L'apport de l'AFM aux sciences des matériaux est illustré par plusieurs exemples.

Observer les défauts associés à l'irradiation d'un cristal

Cet exemple se rapporte aux premières observations de dégâts d'**irradiation** dans un matériau isolant électrique, par conséquent difficilement observable à l'aide de microscopes électroniques conventionnels

(1) Pour une description plus complète de l'AFM, voir *Clefs CEA N° 52, Les microscopies à sonde locale : contact et manipulation*, Été 2005, p. 91-95.



P. Stroppa / CEA

Microscope à force atomique (AFM) installé au Service de physique et chimie des surfaces et interfaces du CEA/Saclay. À la fois simple et polyvalent, cet outil permet d'explorer la surface de tous types de matériaux avec une haute résolution.

EXPLORER LES SURFACES

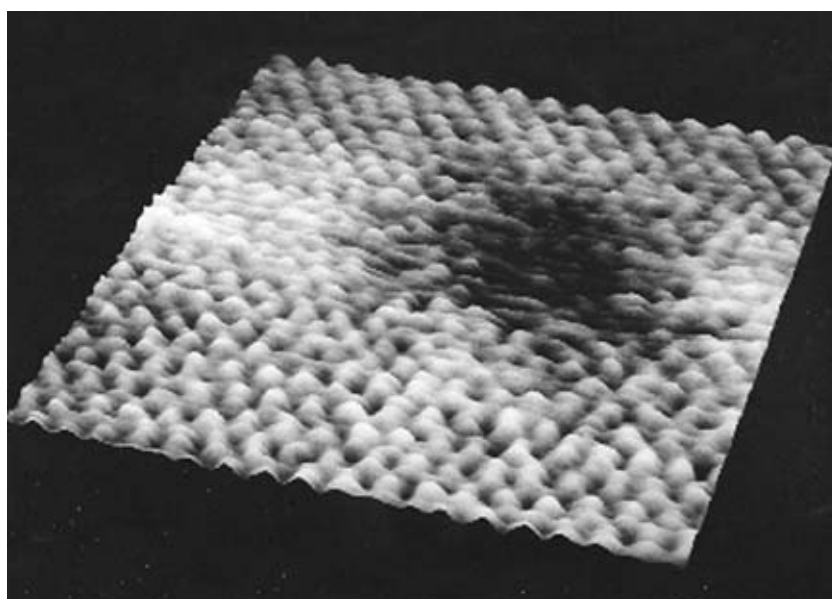


Figure 1. Image tridimensionnelle d'une surface de clivage de mica muscovite traversée par un ion rapide de krypton. La structure périodique observée dans le bas de l'image correspond au réseau cristallin du mica muscovite (période 0,52 nm). La trace du passage de l'ion apparaît comme une zone noire non périodique plus « molle » vis-à-vis de la pointe de l'AFM que la surface non affectée par l'irradiation. La dynamique en Z, c'est-à-dire l'écart entre le point le plus bas et le point le plus haut, vaut 1 nm. (F. THIBAUDAU, J. COUSTY, E. BALANZAT et S. BOUFFARD, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1582-1585)

(microscope à transmission MET ou à balayage MEB). Dès 1991, les défauts créés par des ions lourds de haute énergie accélérés au Ganil (Grand accélérateur national d'ions lourds) dans un échantillon de mica muscovite⁽²⁾ ont été étudiés par AFM. La figure 1 montre une image typique à haute résolution. La surface non perturbée par l'ion présente un relief périodique (paramètre 0,52 nm) correspondant au réseau cristallin du plan de clivage. La trace du passage d'un ion rapide de krypton ⁸⁴Kr (34,5 MeV/uma) dans le matériau apparaît sous la forme d'une zone où la structure périodique a disparu. Cette image donne donc directement accès aux dégâts dans le cristal que provoque la traversée de l'ion.

Suivre l'apparition de défauts dus à la déformation plastique d'un métal

La deuxième illustration concerne la déformation plastique des métaux. Il est établi qu'un métal soumis à une contrainte croissante en traction se déforme élastiquement (élongation réversible) puis plastiquement (déformation irréversible). Cet allongement permanent résulte de la formation et du déplacement de défauts linéaires appelés dislocations. Depuis de nombreuses années, les dislocations dans

un cristal ont été étudiées par MET après une préparation complexe de l'échantillon (lame mince). Par contre, avec un AFM, la déformation d'un échantillon massif peut être suivie par l'intermédiaire de l'émergence de dislocations à la surface libre du matériau, de même que la cinétique d'évolution de ces dislocations (nombre,

densité, croisement...). La figure 2 montre l'évolution morphologique au cours d'une traction de la surface polie d'un acier inoxydable biphasé constitué de grains d'austénite et de ferrite. Lors des premières étapes de la déformation plastique, des lignes parallèles apparaissent dans des grains de la phase austénitique. Ces lignes correspondent au relief associé à l'émergence de dislocations qui ont glissé le long de plans (111) dans ces grains. Avec l'augmentation du taux de déformation, la densité de dislocations croît dans les grains d'austénite, tandis que les grains de ferrite commencent à se déformer. Ainsi, une description détaillée de la déformation d'échantillon massif peut être établie à l'échelle nanométrique. La cinétique d'évolution des dislocations émergentes devient accessible à l'air ou dans un liquide, voire dans un milieu corrosif, avec la capacité d'observer *in situ* les défauts créés.

Caractériser les propriétés électriques d'une couche isolante recouvrant un métal

Le troisième exemple illustre la capacité de l'AFM à acquérir deux types d'informations. À l'aide d'un AFM équipé d'un module spécifique, la résistivité électrique de la couche passive qui recouvre les aciers

(2) Les micas sont des minéraux formés essentiellement de silicate d'aluminium et de potassium. De formule $KAl_2Si_2AlO_{10}(OH)_2$, le mica muscovite est un minéral de couleur argentée qui se débite en feuillets.

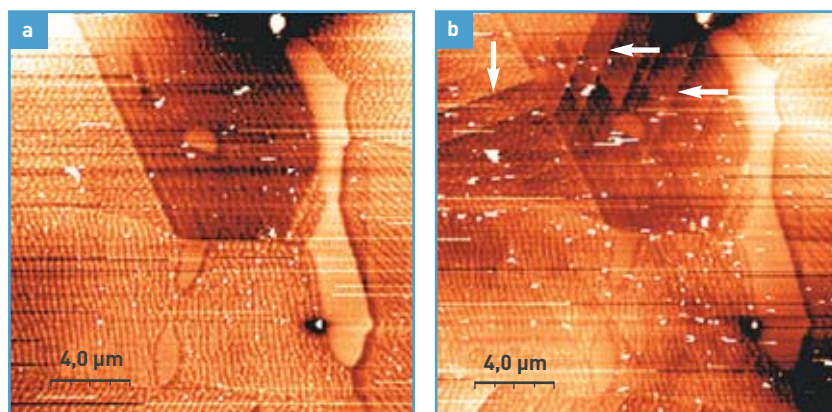


Figure 2. Topographies obtenues par AFM de la surface d'un échantillon d'acier inoxydable biphasé soumis à une déformation plastique. En a, avant déformation. Les domaines clairs se rapportent aux grains de ferrite. La nanostructuration superficielle due au polissage permet de distinguer les différents grains d'austénite. En b, après déformation. Des lignes parallèles apparaissent dans les grains d'austénite (flèches). Chaque ligne correspond au relief associé à l'émergence de plusieurs dislocations. La densité de dislocations émergentes augmente avec le taux de déformation. [reproduit à partir de *Materials Science and Engineering: A*, volume 418, issues 1-2, S. FRÉCHARD, F. MARTIN, C. CLÉMENT et J. COUSTY « AFM and EBSD combined studies of plastic deformation in a duplex stainless steel », p. 312-319, © 2005, avec la permission de Elsevier]

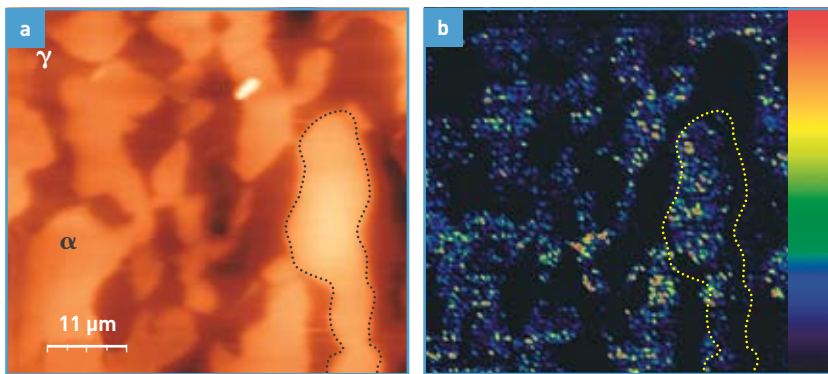


Figure 3. Topographie et caractérisation électrique locale de la couche passive recouvrant des grains d'austénite et de ferrite dans un acier inoxydable biphasé. En a, topographie de la surface. Les grains de ferrite, dont l'un est délimité par une ligne pointillée, apparaissent en clair (domaine α). En b, cartographie de la **conductivité électrique** au travers de la couche passive protégeant les deux phases. La couche passive qui revêt les grains de ferrite présente nettement de fortes variations de conductivité, comme l'atteste le même grain de ferrite. Par contre, la couche passive couvrant les grains d'austénite (γ) se révèle homogène et isolante. La dynamique de courant est donnée par le dégradé de couleurs qui varie de 0,1 nA (noir) jusqu'à 8 nA (rouge).

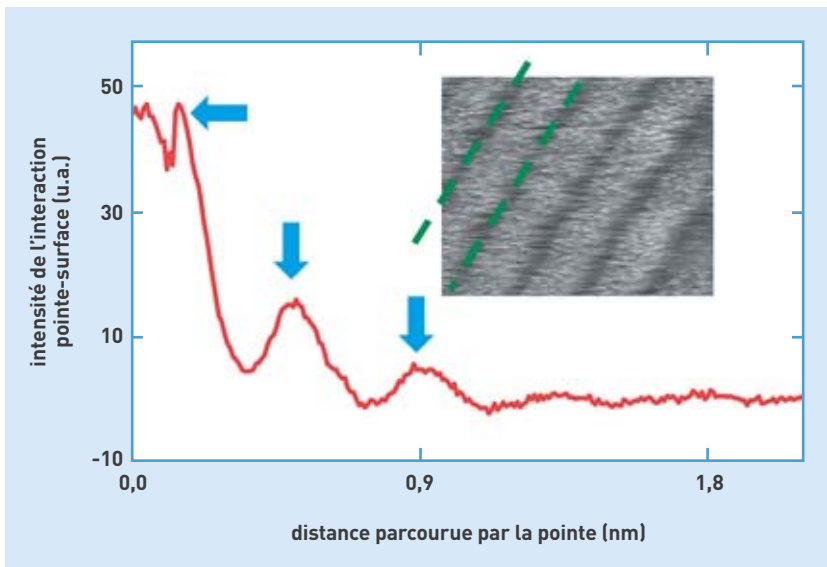


Figure 4. Structuration de la densité moléculaire d'un liquide au voisinage d'un solide. La courbe montre la variation de l'intensité de l'interaction pointe-surface, qui est liée à la densité d'hexadécane ($C_{16}H_{34}$), en fonction de la distance entre l'apex de la pointe de l'AFM et la surface du graphite. Chaque pic (flèche bleue) correspond à une forte densité de molécules due à cette structuration. L'image AFM révèle l'arrangement lamellaire de la couche autoassemblée d'hexadécane sur la surface de clivage du graphite. La largeur d'une lamelle (distance entre les lignes vertes) correspond à la longueur d'une molécule (2,4 nm).

inoxydables est mesurée simultanément avec la topographie de l'échantillon. C'est cette mince couche d'oxydes/hydroxydes qui protège ces **alliages** et les rend difficilement **oxydables**. Dans ce montage, la

pointe est conductrice et l'échantillon métallique est **polarisé** par une tension $|V| < 3$ V. L'intensité du courant circulant entre ces deux **électrodes** est mesurée en chaque point de l'image topographique. La figure 3 montre les deux images obtenues sur la même zone de l'échantillon fraîchement préparé. Il est constaté que la couche passive, qui revêt les deux phases, offre des

propriétés résistives très différentes. La couche couvrant les grains d'austénite affiche une très forte résistivité qui est remarquablement constante. En revanche, la couche passive protégeant la ferrite révèle une grande dispersion de sa résistivité locale. Après vieillissement en environnement ambiant durant 3 mois, la résistivité de la couche passive couvrant la ferrite devient moins hétérogène tout en présentant quelques zones assez conductrices. La nature de ces hétérogénéités, probablement à l'origine de l'initiation des piqûres de corrosion⁽³⁾, est en cours d'identification.

Visualiser l'arrangement de molécules à l'interface liquide/solide

La dernière illustration a trait à l'auto-organisation tridimensionnelle de **molécules** à l'interface entre un liquide et un solide. Dans un liquide au repos, la densité des molécules est constante pour un temps long devant l'intervalle de temps séparant deux contacts successifs de molécules voisines. Cependant, la présence d'une paroi modifie localement cette densité comme le montrent des simulations par **dynamique moléculaire**. Dans ce cas, la densité présente des oscillations dépendant de la distance à la paroi qui sont associées à une mise en ordre partiel des molécules. L'exploration par AFM de l'interface entre l'hexadécane ($C_{16}H_{34}$) et le **graphite** révèle deux résultats remarquables. D'une part, des oscillations périodiques sont observées dans la densité moléculaire quand la distance entre la pointe et la surface diminue (figure 4), en accord avec les résultats de simulations. D'autre part, la couche moléculaire en contact avec le graphite est constituée d'un arrangement compact de **molécules auto-assemblées** qui montre une structure lamellaire (cristal bidimensionnel). Le désordre moléculaire dans les autres couches augmente avec la distance à la paroi. L'AFM permet donc la description tridimensionnelle d'une interface liquide/solide. En conséquence, cette technique apparaît bien adaptée à l'exploration *in situ* d'échantillons biologiques.

> Jacques Cousty

Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Saclay

(3) Corrosion par piqûre : corrosion localisée se traduisant par l'apparition de cavités progressant dans le matériau à partir de la surface.