

Influence d'un film viscoélastique ultra-mince sur la réponse d'une pointe oscillante : vers un aspect quantitatif du mode semi contact d'un microscope à force atomique

Ing. M. VAN DROOGENBROEK
Dr J. LECOINTRE
PIERRARD – Virton

Le microscope atomique est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le mode semi contact consiste à faire vibrer une pointe à sa fréquence propre de résonance avec une certaine amplitude. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier suite à l'interaction de la pointe avec la surface. Un modèle a été développé, prenant en compte l'impact du film viscoélastique ultrafin dans le comportement du levier oscillant en mode semi contact. Sur base de ce modèle, la réaction de la pointe en fonction de la viscosité et de l'épaisseur du film a été analysée pour obtenir une topographie de surface.

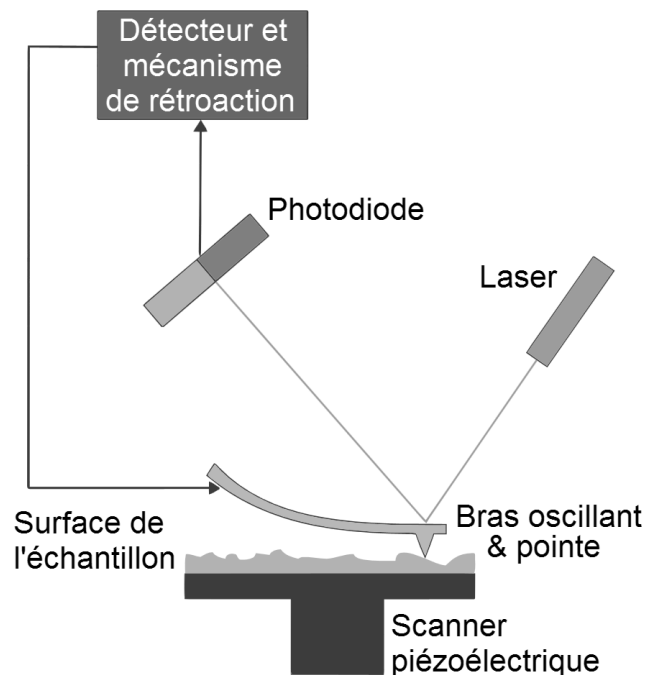
Mots-clefs : Microscope atomique, film viscoélastique, topographie de surface, modélisation.

Tapping mode atomic force microscopy involves the tapping of a sharp tip – mounted on a flexible cantilever which vibrates at a frequency close to its natural frequency – onto a material surface (an ultrathin viscoelastic film). Using this mode, we can measure the surface topography. The resulting signal (mainly the phase lag) relates also to mechanical properties of the probed material. A model reproducing the behaviour of the tip, including the interactions between the tip and the surface, has been developed in order to study this resulting signal. The model has been validated by comparing its response to a similar model.

Keywords: Force microscopy, viscoelastic ultrathin film, surface topography, modeling.

1. Introduction

Le mode semi contact d'un microscope à force atomique implique le tapotement d'une fine pointe, montée sur un bras flexible vibrant à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, sur la surface d'un matériel (par tapotement, on entend l'oscillation de la pointe au dessus de la surface du matériel avec un contact lors de l'alternance négative). En utilisant ce mode, il est possible de mesurer aisément la topographie de l'échantillon. Parallèlement, le signal résultant (principalement l'écart de phase) donne des informations sur les propriétés mécaniques du matériel scanné.



Toutefois, extraire des propriétés matérielles de manière quantitative n'est pas simple et il est essentiel de développer un modèle mathématique de l'oscillation du bras qui inclut les interactions entre la pointe et l'échantillon.

En raison de la large gamme de matériaux scannés, le comportement de la pointe peut sensiblement varier d'un échantillon à l'autre. Le modèle doit donc être adapté pour refléter cela. Il est fréquent de travailler avec des échantillons très mous et minces résultant en l'apparition d'artefacts, liés au substrat le supportant, dans le signal de réponse.

Dans cette étude, l'attention principale est centrée sur les propriétés viscoélastiques d'un film ultra-mince en fonction de la réponse de la pointe et principalement pour la plus pertinente dans ce cas, le décalage de phase entre l'oscillateur et la pointe.

Le travail peut être divisé en les étapes suivantes :

- Conception et validation d'un modèle,
- Adaptation du modèle à une situation nouvelle ; l'ajout d'une couche mince sur le substrat,
- Réalisation de simulations et compréhension du comportement de la pointe.

2. Description du travail

2.1. Modèle initial

Il y a deux façons d'étudier un système mécanique : (i) en utilisant les forces ou (ii) l'énergie. En mode semi contact les données recueillies lors de l'analyse sont l'amplitude d'oscillation du bras, sa fréquence et le déphasage entre l'oscillation forcée et le mouvement de la pointe. L'objectif de ce projet est d'étudier le comportement de la pointe pour caractériser le matériau scanné. La meilleure façon est de trouver une méthode analysant toutes les données collectées.

Après avoir comparé différents travaux, la recherche menée par Tamayo et Garcia [1] semble être la plus appropriée pour ce projet. La méthode étudie toutes les données recueillies par le microscope, et de nouvelles interactions pointe-échantillon peuvent être facilement ajoutées au système. Le système est étudié grâce à la loi de Newton. Les interactions sont données par les modèles Dejarguin-Muller-Toporov (DMT) et Hertz en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon. On utilise le modèle DMT lorsque la distance entre la pointe du bras et la surface de l'échantillon est supérieure à la distance interatomique, le modèle de Hertz dans le cas opposé. Ces auteurs ont analysé le système de différents points de vue : la déformation de l'échantillon, l'amplitude d'oscillation, le temps de contact, le déphasage et la force moyenne. Dans leur article, la viscoélasticité est également prise en compte.

Comme le système peut être représenté tel un système ressort-masse-amortisseur, son équation générale est donnée par la loi de Newton :

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = -k_c z - \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + F_0 \cos(\omega t) + F(z_c, z) \quad (1)$$

Où m , k_c , ω_0 et Q sont la masse, la constante d'élasticité, la fréquence de résonance ($\omega_0 = 2\pi f_0$) et le facteur de qualité du bras respectivement. Cette dernière valeur détermine l'amortissement du bras en oscillation. $F_0 \cos(\omega t)$ est le signal d'excitation appliqué au bras et $F(z_c, z)$ est l'interaction entre la pointe et l'échantillon, où z_c est la distance entre la pointe et l'échantillon à la position d'équilibre du bras. Comme il est dit précédemment, les modèles DMT (équation 2) et Hertz (équation 3) ont été utilisés pour déterminer les interactions.

$$F(z_c, z) = -\frac{AR}{6(z_c + z + a_0)^2} \quad (2)$$

$$F(z_c, z) = -\frac{AR}{6a_0^2} + \frac{4}{3} \frac{E_s}{1-\nu_s^2} \sqrt{R} (z_c - z)^{3/2} - \frac{\pi n R}{h} (z_c - z) \frac{dz}{dt} \quad (3)$$

Où A est la constante de Hamaker, R est le rayon de la pointe et E_s et ν_s sont le module de Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon, respectivement. n est la viscosité et h est l'épaisseur de l'échantillon.

Après avoir conçu le modèle d'après les équations précédentes, il a été validé afin de s'assurer qu'aucune erreur n'a été faite. Une façon de le valider est de dessiner les mêmes graphiques que dans la publication de référence et de les comparer. Toutes les valeurs utilisées pour tracer ces graphiques sont basées sur le travail de Tamayo et Garcia. La publication ne précise pas la valeur de la distance interatomique a_0 utilisée pour les simulations. Après avoir essayé différentes valeurs, 2,34 angströms ont été choisis, ce qui nous a permis d'obtenir les résultats les plus proches du travail de référence.

2.2. Application: Films minces

Pour étudier des matériaux très mous, il est nécessaire de les placer sur un substrat rigide. A cause de la faible dureté et faible épaisseur de l'échantillon étudié, le substrat influence les résultats. Concevoir un modèle simulant cette situation aidera à comprendre le rôle du substrat sur le système. La méthode pour déterminer cet impact est de considérer les interactions entre la pointe et le film et celles entre la pointe et le substrat. Cette dernière correspond aux interactions entre la pointe et le film avec toutes les distances décalées de l'épaisseur du film. Le module de Young et la constante de Hamaker doivent être adaptées au matériel.

2.2.1. Comparaison du modèle

Tout d'abord, la réponse du nouveau modèle a été comparée avec les résultats d'un travail similaire. W. Xu et al. [2] ont montré dans leurs expériences que lorsque l'épaisseur de film atteint une certaine valeur, le contraste de phase (ou variation) entre le déphasage du système scannant le film et le déphasage du système scannant un matériau de référence devient constant. Ce phénomène a été validé par le nouveau modèle. En utilisant les mêmes valeurs, nous avons trouvé la figure 1 ci-dessous :

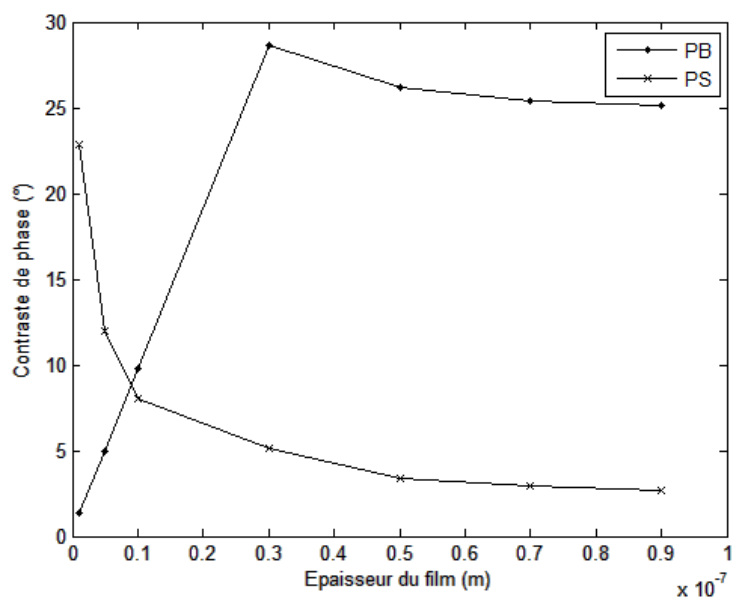


Figure 1 : Courbe du contraste de phase en fonction de l'épaisseur du film

Les résultats du graphique ci-dessus sont proches de ceux présentés par W. Xu et al. Les valeurs des courbes ont tendance à être constantes après une épaisseur de 0,6 nm. Le contraste de phase constant pour le polybutadiène (PB) est d'environ 25° et le contraste de phase pour le polystyrène (PS) est d'environ 3°. W. Xu et al. ont trouvé 19° et 4°, respectivement, pour ces valeurs. Cette divergence est peut-être due à la différence des paramètres du système et au fait que certaines équations ne sont pas exactement les mêmes.

Un des principaux sujets développés dans le travail comparé est la possibilité de déterminer les propriétés d'un matériau en fonction du contraste de phase et du temps de contact entre la pointe et l'échantillon. Dans leurs simulations, W. Xu et al. considèrent que le film est suffisamment épais que pour supposer que le contraste de phase ne dépend pas de l'épaisseur du film.

Dans la méthode qu'ils proposent, ils supposent que la courbe de référence liant le module de Young au contraste de phase reste constante quelle que soit la viscosité. Cependant des simulations ont montré que cette courbe est dépendante de la viscosité. En supposant que la courbe établie pour une viscosité de 1,28 Pas est la courbe de référence (figure 2), le

module de Young de l'échantillon vaudrait approximativement 1,2 MPa pour un contraste de phase de 25°. Or il est montré à la figure 2 que si la viscosité de l'échantillon ne correspond pas à celle utilisée pour dessiner la courbe de référence le module de Young peut sensiblement varier (par exemple, il peut être égal à 8 MPa si la viscosité vaut 100 Pas).

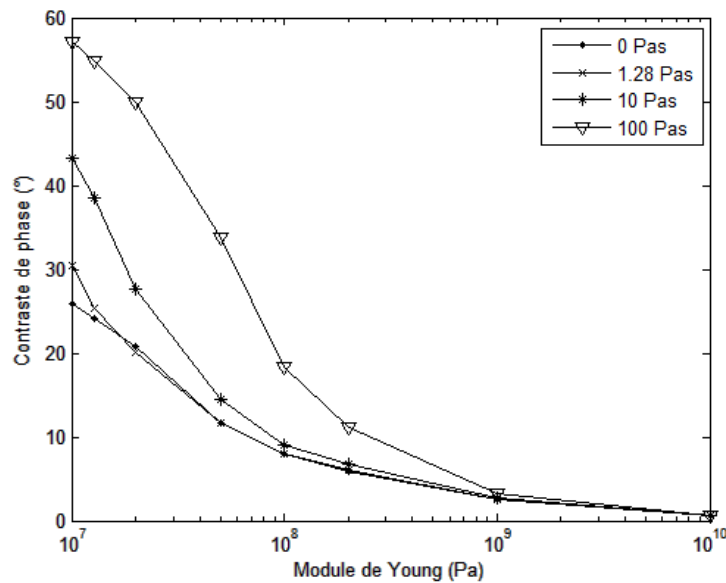


Figure 2 : Courbe du contraste de phase en fonction du module de Young pour différentes viscosités

2.2.2. Analyse des réponses

Pour essayer de comprendre l'influence des propriétés d'un film mince sur les oscillations de la pointe, des simulations ont été effectuées pour analyser la réponse du modèle en fonction de paramètres pouvant varier tels que l'épaisseur du film, sa viscoélasticité et son module de Young.

Les quatre réponses étudiées sont l'amplitude d'oscillation, la déformation de l'échantillon, le temps de contact et le déphasage. Chacun d'eux est calculé selon z_c , la distance initiale d'équilibre entre la pointe et la surface d'échantillon. Dans plusieurs cas, toutes les courbes ne sont pas toujours visibles. Cela est dû au fait qu'elles se chevauchent, il n'est donc possible de voir que la dernière courbe tracée. La figure 3 est un exemple de réponse obtenue avec le modèle.

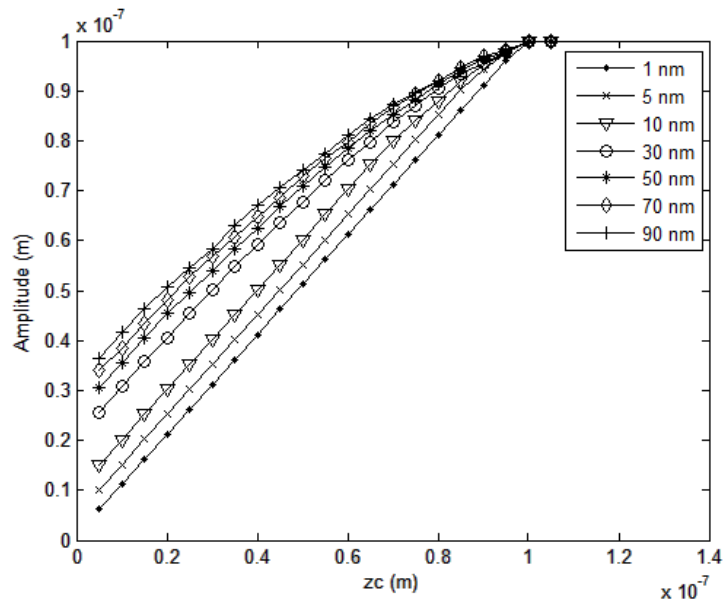


Figure 3 : Exemple de courbe de l'amplitude en fonction de z_c , module de Young = 1 MPa, viscosité = 10 Pas

Amplitude

Toutes les réponses en amplitude sont assez similaires concernant le module de Young. De légères différences apparaissent lorsque la viscosité est nulle ou faible.

En ce qui concerne l'épaisseur de film, nous pouvons remarquer que lorsqu'elle augmente, l'amplitude augmente également, pour une même distance de séparation z_c , jusqu'à ce qu'elle atteigne une certaine valeur. Pour une faible épaisseur, l'amplitude est presque égale à la somme de la distance de séparation et l'épaisseur du film, ce qui signifie que le film est entièrement déformé par la pointe, qui est essentiellement repoussée par le substrat. Pour des épaisseurs importantes, l'amplitude est inférieure à cette somme ce qui signifie que le film est assez épais pour repousser la pointe de lui même.

Enfin, en ce qui concerne à la viscosité, nous pouvons clairement voir que lorsqu'elle augmente, l'amplitude diminue jusqu'à ce qu'elle soit égale à la distance de séparation, ce qui signifie que le film devient moins déformé par la pointe. Cela pourrait dire que lorsque la viscosité du film augmente, il devient plus rigide. Lorsque la viscosité est très élevée, toutes les courbes se

chevauchent, ce qui signifie que l'épaisseur du film n'influe plus sur les résultats.

Déformation

La déformation est liée à l'amplitude. En effet, elle est égale à la différence entre l'amplitude d'oscillation et z_c . Pour cette raison, tous les graphiques sont similaires en ce qui concerne le module de Young et la déformation diminue à mesure que la viscosité augmente. Lorsque z_c est proche de 100% de l'amplitude d'oscillation libre, les films les plus minces ne sont pas entièrement déformés car la pointe est trop loin de la surface.

Temps de contact

Une fois encore, les courbes de temps de contact sont légèrement dépendantes des valeurs du module de Young utilisées dans cette étude. Le temps de contact est lié à la déformation de l'échantillon (ou l'amplitude d'oscillation). Lorsque la déformation est importante, la pointe est en contact avec l'échantillon pour un temps plus long que lorsque la déformation est faible. Lorsque z_c est supérieur à 100% de l'amplitude libre, le temps de contact est égal à zéro pour n'importe quelle épaisseur de film.

Déphasage

Cette dernière réponse est également peu dépendante du module de Young mais les courbes se superposent plus loin que dans les autres réponses. En ce qui concerne l'épaisseur du film, le déphasage augmente avec l'épaisseur, signifiant que pour des épaisseurs importantes l'interaction entre la pointe et l'échantillon a tendance à devenir moins attractive.

D'autres courbes ont été tracées en figure 4. Elles montrent le contraste de phase entre le déphasage d'un matériau de référence et le déphasage de matériaux ayant des propriétés différentes. Ce graphe montre que lorsque la viscosité augmente (lorsque l'épaisseur est suffisante pour avoir un contraste de phase constant), le contraste de phase augmente, passe ensuite par un point maximum et décroît enfin. Le comportement des courbes est le même que celui mentionné à la figure 1.

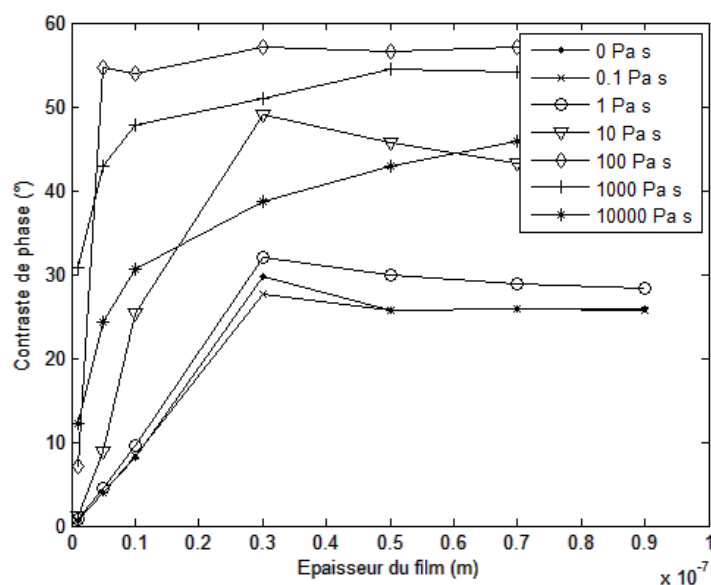


Figure 4 : Courbe du contraste de phase en fonction de l'épaisseur du film pour différentes viscosités, module de Young = 10 MPa

2.2.3 Méthode de détermination des propriétés du film

Une méthode pour déterminer les propriétés d'un film viscoélastique ultra-mince peut être proposée. La numérisation d'un échantillon montre sa topographie. Par conséquent, il est possible de connaître son épaisseur. Comme l'amplitude d'oscillation ne dépend pas de module de Young de l'échantillon (excepté pour une faible viscosité), il est possible de trouver la viscosité du film selon son épaisseur. Les résultats seront meilleurs si le film est assez épais étant donné que pour une faible épaisseur, les courbes ne varient pas ou peu avec la viscosité.

Une fois l'épaisseur du film connue, les courbes d'amplitude peuvent être tracées en faisant varier la viscosité comme le montre la figure 5. La viscosité peut être approximée en trouvant la courbe qui passe par l'intersection entre z_c et l'amplitude.

Lorsque la viscosité est approchée, il est possible de dessiner une courbe de référence liant le déphasage au module de Young comme il l'est proposé par W. Xu et al. mais dans ce cas, selon la viscosité. A partir de cette courbe, le module peut être déterminé.

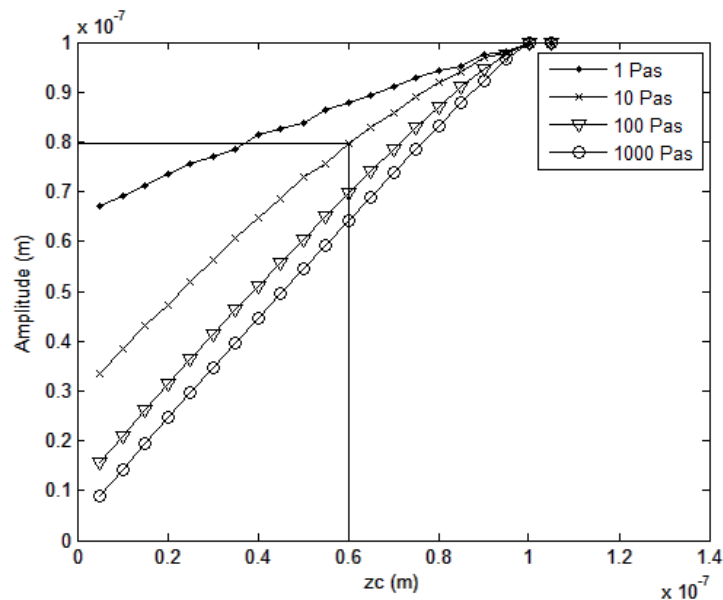


Figure 5 : Détermination des propriétés du film: Courbe de l'amplitude en fonction de z_c

Dans la deuxième partie de cette méthode, les résultats sont meilleurs lorsque la valeur du module de Young n'est pas trop élevée. En effet, pour les valeurs élevées, la pente de la courbe est faible signifiant qu'un changement faible en contraste de phase donnera lieu à un grand changement dans le module. Toutefois, cela ne devrait pas être un problème car les films étudiés sont mous.

3. Perspectives

Le code utilisé pour calculer les différentes réponses du système a été écrit d'une manière qualitative. Il n'est pas optimisé pour obtenir des résultats précis pour un système spécifique. Par exemple, l'amplitude d'oscillation est donnée par la valeur maximale du signal une fois qu'il est dans un état stable. La validation du modèle a montré que les courbes obtenues sont similaires aux courbes originales, mais de légères différences peuvent apparaître. Si le modèle est destiné à des tâches précises, il pourrait être intéressant d'améliorer ce code.

Comme les valeurs du signal sont connues, une manière possible de calculer des résultats plus précis peut être l'utilisation des produits

vectoriels. En effet, comme les vecteurs constituant le signal d'entrée et le signal résultant sont connus, il peut être possible de trouver l'amplitude d'oscillation et le déphasage du signal résultant à l'aide des équations ci-dessous :

$$\begin{aligned}\|\vec{a} \times \vec{b}\| &= \|\vec{a}\| \|\vec{b}\| \sin \theta \\ \vec{a} \cdot \vec{b} &= \|\vec{a}\| \|\vec{b}\| \cos \theta\end{aligned}\tag{4}$$

Où a et b sont 2 vecteurs et θ est le déphasage entre ces 2 vecteurs.

Pour des études plus détaillées, d'autres effets peuvent être introduits dans le modèle tel que la mécanique du contact.

Comme expliqué précédemment, l'utilisation de la méthode de détermination des propriétés est limitée en raison de sa faible précision pour certaines épaisseurs ou valeurs de viscosité. Il pourrait être intéressant de déterminer le domaine de validité de la méthode en fonction de ces valeurs.

Enfin, cette méthode est uniquement une proposition, il pourrait donc être nécessaire de la valider avant de pouvoir l'utiliser. Cela peut être fait en comparant des expériences réalisées sur un matériau avec des propriétés connues avec les résultats du modèle.

4. Conclusions

Un modèle représentant le comportement de la pointe dans le mode semi contact d'un microscope à force atomique sur un échantillon simple a été conçu et validé. Ensuite, il a été adapté à un cas particulier, un film viscoélastique mince sur un substrat, et les résultats ont été analysés.

De ce modèle, il est démontré que la viscosité du film a influencé l'amplitude d'oscillation, le temps de contact et le déphasage. Les résultats montrent que lorsque la viscosité augmente, le film devient plus rigide. Cela a été confirmé par une étude plus détaillée du déphasage. En ce qui concerne à module de Young, son influence est perceptible principalement dans le déphasage.

Une méthode pour déterminer les propriétés viscoélastiques d'un film ultra-mince est proposée en fonction des paramètres collectés au cours du balayage de sa surface. Ce procédé est basé sur l'analyse du comportement de la pointe sur la réponse de propriétés matérielles différentes telles que l'épaisseur du film, son module de Young et sa viscosité.

L'application du modèle a confirmé le fonctionnement du procédé. Cependant sa portée est limitée par l'épaisseur du film ou certaines valeurs de viscosité.

Un peu plus de travail peut être fait pour améliorer les résultats obtenus à partir du modèle et la méthode de détermination des propriétés doit être validée par des expériences.

5. Sources

- [1] J. Tamayo, R. Garcia, (1996), *Deformation, contact time and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy*, Langmuir Vol 12, pp 4430-4435
- [2] W. Xu et al. (2006), *Measuring local viscoelastic properties of complex materials with tapping mode atomic force microscopy*, Polymer 47, pp 4798-4810