

Les sondes locales : microscopies et manipulations à l'échelle du nanomètre

Samuel GRÉSILLON

Institut Langevin

Université Pierre et Marie Curie

samuel.gresillon@upmc.fr

Avec l'aimable collaboration de Renaud Bachelot, Yannick de Wilde et Céline Fiorini

Les sondes locales permettent de mesurer ou modifier les propriétés de surface de la matière avec une résolution de quelques atomes. Le principe des sondes locales est similaire à celui du stéthoscope du médecin, et consiste à mettre une petite sonde le plus proche possible de la surface pour une zone d'observation qui n'est plus limitée par la propagation et la longueur d'onde mais seulement par la distance sonde-surface.

Les sondes locales sont utilisées dans des domaines aussi variés que la mécanique, la micro-électronique, l'optique, la biologie, la chimie pour la caractérisation et la manipulation extrêmement précises, là où les outils traditionnels sont noyés par une mesure globale. On les trouve au centre de tous les microscopes « de champ proche » comme le microscope à force atomique, le microscope à effet tunnel ou le microscope à champ proche optique. Le développement de ces sondes a aussi été à l'origine des techniques de lectures utilisées dans les lecteurs de CD, DVD et Blu-ray.

Les sondes locales

Les premières sondes locales remontent aux travaux de Heinrich Hertz sur les antennes mais les sondes locales modernes sont apparues avec l'invention des microscopes en champ proche au début des années 80, dans les laboratoires de recherche d'IBM à Zurich. Coup sur coup, trois nouveaux types de microscopes voient le jour

grâce aux progrès dans les domaines de la fabrication de surface et à la manipulation à très petites échelles. En particulier l'utilisation de céramiques piézoélectriques pour le positionnement et le déplacement à mieux que le nanomètre près (10^{-9} mètre) permet un positionnement précis entre la sonde et l'objet d'analyse. Une cartographie des caractéristiques de la surface est ensuite obtenue en déplaçant pas à pas l'objet par rapport à la sonde (figure 1), tout en contrôlant avec précision la distance entre la sonde et la surface. Les trois microscopies à sondes locales qui sont nées dans le laboratoire d'IBM à Zurich forment aujourd'hui les trois principales familles de ces microscopes, celles des microscopes à force atomique, des microscopes à effet tunnel et des microscopes à champ proche optique.

La microscopie à effet tunnel

Avec le tout premier microscope à sonde locale, le microscope à effet tunnel ou STM (*scanning tunneling microscope*),



WORLD LEADING
EXPERTISE
ACROSS PHOTONIC
TECHNOLOGIES



Nous poussons les frontières de la technologie et de la fabrication pour faire bénéficier nos clients des meilleurs composants et sous-systèmes.

**Nous sommes
Gooch & Housego.**

Pour tout renseignement sur nos produits, merci de contacter Sébastien Lenoir

E: slenoir@goochandhousego.com

T: 06 08 78 52 56



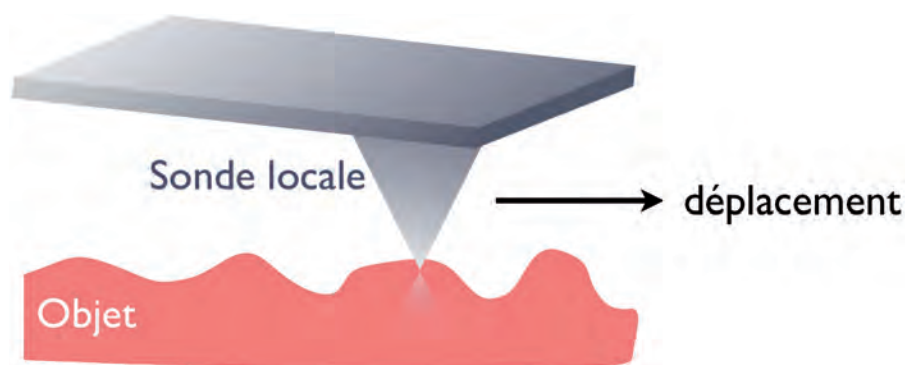


Figure 1. Sonde locale au contact avec la surface d'un objet. Suivant le type de microscopie envisagée, il est possible de mesurer le courant entre la pointe et la surface (STM), la déflexion du levier pour révéler les forces entre la sonde et la surface (AFM) ou le signal optique modifié par la présence de la sonde (SNOM). La cartographie de la surface est obtenue par déplacement pas à pas (scanning) de la sonde par rapport à l'objet.

on peut pour la première fois voir la structure électronique de la matière et les atomes. Inventé par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer en 1980, ce microscope mesure le courant entre l'extrémité d'une pointe métallique et une surface entre lesquelles est appliquée une tension. Même à tension faible, lorsque la pointe est à quelques angströms (10^{-10} mètre) de la surface, il apparaît un courant dit tunnel, un effet purement quantique dû au fait que les électrons ont une probabilité non

nulle de traverser la barrière de potentiel entre la surface et la sonde. Cette probabilité, qui décroît exponentiellement avec la distance à la surface, est la raison de l'extrême sensibilité du microscope à effet tunnel. On peut alors parler de champ proche, comme en optique (*encadré 1*). L'interaction n'a lieu qu'entre le dernier atome à l'extrémité de la sonde et les atomes les plus proches de la surface. Cette sensibilité exceptionnelle confère au STM une place de choix pour la recherche

scientifique sur des matériaux tels que le graphène, les supraconducteurs... et valut à ses inventeurs le prix Nobel de physique en 1986. Avec ce microscope, la sonde locale peut aussi servir à manipuler des molécules ou des nano-objets sur les surfaces afin de fabriquer des particules « à façon ». La possibilité de déplacer des nano-particules et de visualiser simultanément la structure ainsi modifiée, pour un contrôle au nanomètre près de la surface, a ouvert un nouvel espace dans le domaine de la nano-fabrication : la manipulation atome par atome de la matière. Parmi les autres évolutions importantes du STM, on peut citer notamment la mesure de la densité électronique par celle du courant tunnel en fonction de la tension appliquée (STS, pour *scanning tunneling spectroscopy*), ou l'association avec un microscope optique (voir ci-dessous).

La microscopie à force atomique

Inventée par Gerd Binnig l'année de son prix Nobel, la microscopie à force atomique ou AFM (*atomic force microscopy*), est la plus récente des trois familles de microscopes à sonde locale et est aussi la plus courante. Elle se trouve aujourd'hui dans les laboratoires de recherche comme sur les lignes de production, pour le contrôle qualité en micro-électronique ou la caractérisation de rigidité en biologie. Dans un microscope à force atomique, la sonde locale, généralement de forme conique ou pyramidale, est attachée à un levier et approchée d'une surface. La déflexion du levier donne accès à la force qui s'exerce entre l'extrémité de la sonde et la surface. Les forces auxquelles ce microscope est sensible sont principalement les forces interatomiques qui sont attractives à longue portée et répulsives à courte portée, ou les contacts mécaniques. Elles décroissent très rapidement lorsque la sonde s'éloigne de la surface : cette microscopie est donc sensible aux propriétés du matériau dans la région la plus proche de la sonde. Par analogie avec l'optique et l'effet tunnel, on parle donc aussi de microscopie de champ proche. Il est ainsi possible de réaliser une topographie de surface au nanomètre près sur tout type de matériau,

Encadré 1

Le champ proche et les ondes évanescentes

C'est Heinrich Hertz qui découvre le premier que lorsqu'on approche une antenne d'un émetteur, le comportement en fonction de la distance z à l'émetteur des ondes émises est différent près et loin de la source. Pour l'émetteur le plus simple, appelé dipôle, constitué de deux charges opposées qui oscillent l'une par rapport à l'autre, l'amplitude des ondes loin de la source décroît comme $1/z$. Mais proche de la source, l'amplitude des ondes décroît comme $1/z^3$. On en déduit que proche de la source de rayonnement il existe des ondes qui ne se propagent pas, ou très peu : les ondes cantonnées à cette zone dite du « champ proche » portent le nom d'« ondes évanescentes ». Par opposition, la zone dite de « champ lointain » est celle où seules les ondes qui se propagent sont présentes et détectables.

La particularité des ondes évanescentes est que leur amplitude décroît exponentiellement lorsqu'elles s'éloignent de la source, en suivant une forme en e^{-kz} , dans lequel $k = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde et λ est la longueur d'onde. Elles sont présentes proche des sources, et proche des surfaces éclairées. L'ordre de grandeur de l'extension limite de la zone de champ proche est

$$z_{\text{limite}} = 1/k = \lambda / 2\pi,$$

qui est aussi la limite de taille en-dessous de laquelle les objets diffusent surtout des ondes évanescentes. Les ondes évanescentes portent donc principalement la signature de ce qui est proche de la surface et des objets plus petits que la longueur d'onde. C'est pourquoi la détection de ces ondes permet d'améliorer la résolution.

De la même façon qu'une onde qui s'approche d'objets de tailles inférieures à z_{limite} peut se transformer en onde évanescente, une onde évanescente qui rencontre un petit objet peut se propager grâce à la diffusion par l'objet. Afin de détecter ces ondes en champ lointain, on utilisera un objet diffusant dont certaines tailles sont inférieures à la longueur d'onde. L'objet diffusant peut être l'extrémité d'une sonde locale, qui a l'avantage d'être facile à placer et à déplacer près d'une surface. Sur le sujet on pourra lire avec intérêt les *ondes évanescentes*, par F. de Fornel (Eyrolles, 1997).

dans l'air ou en milieu liquide, sous vide ou à la pression atmosphérique, voire sur des objets soumis à de fortes pressions. La polyvalence de ce microscope est la raison principale de son succès et de son acceptation par une communauté d'utilisateurs de plus en plus large.

La résolution obtenue dépend surtout de la rigidité du support, de la forme de la sonde et du mode de travail. Le choix du mode de travail dépendra du type de matériaux sondé et de la résolution souhaitée. De nombreuses déclinaisons de ce microscope sont possibles, en général par la mesure de la déflexion du levier, ou plus rarement par celle d'un potentiel, et d'autres types de forces entre la sonde et le matériau peuvent alors être mis en valeur, toujours pas le biais de l'interaction entre l'extrémité de la sonde et la surface des objets à caractériser. Pour révéler des interactions particulières comme l'aimantation ou l'accrochage, l'extrémité de la sonde est parfois modifiée par greffage de nano-objets (couche

d'accroche, détecteur, aimant...) ou par des dépôts. On peut ainsi mesurer l'élasticité de polymère ou la mesure capacitive de semiconducteurs. De nouvelles fonctionnalités se font jour régulièrement, par exemple pour les interactions chimiques le microscope à force chimique (CFM, *chemical force microscope*), pour la mesure de conductivité électrique – le « *conductive AFM* » – (C-AFM) et pour la caractérisation électrostatique le microscope à force électrique (EFM) et le microscope en champ proche à sonde de Kelvin (KPFM). Comme le STM, le microscope à force atomique est utilisé pour faire de la nano-manipulation, ou est parfois couplé à un microscope optique pour faire de la microscopie en champ proche optique (voir ci-dessous).

L'optique

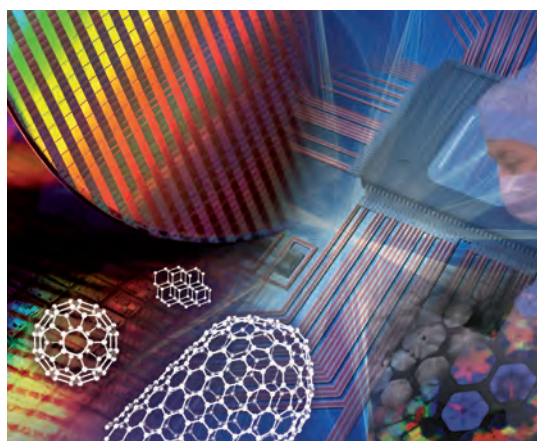
On doit à Dieter Pohl et son équipe, alors à IBM Zurich, la première image optique réalisée avec une sonde locale qui

va au-delà de la limite de diffraction. La lumière, en passant à travers une pointe façonnée dans un matériau transparent (par exemple, une pointe de fibre optique), est guidée jusqu'à son extrémité afin d'illuminer localement la surface de l'objet d'étude. Dans ce cas c'est essentiellement la taille de l'ouverture par laquelle sort la lumière qui détermine la résolution. De la même façon, il est possible de collecter localement la lumière, en utilisant l'extrémité de la sonde à la manière d'un stéthoscope optique. La sonde locale se trouve alors dans le champ proche de l'objet, c'est-à-dire dans la zone où la majeure partie des ondes présentes ne se propage pas. On parle alors d'ondes évanescentes (*encadré 1*). C'est la sonde qui, en les collectant, leur donne la possibilité de se propager, et qui permet donc de les détecter en champ lointain.

L'idée d'utiliser une sonde optique locale est ancienne. Dans la correspondance entre le physicien irlandais Edward Hutchinson Synge et Albert Einstein en

HORIBA
Scientific

JOBIN YVON
Technology



Matériaux de demain ? Avec nous, relevez le défi !

Des techniques de pointe pour des matériaux de pointe

- ✓ Raman
- ✓ Cathodoluminescence
- ✓ Ellipsométrie
- ✓ Décharge Luminescente

- Composition de la structure moléculaire
- Contraintes
- Contaminations
- Mesure d'épaisseur
- Propriétés optiques des couches minces
- Analyse élémentaire
- Profil en profondeur des surfaces et interfaces.

Pour plus d'information, contactez-nous
info-sci.fr@horiba.com

Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA

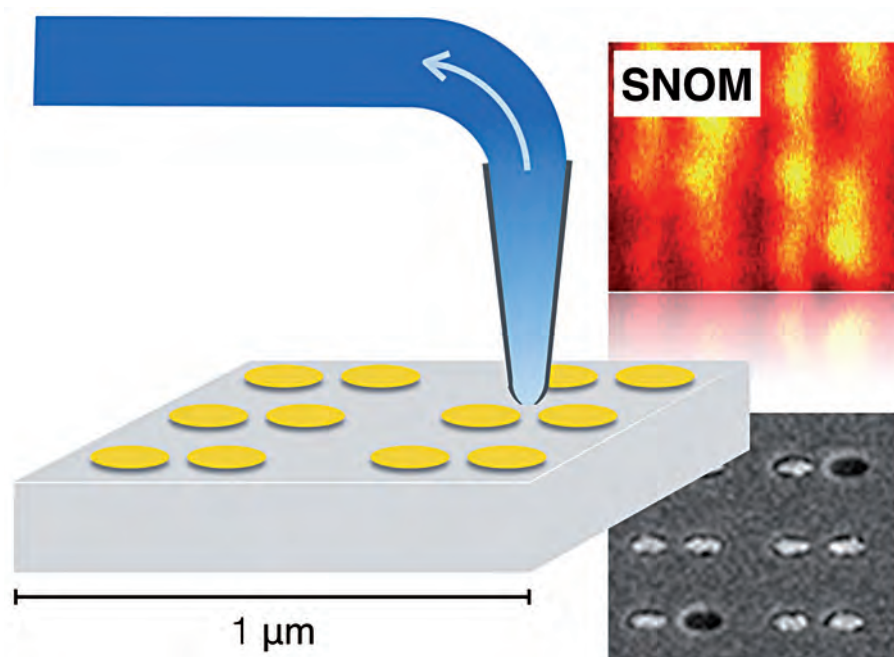


Figure 2. Représentation d'une sonde de microscopie optique en champ proche à ouverture dans laquelle la sonde est un nano-collecteur de lumière. À droite les images de microscopie optique en champ proche (en haut) et électronique à balayage (en bas) d'ellipses d'or accolées deux à deux. Deux trous noirs dans cette dernière image montrent un défaut de fabrication à ces endroits. La sonde d'optique en champ proche révèle comment la lumière se concentre localement autour des ellipses métalliques et comment les défauts modifient cette distribution. Reproduction autorisée de l'article paru dans *Optics Express*, volume 15, page 13682 (2007) de l'Optical Society of America.

1928, le premier propose au second d'utiliser une petite ouverture ou un petit objet, afin d'améliorer la résolution de la microscopie dont Ernst Abbe avait démontré la limite ultime cinquante ans plus tôt. E.H. Syngé est aussi le premier à proposer le déplacement pas à pas pour réaliser une image. Ce « balayage », qui permet une cartographie point par point de l'objet, se dit *scanning* en anglais, et est à l'origine du 'S' de la majeure partie des acronymes des microscopes à sondes locales. Mais les techniques de l'époque ne permettaient pas d'approcher des objets aussi proches les uns des autres. Il faudra attendre le début des années 70 pour qu'une réalisation électromagnétique de l'idée du physicien irlandais voie le jour dans le domaine des micro-ondes. Suivra en 1982 la première image optique réalisée avec un microscope à sonde locale dans le domaine visible. Aujourd'hui les sondes locales en optique sont utilisées du visible à l'infrarouge lointain pour observer l'interaction à toute petite échelle de la lumière avec des surfaces ou des objets de taille nanométrique. Le microscope optique à

sonde locale, aussi appelé microscope en champ proche optique (SNOM, *scanning near-field optical microscope*), est un outil de caractérisation, à la différence des microscopes à super-résolution qui sont des instruments de localisation permettant de visualiser avec une résolution exceptionnelle la position d'objets bien connus (se reporter à l'article *Comprendre la super-résolution* du n°62 de *Photoniques*).

Les sondes optiques

Trois types de sondes locales sont aujourd'hui utilisés dans les microscopes en champ proche optique : les guides d'ondes taillés en pointe dits sondes à ouverture, les pointes diffusantes dites sondes sans ouverture et les nano-objets greffés dits sondes actives.

Les sondes locales par guides d'ondes

Les sondes optiques les plus courantes sont les sondes à ouverture. Depuis les travaux d'Eric Betzig en 1991, elles sont constituées d'une fibre optique taillée en

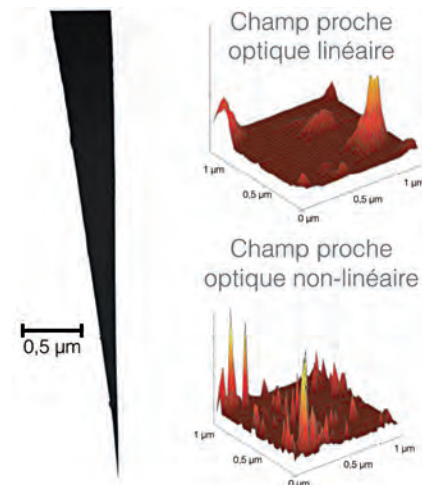


Figure 3. Sonde optique locale par diffusion. À gauche, une image par microscopie électronique d'une sonde optique obtenue par attaque électrochimique d'un fil de tungstène. À droite les cartographies optiques obtenues avec cette sonde sur des films très minces. En haut, la lumière est confinée dans des zones de tailles submicroniques à la longueur d'onde d'illumination. En bas on voit apparaître, à la demi-longueur d'onde générée par un effet non-linéaire sur la couche, des pics très étroits qui sont la signature d'une génération locale de champ électromagnétique. Ceci est une caractéristique des effets non-linéaires en surface.

pointe par étirement puis couverte d'une couche métallique afin de guider les ondes à l'intérieur du cône. La lumière peut ainsi être dirigée de l'extrémité pointue vers un détecteur, la sonde locale jouant le rôle d'un nano-collecteur de lumière (*figure 2*). La sonde peut également guider la lumière d'une source vers l'extrémité conique, puis vers la surface de l'objet : la sonde locale est alors un nano-émetteur de lumière. Ce type de sondes est simple d'utilisation et ne nécessite pas d'illuminer une zone importante de la surface. Malgré tout, sa fabrication est délicate et il est nécessaire de trouver un compromis satisfaisant entre quantité de lumière et résolution.

Les sondes locales par diffusion

Pour améliorer la résolution, et dès lors qu'il est possible d'illuminer une zone large sans abimer l'objet, les sondes optiques locales utilisant le principe de la diffusion sont privilégiées. Il n'y a pas de guidage, l'extrémité (l'apex) de la sonde est un diffuseur qui transforme les ondes évanescentes à la surface en ondes qui se

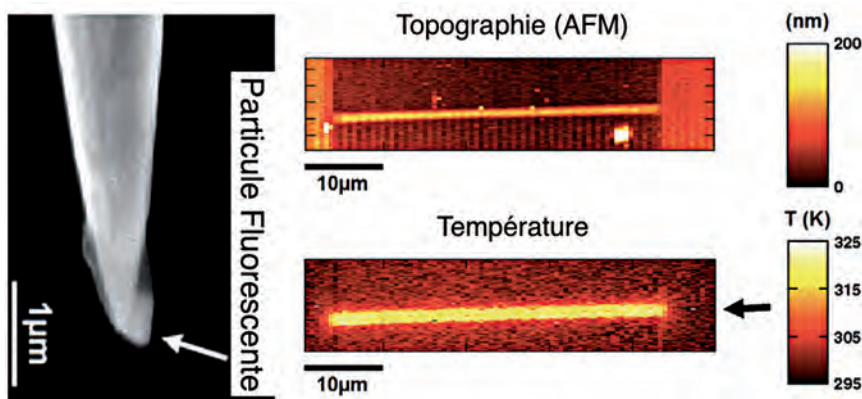


Figure 4. Sonde active pour la microscopie optique en champ proche. À gauche, sur l'image de microscopie électronique à balayage d'une sonde active, un nano-cristal est collé à l'extrémité d'une pointe métallique. La fluorescence du nano-cristal permet de révéler des contrastes de température à l'échelle nanométrique. À droite, les images de topographie et de température sont réalisées sur une bande de nickel dans laquelle passe un courant électrique. On observe le changement de température sur le métal dû à la dissipation thermique par effet Joule. Reproduction autorisée de l'article de Lionel Aigouy et ses collaborateurs paru dans *Nanotechnology*, volume 20, numéro 115703 (2009).

propagent (encadré 1). La sonde la plus simple et la plus courante est une tige métallique taillée en pointe par attaque électrochimique (figure 3). C'est la taille de l'extrémité de la sonde, qui peut être inférieure à la dizaine de nanomètres, qui détermine les plus petits détails observables. La difficulté principale des sondes optiques par diffusion est de s'affranchir d'un important signal de fond dû à l'éclairement non local de la surface, appelé éclairement « en champ lointain ».

Les sondes locales avec greffage de nano-objet

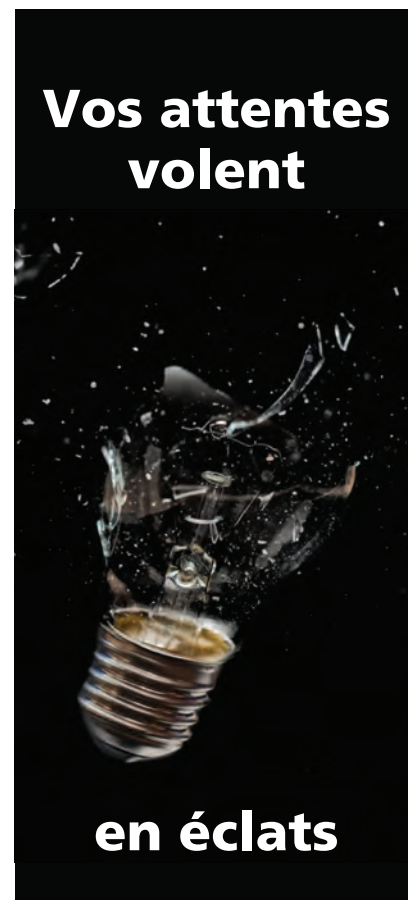
Comme pour les sondes des microscopes à force atomique et bien avant celles-ci, l'utilisation de sondes avec des propriétés particulières d'exaltation ou de sensibilité avait été envisagée. On parle alors de sondes actives, par opposition aux sondes passives dont les propriétés électromagnétiques font qu'elles perturbent la mesure le moins possible. On notera que le caractère passif ou actif de la sonde dépend non seulement de la sonde mais aussi du couplage de celle-ci avec l'objet d'étude. Il est ainsi possible de greffer des nano-objets fluorescents, notamment pour la caractérisation thermique à l'échelle nanométrique (figure 4) ou la mesure de distance entre molécules. Une autre possibilité est le greffage de particules d'or ou d'argent, afin de modifier les propriétés de diffusion grâce à la

« résonance plasmon » (due aux oscillations du cortège électronique autour de particules métalliques). Très récemment sont apparues des techniques de spectroscopie tirant profit de l'amplification du champ électromagnétique à l'extrémité de la sonde locale, comme la fluorescence ou plus couramment l'effet Raman. On parle de *tip enhanced Raman scattering* ou TERS.

La plupart de ces sondes, qui ont commencé par être des outils de recherche, sont aujourd'hui commercialisées par de nombreuses compagnies françaises ou internationales. Depuis 1998, un forum ouvert à la communauté francophone réunit chaque année l'ensemble des utilisateurs de sondes locales. Bien que la résolution soit souvent le premier but recherché, elle n'est pas toujours le critère prépondérant. Les sondes locales permettent surtout de révéler des caractéristiques locales, inaccessibles en « champ lointain », et constituent un outil privilégié pour les nanosciences et les nanotechnologies.

Pour en savoir plus

- Les microscopies à sondes locales, L. Aigouy, Y. De Wilde, C. Fretigny (Belin, 2006)
- Le champ proche optique : théorie et applications, éditeurs D. Courjon et C. Bainier (Springer, 2001)
- Le forum des utilisateurs francophones des sondes locales : www.sondeslocales.fr



Vos attentes volent

en éclats

Repenser la spectroscopie modulaire pour les laboratoires de pointe

Le QEPro atteint un niveau de performance inégalé. Haute sensibilité, fidélité des données, et stabilité thermique performante pour la spectroscopie de fluorescence, Raman et autres.



Notre représentant en France:
www.idil-fibres-optiques.com
 Info@idil.fr | Tel: 02 96 05 40 20

