

J.-B. Donnet *
E. Custodero

Les microscopies à sonde locale et les matériaux carbonés

La microscopie à effet tunnel (Scanning Tunnelling Microscopy) a été imaginée et mise au point en 1982 par G. Binnig et H. Rohrer [1], décorés du Prix Nobel 1986 [2] pour cette découverte. C'est à son principe relativement simple et à sa résolution exceptionnelle - on peut voir des atomes - que la STM doit l'engouement qu'elle a suscité dans la presse scientifique et les revues de vulgarisation. Les nombreuses descriptions de cette technique qui ont été faites [3] (en français [4]) mettent en évidence le rôle primordial que celle-ci joue déjà dans l'étude des surfaces.

La STM et les microscopies dérivées

Le principe de la STM consiste à mesurer l'intensité de l'effet tunnel entre la surface à étudier et une pointe portée à un potentiel V que l'on déplace à quelques angströms de la surface. En effet, lorsqu'on applique une différence de potentiel V entre la pointe et la surface et que la distance qui les sépare est suffisamment faible, des électrons peuvent "tunneler" à travers un très faible espace de vide (figure 1). Toutefois, si selon la mécanique quantique un électron a une probabilité non nulle de se trouver à une certaine distance de la surface, cette probabilité décroît très rapidement : d'un ordre de grandeur par angström. L'effet tunnel dépend donc fortement de la distance qui sépare la pointe de l'échantillon, mais également du nombre d'électrons à même de tunneler, c'est-à-dire de la nature de l'échantillon à l'échelle atomique. Les pointes utilisées sont très effilées de façon à focaliser le courant tunnel sur une très faible partie de la surface de l'échantillon.

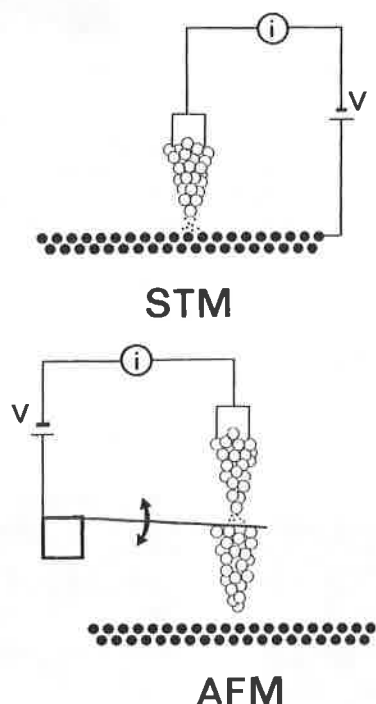


FIGURE 1. - Principe STM et AFM.

Schématiquement, la pointe est portée par trois céramiques piézo-électriques selon x , y et z . On approche selon z la pointe de la surface de façon à établir le courant tunnel, puis on effectue un balayage selon x et y (scanning). Deux modes classiques sont utilisés pour étudier la surface :

- à z constant (constant height mode) : on enregistre les variations du courant tunnel durant le balayage de la surface ;
- à courant constant (constant current mode) : une rétroaction agit sur la céramique z de façon à maintenir constant le courant tunnel ; on mesure dans ce cas Δz , corrugation selon z .

La surface de l'échantillon pouvant être observée peut atteindre mille angströms selon x et y , avec une résolution latérale maximale de l'ordre de deux angströms. La résolution selon z est essentiellement fonction de la stabilité mécanique de l'appareil et des vibrations ; elle est de l'ordre de cinq centièmes d'angströms.

Le microscope à effet tunnel peut également être utilisé pour déterminer, à l'échelle atomique, les densités d'états électroniques d'un échantillon : c'est la spectroscopie à effet tunnel (Scanning Tunnelling Spectroscopy).

x , y et z étant fixés, on fait varier le potentiel V entre la pointe et l'échantillon et l'on mesure l'intensité I du courant tunnel. Pour une variation du potentiel V , $\delta V/\delta I$ donne la densité électronique pour les niveaux d'énergie ($E_f + e.V$).

STM et STS, de par leur principe de fonctionnement, ne peuvent être utilisées que sur des solides conducteurs. Une technique dérivée, la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy), mise au point par la même équipe, permet l'étude de solides isolants [5]. Une des techniques développées consiste à balayer la surface par une pointe fixée sur un microressort. Les déplacements de la pointe sont mesurés par l'intensité de l'effet tunnel entre le dos du ressort et une pointe STM (figure 1). La résolution obtenue en AFM est proche de celle du STM.

L'observation du graphite : résultats expérimentaux

Depuis la naissance de la STM, le graphite a fait l'objet d'un très grand nombre de publications. Conducteur, présentant des surfaces quasi planes de grande étendue dont la structure est bien connue, le graphite est un matériau de choix pour la STM. Il est devenu une référence, et c'est généralement sur le graphite que sont testés les nouveaux appareils de microscopie à sonde locale.

Les graphites étudiés en STM sont essentiellement des graphites pyrolytiques [6] (PG : Pyrolytic Graphite), des graphites à ordre cristallin élevé [7-10] (HOPG : High Oriented Pyrolytic Graphite) et le Kish Graphite [8, 9, 11] (graphite monocristallin clivé). La visualisation du graphite sous une couche de liquide avec une résolution atomique est acquise, en microscopie à effet tunnel [12], comme en microscopie à force atomique [13]. De nombreuses études de STS [14, 15] et d'AFM [13, 16] ont été menées sur le graphite.

Laboratoire de chimie physique, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex (France).

* A qui toute correspondance doit être adressée.

Selon le type de graphite étudié, les images obtenues se révèlent différentes, qu'il s'agisse des zones ordonnées (figure 2a) ou faiblement ordonnées (figure 2b) ; la résolution atomique est obtenue dans les deux cas. Il a été relevé, par plusieurs auteurs, que les valeurs de corrugation (Δz) mesurées, étaient toujours plus importantes pour le KG que pour le HOPG.

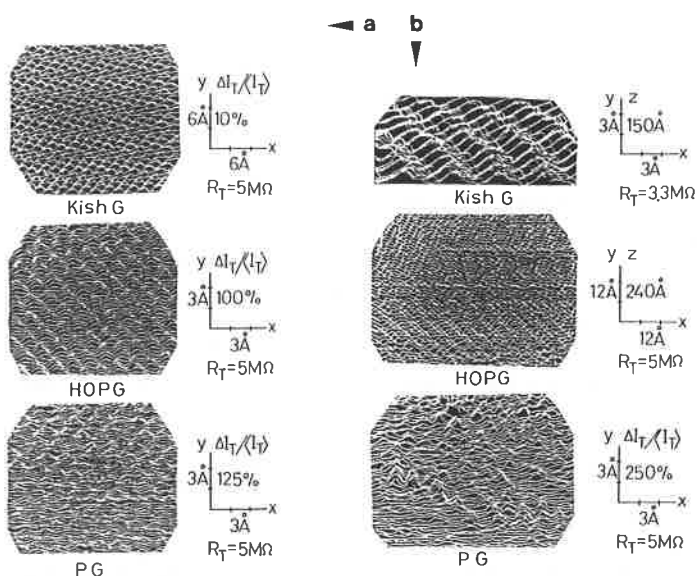


FIGURE 2. - STM des graphites : (a) zones ordonnées, (b) zones faiblement ordonnées.

La visualisation par effet tunnel de la surface du graphite ne fait en général pas apparaître de symétrie en nids d'abeille des plans graphitiques. Les images couramment obtenues (figure 3a) n'atteignent qu'exceptionnellement une résolution qui permette de distinguer clairement les six atomes du cycle benzénique [17] (figure 3b).

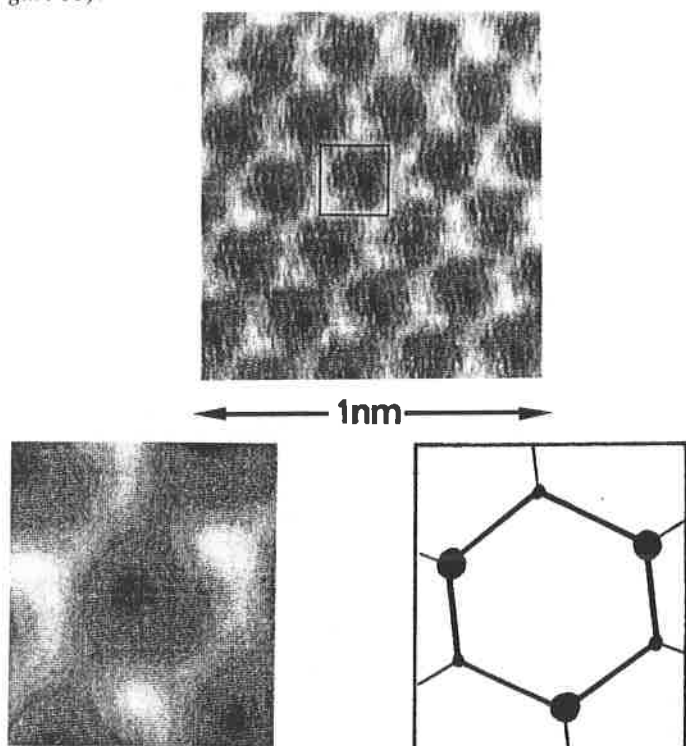


FIGURE 3. - STM du graphite : (a) résolution courante, (b) résolution exceptionnelle.

La résolution des atomes du cycle benzéniques reste, en tout état de cause, difficile [10, 17], car les atomes sont inégalement visua-

lisés par STM : pratiquement, un atome sur deux apparaît nettement (figure 4).

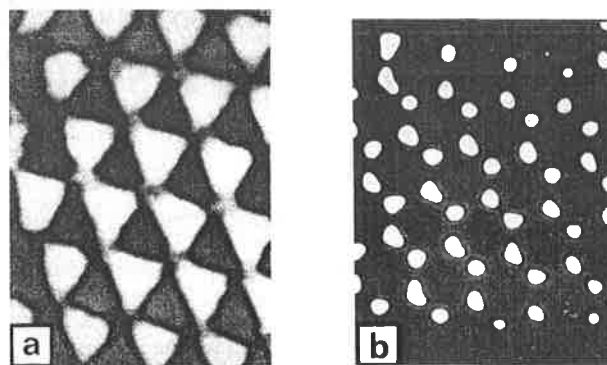


FIGURE 4. - STM du graphite et interprétation.

Le manque de résolution des images obtenues est généralement imputé à la présence de contaminants sur la pointe [7, 10, 18]. Le courant tunnel s'établit alors entre plusieurs points de la pointe et de l'échantillon ; la résolution s'en trouve affectée. Ces polluants ont été visualisés en microscopie à transmission et identifiés à des hydrocarbures, des fibres de carbone et des cristallites graphitiques [18] (figure 5).

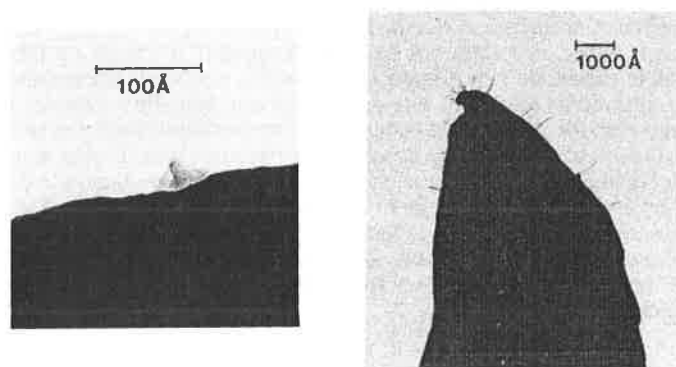


FIGURE 5. - Polluants sur une pointe STM (MET).

Comme ces polluants n'ont pas une grande rigidité, leur déformation, ajoutée à la présence de points de contact multiples, conduirait à une dégradation de la résolution. Cette hypothèse semble prendre le pas sur celle avancée de déformation de la surface [19], d'importance probablement moindre.

De nombreux défauts ont été visualisés [9, 20, 21], notamment des marches d'un ou plusieurs plans graphitiques, ou des superstructures $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ dans les régions proches des zones désordonnées [20]. La résolution atomique persiste néanmoins (figure 6).

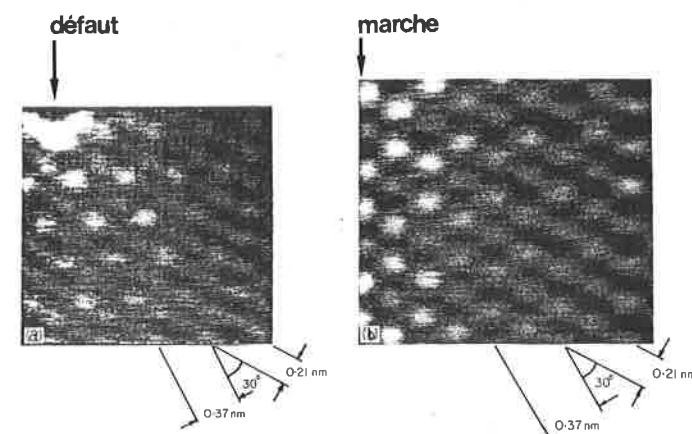


FIGURE 6. - (a) Défauts et (b) superstructures du HOPG.

Des images STS ont également été publiées [14] (figure 7).

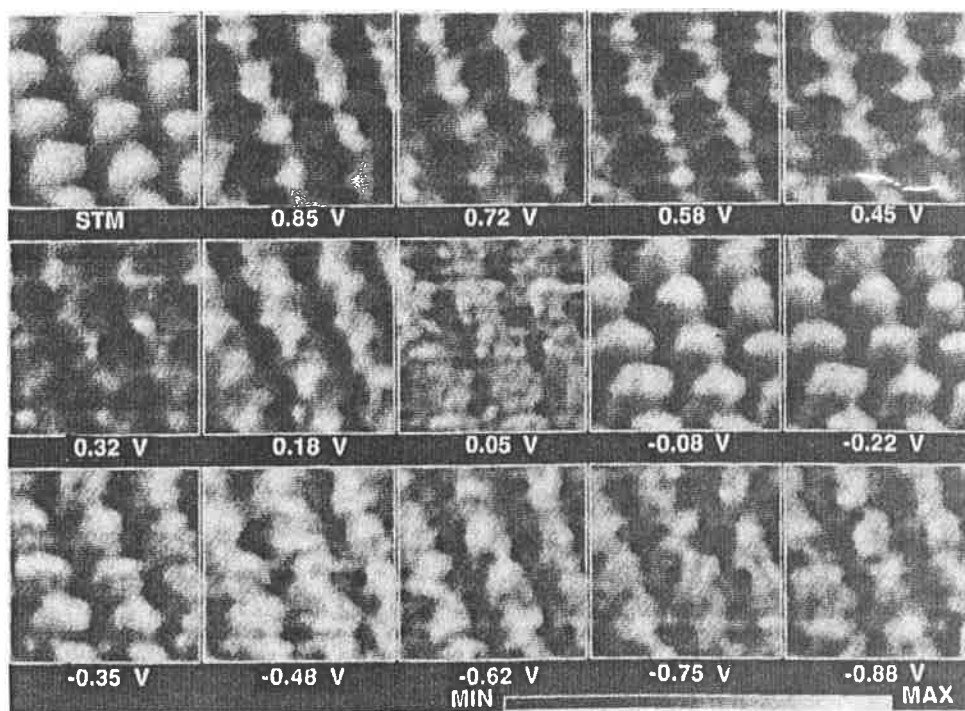


FIGURE 7. - STS du HOPG, avec $V = -0,58 \text{ V}$ à $0,85 \text{ V}$.

Les images obtenues en AFM pour le graphite [16] ressemblent à celles de STM, les mêmes remarques concernant la résolution pouvant être faites (figure 8).

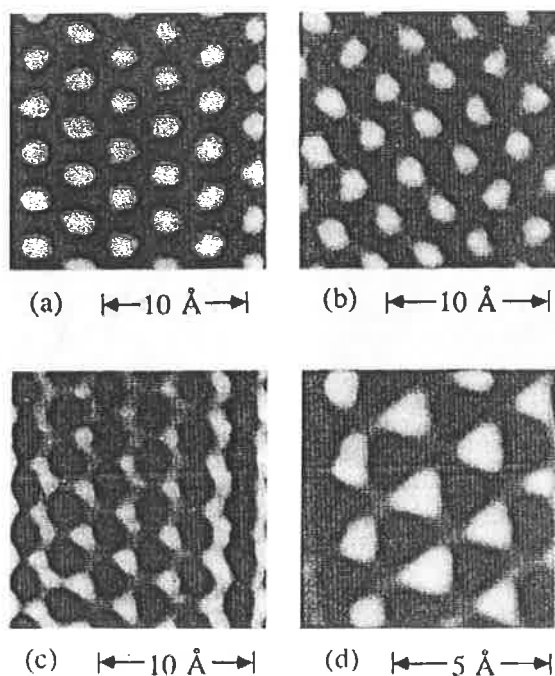


FIGURE 8. - Image AFM du graphite à différentes résolutions.

Éléments théoriques

Les calculs de densité de charge permettent de déduire une valeur théorique de l'intensité du courant tunnel. Ces calculs, menés à partir de modèles plus ou moins complets ou sophistiqués du graphite [22-27] rendent compte de la non-équivalence des atomes du cycle benzénique.

Les atomes des sites A (figure 9), qui possèdent un voisin dans le plan graphitique immédiatement au-dessous donnent, du fait d'interactions orbitales, des courants tunnel inférieurs à ceux des atomes des sites B (figure 9) [25-27]. Les atomes des sites B sont donc mieux "vus" en STM. Par contre, ce sont les atomes des sites A qui donneront le signal le plus important en AFM [27].

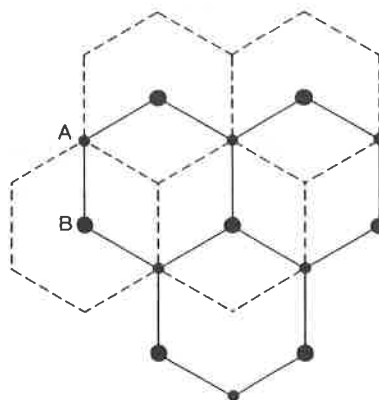


FIGURE 9. - Sites A et B du graphite.

Les corrugations (Δz) observées pour les graphites atteignent, couramment, des valeurs importantes [22] (24 \AA) dans l'air. Dans des conditions expérimentales optimales (vide, surface et pointe exemptes de contaminations), la valeur de la corrugation diminue jusqu'à $0,9 \text{ \AA}$ [22, 23]. Toutefois, les calculs de densité de charge, ne rendent pas compte d'une valeur si élevée.

En l'absence de tout polluant, on a évoqué la déformation de la surface [22, 27, 28]. D'après un modèle mécanique, cette déformation s'étendrait sur plusieurs dizaines d'angströms carrés. L'intensité de la force exercée par la pointe sur la surface est de l'ordre de 10^{-9} N , ceci pour une distance pointe-surface de $2,5 \text{ \AA}$.

Les modélisations ont également mis en évidence que la présence de la pointe (modélisée par un atome d'hydrogène) induit une

localisation des états électroniques entre l'atome de l'apex de la pointe et l'atome observé de la surface [26, 27, 29]. Pour une distance apex-surface de l'ordre d'une liaison atomique (i.e. 1 à 2 Å), des états électroniques localisés apparaissent, comme si une liaison s'établissait entre les deux atomes [27] (figure 10). La perturbation des états électroniques par l'atome scrutateur pourrait être responsable des corrugations observées [29] de 0,9 Å, mais également conduire à des observations erronées en STS.

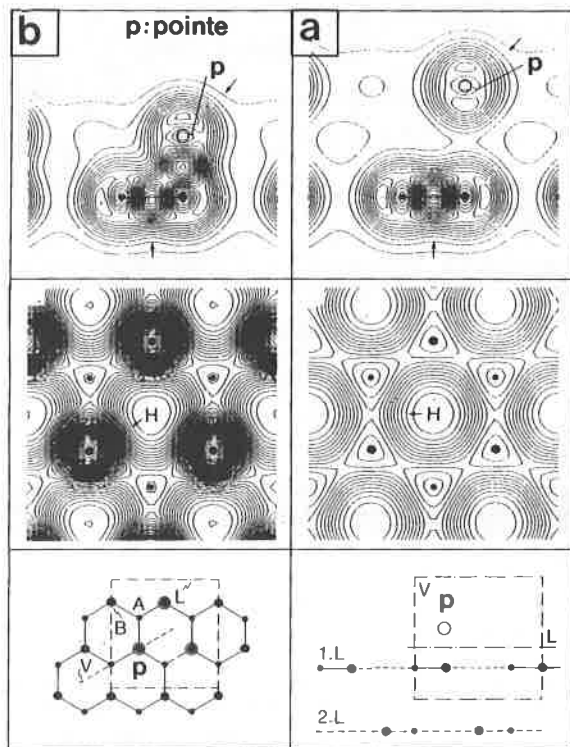


FIGURE 10. - Localisation des états électroniques entre l'apex de la pointe et les atomes de la surface, (a) distance : 4,7 Å, (b) distance : 2,7 Å.

L'oxydation in situ de HOPG par une solution 0,1 M d'acide sulfurique a également été étudiée [35].

Adsorbats sur les surfaces de graphite

La première molécule visualisée à la surface du graphite, le di(2-éthylhexyl)phtalate [36], n'était pas adsorbée mais fixée à la surface par une impulsion électrique de 3,7 V ; cette fixation s'est révélée au moins partiellement réversible.

Des polymères, cette fois véritablement adsorbés, ont été observés. Il s'agit de poly(octadécylacrylate) [37, 38], de poly(méthylmétacrylate) [37, 38] et poly(2-méthyl 1-pentène sulfone) [38]. L'adsorption des chaînes polymériques est menée, suivant la technique de Langmuir-Blodgett, de façon à obtenir une monocouche plus ou moins complète.

Lorsque le taux de recouvrement est inférieur à la monocouche, on distingue à la surface du graphite des fibrilles parallèles (figure 12a) de sections différentes et probablement formées d'une ou plusieurs chaînes polymériques. Certaines fibrilles ont un diamètre qui laisse supposer qu'elles sont constituées d'une unique chaîne (figure 12b).

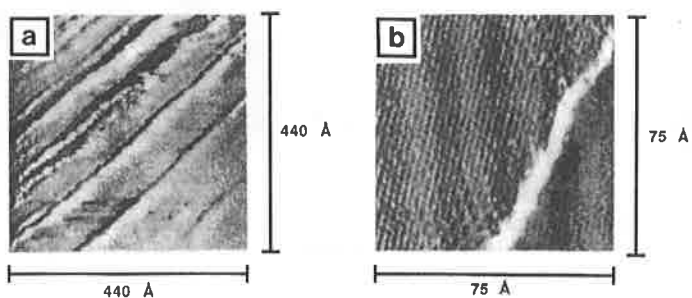


FIGURE 12. - Poly(octadécylacrylate) adsorbé sur le graphite : (a) fibrilles parallèles, (b) une fibrille.

L'application d'une impulsion électrique détruit les fibrilles et est suivie d'une réorganisation des fragments à la surface (figure 13).

Travaux particuliers sur les graphites

C'est sur le graphite qu'a été démontrée la possibilité d'écrire sur un substrat [30, 31]. On peut former à la surface des trous d'un diamètre de 20 à 40 Å par application d'un potentiel (3 à 8 V durant 10 à 100 μs) entre la pointe et la surface. La profondeur du trou correspond à la disparition d'un plan graphitique [30].

Les graphites ayant subi une insertion ont également fait l'objet d'études [32-34]. Il apparaît que les graphites insérés par des accepteurs présentent, en STM, des surfaces qualitativement identiques aux surfaces de graphite non inséré ; les graphites insérés par des accepteurs présentent des surfaces différentes [32] (figure 11).

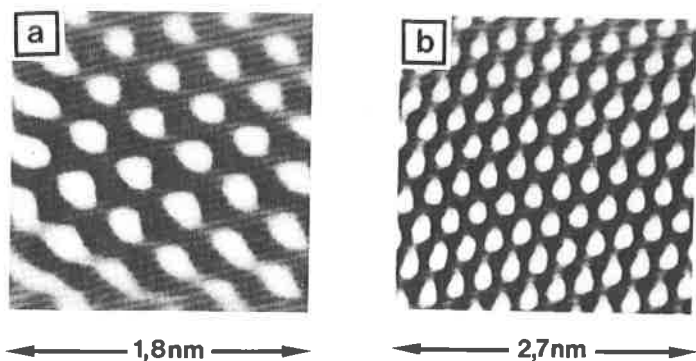


FIGURE 11. - Graphite inséré par : (a) lithium, (b) potassium.

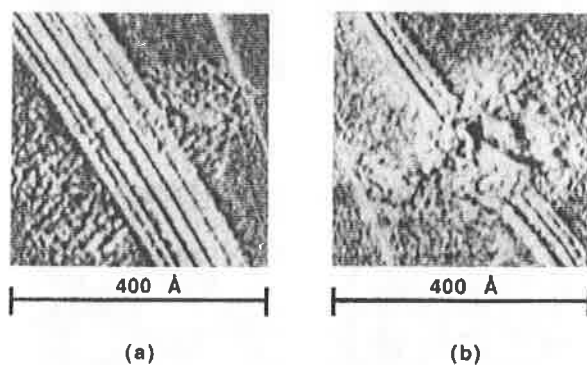


FIGURE 13. - Effet d'une impulsion électrique sur les fibrilles : (a) avant, (b) après.

Pour des taux de recouvrement supérieurs à la monocouche, l'ordre précédent est détruit, et des zones d'arrangement dense, mais de morphologies différentes apparaissent [37] (figure 14).

Les adsorptions de l'acétone et du diméthyl sulfoxyde ont été étudiées par microscopie à effet tunnel à température variable [39]. Pour l'acétone, on observe des molécules individualisées en mouvement à la surface du graphite, puis la formation d'une monocouche ordonnée de symétrie trigonale cohérente avec celle de la surface du graphite. Pour le diméthylsulfoxyde, un même mouvement est mis en évidence (figure 15b et c), puis on observe la formation d'une monocouche dont la structure est indépendante de celle du support (figure 15d).

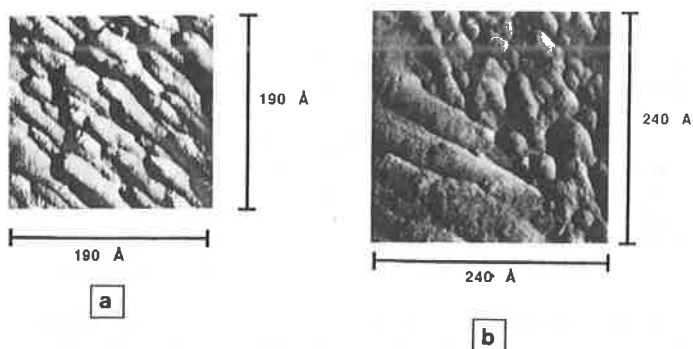


FIGURE 14. - Adsorption de deux couches de poly(octadécylacrylate) : (a) bicouche, (b) deux régions de morphologie différente.

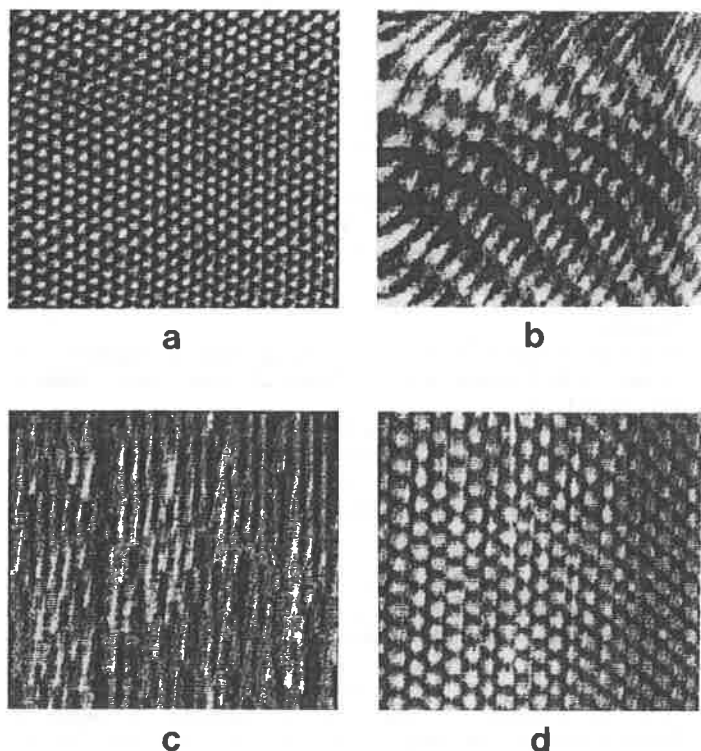


FIGURE 15. - Adsorption du diméthylsulfoxyde sur le graphite : (a) graphite, (b) après 15 min, (c) après 25 min, (d) après 35 min.

Le n-heptadécane a également été visualisé à la surface du graphite HOPG [40]. Le dépôt a lieu par évaporation d'une solution de n-heptadécane dans le n-hexane. Des cristallites de n-heptadécane sont visualisées à la surface du graphite (figure 16a), les molécules présentent un arrangement particulier en couches, ces couches formant elles-mêmes un angle avec la surface soit de 26° , soit de $2,5^\circ$ (figure 16b). Un changement de structure a été observé lorsque la température est de l'ordre de celle du point de fusion du n-heptadécane.

D'autres molécules ont été visualisées, notons : les sels de cadmium des acides ω -tricosénoïque et arachidique [41], des cristaux liquides [42] et différents clusters métalliques [43].

Autres matériaux carbonés

Si les études sont particulièrement nombreuses pour le graphite, il n'en est pas de même pour les autres matériaux carbonés. Les publications sont rares et ne portent en général que sur l'aspect géométrique de la surface.

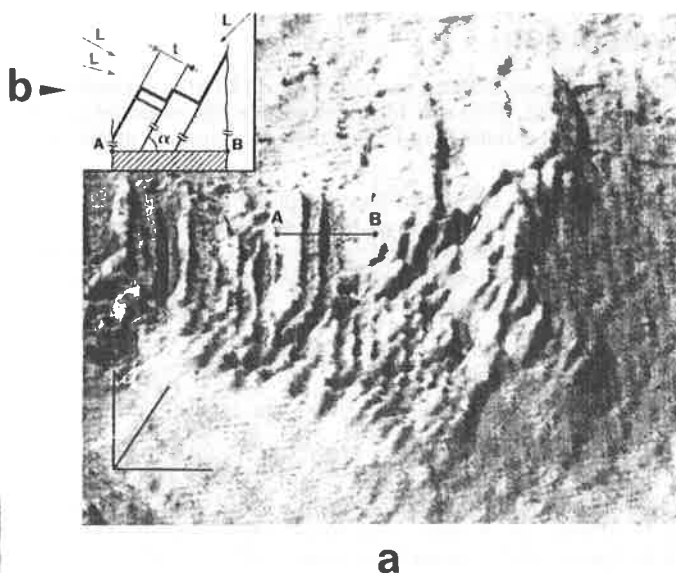


FIGURE 16. - (a) n-heptadécane sur HOPG, (b) arrangement des molécules.

On note quelques études sur le carbone vitreux (glassy carbon) [44-46]. L'étude par STM du carbone vitreux obtenu par pyrolyse de polyimide [44] met en évidence la présence de domaines graphitiques de 30 à 60 Å d'étendue dans une matrice amorphe. Ce résultat est confirmé par d'autres auteurs [45]. Des structures très proches ont été mises en évidence sur des films de carbone préparés à partir de C_5Br_6 . Dans une publication plus récente, des domaines pseudo-graphitiques ont à nouveau été mis en évidence sur des films de carbone amorphe [46] ; leur étendue serait de l'ordre de 15 Å. Dans cette étude, des cycles à cinq atomes de carbone ont été visualisés (figure 17) ; leur présence avait été évoquée précédemment [46].

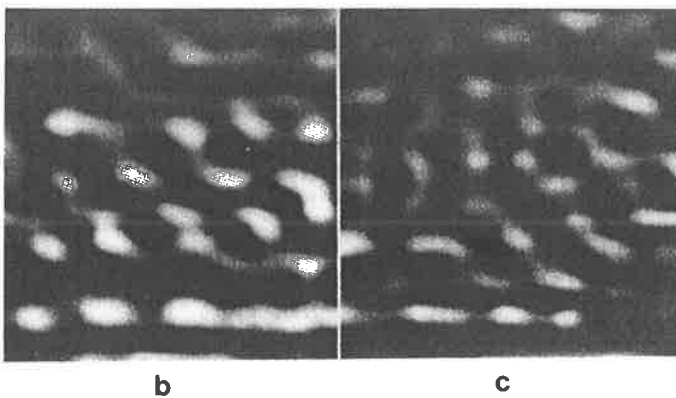
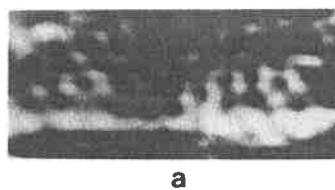


FIGURE 17. - Films de carbone amorphe : (a) film, (b) cycles à six carbones (ag. gauche), (c) cycles à cinq carbones (ag. droite).

Les fibres de carbone ont déjà fait l'objet de quelques publications [47, 48].

Conclusion

Apparues depuis moins d'une décennie, la STM et ses techniques dérivées (AFM, STS) ont déjà démontré le rôle essentiel qu'elles pouvaient jouer dans l'étude des surfaces, notamment des matériaux carbonés.

Si ces techniques ont tout d'abord exploré le graphite, les études qui portent sur l'adsorption de molécules et de polymères ou celles dédiées à la structure d'autres matériaux carbonés illustrent à la fois la qualité des informations recueillies et l'étendue des domaines pouvant être explorés.

Bibliographie

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **1982**, 55, 726.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, *Prix Nobel 1986*, **1987**, 91-111.
- [3] B. Leroy, *Bull. Union Physiciens*, **1987**, 699, 1269-1282.
- [4] K. Wickramasingue, *Pour la Science*, **1989**, 146, 42-49.
- [5] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56 (9), 930-933.
- [6] S. Morita, I. Otsuka, N. Mikoshiba, *Phys. Scr.*, **1988**, 38 (2), 277-281.
- [7] R.J. Colton, S.M. Baker, R.J. Driscoll, M.G. Youngquist, J.D. Baldeschweiler, W.J. Kaiser, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 349-353.
- [8] S. Morita, S. Tsukada, N. Mikoshiba, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 354-357.
- [9] H. Salemink, I.P. Batra, H. Rohrer, E. Stoll, E. Weibel, *Surf. Sci.*, **1987**, 181 (1-2), 139-144.
- [10] L.L. Soethout, J.W. Gerritsen, P.P.M.C. Groeneveld, B.J. Nelissen, H. van Kempen, *J. Microsc.*, **1988**, 152 (1), 251-258.
- [11] G.K. Binnig, H. Fuchs, C.E. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, E. Totsatti, *Europhys. Lett.*, **1986**, 1 (1), 31-36.
- [12] J. Schneir, O. Marti, G. Remmers, D. Gläser, R. Sonnenfeld, B. Drake, P.K. Hansma, V. Elings, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 283-286.
- [13] O. Marti, B. Drake, P.K. Hansma, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51 (7), 484-486.
- [14] H. Bando, N. Morita, H. Tokumoto, W. Mizutani, K. Watanabe, A. Homma, S. Wakiyama, M. Shigeno, K. Endo, K. Kajimura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 344-348.
- [15] A. Selloni, P. Carnevali, E. Totsatti, C.D. Chen, *Phys. Rev. B*, **1985**, 31 (4), 2602-2605.
- [16] T.R. Albrecht, C.F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 271-274.
- [17] G. Binnig, *Speculation Sci. Technol.*, **1987**, 10 (4), 345-352.
- [18] T. Tiedje, J. Varon, H. Deckman, J. Stokes, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 372-375.
- [19] H. Yamada, T. Fujii, K. Nakayama, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 293-295.
- [20] J.P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A.A. Kalatchev, *J. Microsc.*, **1988**, 152 (2), 573-583.
- [21] H.A. Mizes et W.A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 300-304.
- [22] H.J. Mamin, E. Ganz, D.W. Abraham, R.E. Thomson, J. Clarke, *Phys. Rev. B*, **1986**, 34 (12), 9015-9018.
- [23] C.R. Leavens, *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, **1988**, 38 (2), 2169-2171.
- [24] I.P. Batra, N. Garcia, H. Rohrer, H. Salemink, E. Stoll, S. Ciraci, *Surf. Sci.*, **1987**, 181 (1-2), 126-138.
- [25] D. Tomanek, S.G. Louie, *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, **1988**, 37 (14), 8327-8336.
- [26] G.C. Aers, C.R. Leavens, *J. Microsc.*, **1988**, 152 (1), 65-71.
- [27] I.P. Batra et S. Ciraci, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 313-318.
- [28] D. Tomanek, G. Overney, H. Miyazaki, S.D. Mahanti, H.J. Guentherodt, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63 (8), 876-879.
- [29] E. Tekman, S. Ciraci, *Phys. Scr.*, **1988**, 38 (3), 486-490.
- [30] T.R. Albrecht, M.M. Dovek, M.D. Kirk, C.A. Lang, C.F. Quate, D.P.E. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, 55 (17), 1727-1729.
- [31] J. Schneir, P.K. Hansma, V. Elings, J. Gurley, K. Wickramasinghe, R. Sonnenfeld, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1988**, 897 (Scanning Microsc. Technol. Appl.), 16-19.
- [32] S. Gauthier, S. Rousset, J. Klein, W. Sacks, M. Belin, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 360-362.
- [33] M. Tanaka, W. Mizutani, T. Nakashizu, N. Morita, S. Yamazaki, H. Bando, M. Ono, K. Kajimura, *J. Microsc.*, **1988**, 152 (1), 183-192.
- [34] D. Anselmetti, R. Wiesendanger, V. Geiser, H.R. Hidber, H.J. Güntherodt, *J. Microsc.*, **1988**, 152 (2), 509-514.
- [35] A.A. Gewirth, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 5563-5566.
- [36] J. Foster, J.E. Frommer, P.C. Arnett, *Nature*, **1988**, 331, 324-326.
- [37] T.R. Albrecht, M.M. Dovek, C.A. Lang, P. Grütter, C.F. Quate, S.W.J. Kuan, R.F.W. Pease, *J. Appl. Phys.*, **1988**, 64 (3), 1178-1184.
- [38] M.M. Dovek, T.R. Albrecht, S.W.J. Kuan, C.A. Lang, R. Emch, P. Grütter, C.W. Frank, R.F.W. Pease, C.F. Quate, *J. Microsc.*, **1988**, 152 (1), 229-236.
- [39] J.S. Hubacek, R.T. Brockenbrough, G. Gammie, S.L. Skala, J.W. Lyding, J.L. Latten, J.R. Shapley, *J. Microsc.*, **1988**, 152 (1), 221-227.
- [40] B. Michel, G. Travaglini, H. Rohrer, C. Joachim, M. Amrein, *Z. Phys. B : Condens. Matter*, **1989**, 76 (1), 99-105.
- [41] H. Fuchs, *Phys. Scr.*, **1988**, 38 (2), 264-268.
- [42] J.K. Spong, H.A. Mizes, L.J. Lacombe Jr., M.M. Dovek, J.E.E. Frommer, J.S. Foster, *Nature*, **1989**, 338 (6211), 137-139.
- [43] J.W. Lyding, J.S. Hubacek, G. Gammie, S. Skala, R. Brockenbrough, J.R. Shapley, M.P. Keyes, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 363-367.
- [44] C.Z. Hu, L. Feng, J.D. Andrade, *Carbon*, **1988**, 26 (4), 543-545.
- [45] V. Elings, F. Wudl, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6 (2), 412-414.
- [46] B. Marchon, M. Salmeron, W. Siekhaus, *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, **1989**, 39 (17), 12907-12910.
- [47] W.P. Hoffman, V.B. Elings, J.A. Gurley, *Carbon*, **1988**, 26 (5), 754-757.
- [48] S.N. Magonov, H.J. Cantow, J.B. Donnet, *Polym. Bull.*, **1990**, 23, 555-562.