Objectifs



Cet atelier thématique a pour objectif d'introduire pédagogiquement les points fondamentaux de la technique dite "d'AFM non-contact" (NC-AFM : *Non-Contact Atomic force Microscopy*). Un aspect important de cet atelier sera d'apporter des éléments de jugement aux personnes désireuses de débuter une activité scientifique en NC-AFM en présentant les points clefs de la technique et en discutant ses avantages par rapport aux modes plus répandus de «contact AFM» ou de «Tapping AFM». Les points délicats seront également détaillés, de façon à permettre d'éviter certains «écueils». L'atelier sera découpé en deux demi-journées organisées autour des points:

- -Motivations du NC-AFM et introduction historique
- -Principe de fonctionnement
- -Eléments théoriques: interaction pointe-surface...
- -Technique expérimentale: résolution, régulateurs, obtention d'une image...
- -Extensions de la technique: tuning fork, microscopie de sonde Kelvin -Applications:
- Imagerie de surfaces propres (résolution atomique)
- NC-AFM en nanotechnologie: molécules sur surfaces...
- -"Témoignages" d'utilisateurs ayant récemment développé une activité en NC-AFM

Les organisateurs prévoient la distribution d'un fascicule de synthèse qui contiendra les publications ainsi que les coordonnées des personnes les plus engagées dans le domaine. D'autres informations pratiques (liste de revendeurs...) seront incluses. Les présentations des intervenants seront également disponibles au format électronique.

Programme de l'atelier nc-AFM

Jeudi 20 Mars

- 1. Introduction Clemens Barth
 - Introduction
 - Programme
 - Présentation et organisation de l'atelier
 - Présentation historique du NC-AFM et principe
 - Émergence du NC-AFM et principe.
 - En quoi cette technique apporte-t-elle des informations complémentaires aux autres techniques de champ proche (STM, autres modes d'AFM) ?
 Contexte international et national
 - Vue d'ensemble : Exemples de ce qui peut être fait en NC-AFM
 - Imagerie des surfaces planes et propres, résolution atomique (métaux, semiconducteurs, isolants)
 - Spectroscopie de force (à basse température)
 - o Imagerie de nano-objets : molécules, nano-agrégats métalliques
 - Sonde de Kelvin (métaux, semi-conducteurs, isolants)

2. Partie I : Approche théorique et instrumentale - Sébastien Gauthier

- Introduction
- But de l'exposé
- Les forces en AFM
 - Forces chimiques, de Van der Waals, électrostatiques, magnétiques :
 Ordre de grandeur, portée
- Comment mesure t-on une force ?
 - Dynamomètre (AFM statique)
 - Constante de raideur, mécanisme jump-into-contact
 - o AFM dynamique
 - Oscillateur harmonique (décalage en fréquence : Δf), bruit thermique
 - Tapping-AFM versus Noncontact-AFM
- Le NC-AFM étape par étape
 - Construction de l'oscillateur (importance du réglage de la phase)
 - Contrôle de distance
- Introduction de l'interaction : $\Delta f \leftrightarrow F$
 - Expression du décalage en fréquence $\Delta f/f_0$ en fonction de la force F
 - Problème inverse (Force réduite γ (Giessibl, extraction de la force à partir du Δf)
- Quels sont les paramètres optimaux ?
 - Bruit thermique, influence du facteur Q
 - Bruit de mesure pour différents détecteurs : "beam deflection", interférométrie, piezoresitif
 - Rôle de l'amplitude
- Quelques exemples :
 - Si(111)-7x7
 - CaF₂(111)
 - o KBr(001)
- Conclusion

Vendredi 21 mars

- 3. Partie II: Application et extensions Laurent Nony
 - Résume des éléments importants de la technique NC-AFM présentés auparavant
 Principe du NC-AFM
 Points forts de la technique
 - L'imagerie de molécules organiques sur des substrats isolants
 - Intérêt de tels systèmes dans la recherche
 - Exemples de résultats : PTCDA et SubPc sur KBr(001) et KCl(001)
 - Propriétés de ces systèmes
 - Difficultés de l'imagerie
 - Perspectives
 - La sonde Kelvin : extension de la technique NC-AFM
 - o Principe
 - Modulation de fréquence versus modulation d'amplitude
 - Exemples : systèmes métalliques et isolants, molécules et *cluster* Ambiguïté de l'information
 - Conclusion

4. Partie III: tuning fork AFM - Laurent Pham Van

- Introduction TF-AFM
 - Intérêt du tuning fork AFM
- Principe du microscope
 - Setup d'un tunink fork AFM et mode(s) de fonctionnement
 Résolution, bruit
 - La pointe
- Applications
 - o UHV : Résolution sub-atomique sur Si(111) 7x7
 - o Imagerie à l'air et dans le liquide
- Conclusion

5. Résume de l'atelier - Clemens Barth

- Les points fondamentaux
- Perspectives:
- Quels résultats récents ?
- Quelles perspectives ?
- Commentaires de clôture



(INaM Im2np



FORUM MICROSCOPIES A SONDE LOCALE

La Londe les Maures, 17-21 mars 2008



Quelques mots d'accueil

Chères et chers collègues,

Le Comité local d'organisation est extrêmement fier et heureux de vous accueillir pour cette onzième édition du Forum à La Londe Les Maures, entre mer et collines de la côte varoise.

Créé en 1998, le Forum des microscopies à sonde locale, dit le Forum, réunit chaque année des scientifiques de toutes disciplines. Physiciens, chimistes, biologistes s'y rencontrent et viennent confronter idées et expériences sur la base d'un socle commun : les techniques de champ proche, microscopies à effet tunnel, microscopie à force atomique, optique en champ proche, etc...

Commencé dans le Nord (Sangatte, 1998), le Forum a connu le plateau du Vercors (Autrans,1999), l'Ile de France (Marly le Roy,2000), la campagne Aixoise (La Baume les Aix, 2001), les Ardennes Belges (Spa,2002), le Midi (La Grande Motte, 2003), Les Pyrénées (Bonascre, 2004), la côte Basque (Anglet ,2005), de nouveau Autrans (2006), avant de découvrir la Champagne (Forêt d'Orient, 2007). Il revient pour la deuxième fois en Provence, cette année à La Londe, au pied du vieux massif des Maures et face aux îles d'Hyères.

Le formidable essor des microscopies de champ proche, au début des années 90, s'est accompagné d'un réel besoin de communication au sein de cette jeune communauté de nouveaux « microscopistes » confrontée à des techniques, des concepts même, en évolution très rapide. Ce besoin fort d'échange d'expériences et de pratiques, cette soif légitime d'apprentissages partagés ne se sont jamais démentis depuis, bien au contraire.

Après quelques premières tentatives de (re)groupement peu satisfaisantes, le Forum, impulsé par une quinzaine de chercheurs, s'est trouvé. Devant un paysage scientifique nouveau il s'agissait de trouver (d'inventer) la formule qui permettrait de faire se côtoyer des scientifiques d'horizons divers, favorisant au maximum échanges et contacts. Réunissant chaque année entre 100 et 150 participants -dont un tiers de doctorants- le Forum, transversal et multidisciplinaire de naissance, est devenu une réunion marquante, rythmant annuellement la vie de la communauté des microscopies de champ proche.

Ce succès doit beaucoup aux trois conditions, simples, non écrites (le Forum n'est pas une entité « statutaire ») émises dès le départ.

La première condition concerne le lieu : un cadre unique où l'on puisse vivre, écouter des exposés, visiter des stands d'exposants, et échanger tout au long de la durée de la manifestation. Les structures de type VVF s'y prêtent parfaitement et furent très visités.

La deuxième condition est que nous n'aurions pas d'exposés invités. Cela s'est avéré un facteur de première importance. En particulier pour la formation des jeunes doctorants. Placés en situation de totale égalité avec des chercheurs confirmés, ils présentent leurs travaux devant un auditoire inconnu, issu d'horizons très variés et, par là même, curieux de tout. C'est extrêmement motivant. Quelques centaines de doctorants ont ainsi fait leurs premières armes dans ce creuset en profitant de la liberté de ton de tous. C'est là une grande réussite du Forum.

La troisième condition fut de choisir de communiquer en langue française. Sans défendre à tout crin la francophonie, le Français nous a tout de même paru plus adapté pour assurer les échanges les plus fructueux. Ceci nous semblait nécessaire concernant une technique et un domaine en émergence, évidemment inondé de communications anglosaxones. Suivant l'enseignement de Dominique Wolton, il ne nous parait pas évident que «parler la langue du maître soit forcément une preuve de modernité, une forme d'intelligence ou d'adaptation au monde contemporain» mais que, au contraire, la communication s'en trouve affadie, les risques d'incompréhension et de contresens agrandis par la «pauvreté sémiologique des échanges dans les sabirs anglophones»..

Cette année encore tous les critères sont réunis pour que le Forum soit de nouveau un succès. Tout au long de ces quatre journées, doctorants, chercheurs confirmés et exposants de matériels scientifiques se côtoieront et auront, nous n'en doutons pas, de nombreux et fructueux échanges.

Le Comité local d'organisation a souhaité compléter les Journées Forum proprement dites par deux ateliers thématiques, l'un sur la « **Microscopie AFM en mode non contact** », l'autre sur «**Pédagogies et microscopies à sonde locale**». Plus de cinquante d'entre vous prolongeront ainsi leur séjour pour y participer. Le nombre d'inscrits a dépassé nos espérances. Au-delà nous espérons que cette formule vous donnera toute satisfaction et suscitera encore d'autres modes d'échanges et de formation.

Enfin, nous voulons remercier tout particulièrement la MRCT (Mission Ressources et Compétences Technologiques) du CNRS. C'est elle qui, constatant l'action effective de formation du Forum depuis des années, nous a contacté. Grâce à une subvention du BNF (Bureau National de Formation), la MRCT supportera cette année les frais d'inscription des agents CNRS pour les journées Forum et l'Atelier Microscopie AFM. La labellisation sous-jacente d'un réseau technologique de la MRCT dont le Forum serait l'une des manifestations sera l'objet de discussions au cours de ces journées.

Beaucoup de travail en perspective donc. Nous vous souhaitons un excellent séjour à La Londe les Maures.

Soyez actifs et ré-actifs, créatifs mais aussi ré-créatifs.

Pour le Comité Local d'Organisation

Louis Porte et Philippe Dumas,

Conseil scientifique du forum

Comité local d'organisation

Jean-Pierre AIME, Bordeaux	Samuel GRESILLON, Paris
Renaud BACHELOT, Troyes	Serge HUANT, Grenoble
François BERTIN, Grenoble	Roberto LAZZARRONI, Mol
Xavier BOUJU, Toulouse	Eric LE CAM, Villejuif
Jean-Pierre BUCHER, Strasbourg	Philippe LECLERE, Mons
Alain BRISSON, Bordeaux	Pierre MALLET, Grenoble
Jean-Luc BUBENDORFF, Mulhouse	Pierre Emmanuel MILHIET,
Matteo CICCOTTI, Montpellier	Bernard NYSTEN, Louvain
Ghislaine COULON, Lille	Agnès PIEDNOIR, Lyon
Bernard CRETIN, Besançon	Louis PORTE, Marseille
Philippe DUMAS, Marseille	Michel RAMONDA, Montpel
Christian FRETIGNY, Paris	

le Mons ns ble **IIET**, Montpellier /ain la Neuve 0 ntpellier

Mathieu ABEL, IM2NP, Université Paul Cézanne

Thierry ANGOT PIIM, Université de Provence

Clemens BARTH, CINAM, CNRS

Ariane BLIEK, IM2NP, Université Paul Cézanne

Nadine CANDONI, CINAM, Université de la Méditerranée

Daniel CATALIN, IM2NP, CNRS

Philippe DUMAS, CINAM, Université de la Méditerranée

Hubert Klein CINAM, Université de Provence

Cathy PAITEL-HALDENWANG, IM2NP, CNRS

Louis PORTE, IM2NP, Université Paul Cézanne

Alain RANGUIS, CINAM, CNRS

Evelyne SANTACROCE, IM2NP, CNRS

Jean-Claude VALMALETTE, IM2NP, Université Sud Toulon-Var

Claude VIGUIER, consultant



SESSION IIe du levant

Lundi 17 – 14h40



14h40-	Ouverture
15h00-	Nouvelles applications des microscopies AFM en électronique organique et supramoléculaire
15h25-	Effet du dopage sur un semiconducteur polymère : morphologie microscopique et caractérisation électrique
15h50-	Rôle des chaînes alkyles et leur chiralité dans la formation d'auto-assemblages 2D de polymères supramoléculaires

Nouvelles applications des microscopies AFM en électronique organique et supramoléculaire

B. Grévin ¹, R. Demadrille ¹, Y. Luo ¹, P. Rannou ¹ M. Linares ², R. Lazzaroni ², Ph. Leclère ²,

¹UMR5819-SPrAM (CEA-CNRS-UJF) CEA-Grenoble INAC/SPrAM/LEMOH 17, rue des Martyrs 38054, Grenoble Cedex 9

²Service de Chimie des Matériaux Nouveaux, Université de Mons-Hainaut, Place du Parc, 20 B-7000 Mons

Résumé :

La microscopie AFM est devenue un outil incontournable en électronique organique et supramoléculaire. Cette dernière décennie, les modes intermittents aux conditions ambiantes ont été massivement appliqués aux études de la nanostructure d'une multitude d'oligomères et de polymères semi-conducteurs en couches minces. La microscopie SKPM (pour «scanning Keivin probe microscopy») a également été utilisée avec succès pour les études du transport local dans les transistors à effet de champ organiques (OFETs) à base de couches minces déposées par voie solution ou par évaporation sous vide. Dans cette communication, nous présentons deux approches originales récemment développées dans notre laboratoire pour les études de semi-conducteurs organiques modèles pour les OFETs: i) les études du transport local par SKPM dans des transistors à base de monocristaux ultra-minces ii) l'application des modes non-contact sous ultra-vide aux études d'auto-assemblages supramoléculaires.

Les microscopies de proximité sont maintenant des outils incontournables dans le domaine de l'électronique organique et moléculaire. Une connaissance approfondie des conformations, des phénomènes d'auto-organisation et des états électroniques moléculaires sur des surfaces de référence, est en effet indispensable au développement de nouveaux dispositifs, comme les transistors à effet de champ organiques (OFETs pour «Organic Field Effect Transistors»). Alors que l'électronique moléculaire est focalisée sur l'étude de molécules uniques, l'électronique organique et supramoléculaire vise à utiliser les propriétés collectives d'assemblées de molécules ou macromolécules, généralement sous forme de couches minces déposées par voie solution, par des techniques d'évaporation sous vide, ou encore sous forme de monocristaux moléculaires.

Un point clé de l'électronique organique consiste à réduire au maximum, voire à éradiquer les effets de désordre afin d'obtenir les meilleures propriétés de transport électronique, ce qui est parfaitement illustré par la situation des transistors à effet de champ organiques (OFETs). Cette dernière décennie, les efforts concertés des chimistes et des physiciens ont permis de développer plusieurs voies permettant de limiter le désordre dans les semi-conducteurs organiques, et en retour d'améliorer (très sensiblement) la mobilité des porteurs de charges sous effet de champ électrique. Dans le cas des films minces d'oligomères et de polymères pi-conjugués déposés par voie solution [1], la synthèse et la mise en œuvre d'architectures moléculaires et macromoléculaires contrôlées (oligomères et polymères régio-réguliers), ainsi que l'étude des phénomènes d'auto-assemblage en fibres ou bâtonnets «empilés sur la tranche» sur les surfaces [1], a permis d'obtenir des mobilités sous effet de champ qui dépassent maintenant les 1 cm².V⁻¹.s⁻¹ (dans de tels assemblages le transport). Par ailleurs, le développement des transistors à base de monocristaux organiques [2] (SCOFETs pour «Single Crystal OFETs»), a permis de dépasser les 10 cm².V⁻¹.s⁻¹.

Cette dernière décennie, la microscopie AFM a joué un rôle déterminant dans ce domaine. La microstructure d'une multitude d'oligomères et polymères pi-conjugués déposés en couches minces sur des surfaces de référence (comme l'oxyde de silicium qui est fréquemment utilisé comme diélectrique de grille dans les OFETs) a ainsi été étudiée par AFM [3] aux conditions ambiantes (en mode intermittent). De plus, les modes potentiométriques de l'AFM ont été utilisés avec succès pour des études du transport électronique local dans des dispositifs organiques et notamment des OFETs à base de couches minces d'oligomères [4] et polymères [5] (pour une revue voir [6]).

Dans cette communication, nous présenterons deux approches originales reposant sur des techniques de microscopie AFM, récemment développées dans notre laboratoire pour les études de semi-conducteurs organiques modèles pour les OFETs.

La première approche (Fig.1) consiste à appliquer la technique de microscopie à sonde de Kelvin (SKPM), pour étudier le transport électronique local à l'interface diélectrique/organique dans des SCOFETs [7]. Avant nos travaux, seuls les OFETs à base de couches minces organiques polycristallines ou semicristallines avaient pu être étudiés par cette technique [4,5]. La synthèse et la mise en œuvre récente de monocristaux ultra-minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur en SCOFETs [8], nous a permis d'appliquer les modes SKPM aux études du transport local dans des monocristaux organiques. Ceci donne un accès direct aux résistances de contact dans les SCOFETs. De plus, nous montrerons qu'il est alors possible de sonder l'existence d'hétérogénéités à l'interface entre le diélectrique de grille et le monocristal organique.

La seconde approche (Fig. 2) est basée sur l'application des techniques d'AFM non contact (NC-AFM) en modulation de fréquence [9], aux études des conformations locales de molécules pi-conjuguées autoassemblées «sur la tranche». En effet, la résolution de l'AFM en mode intermittent aux conditions ambiantes ne permet pas, en général, de résoudre la nature exacte des conformations moléculaires de tels autoassemblages aux échelles ultimes. Des études d'imagerie NC-AFM et de spectroscopie (images de dissipation et images en spectroscopie de force 2D), réalisées sur des films ultra-minces d'oligomères pi-conjugués autoassemblés sur des surfaces de référence, sont présentées. La nature des différentes organisations possibles est discutée, au regard des images topographiques et spectroscopiques, avec le soutien de modélisations en mécanique et dynamique moléculaire.

Les apports de ces nouvelles approches et leurs développements ultérieurs sont discutés dans le contexte du développement de l'électronique organique et supramoléculaire.



Figure 2: Image NC-AFM (300K, UHV) d'un film d'oligomères pi-conjugués autoassemblés sur la tranche en «fils moléculaires» sur substrat HOPG.



Figure 1: Image en microscopie optique polarisée (à gauche) d'un SCOFET à base d'un monocristal de rubrène, et images AFM-SKPM (à droite) du potentiel local V_{loc} et de son gradient ($65 \times 65 \mu m^2$) dans le régime de saturation. Pour plus de détails, voir [7].

Bibliographie

1. Saleo, A : "Charge transport in polymeric transistors". Materials Today 10, 38-45, 2007.

2. Reese, C. Bao, Z.: " Organic single-crystal field-effect transistors. *Materials Today 10*, 20-27, 2007.

3. Leclère, Ph., Surin, M., Brocorens, P., Cavallini, M., Biscarini, F. Lazzaroni, R.: "Supramolecular assembly of conjugated polymers: From molecular engineering to solid state properties" *Materials Science and Engineering*. R55, 1-56, 2006.

 Puntambekar, K.P., Pesavento, P.V., Frisbie, C.D.: "Surface potential profiling and contact resistance measurements on operating pentacene thin-film transistors by Kelvin probe force microscopy Brain designing". Appl. Phys. Lett. 83, 5539-5541 2003.
 Bürgi, L., Sirringhaus, H., Friend, R.H.: "Noncontact potentiometry of polymer field-effect transistors". Appl. Phys. Lett. 80, 2913-2915, 2002

6. Palermo, V., Palma, M., Samori, P.: "Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy" Adv. Mater. 18, 145-164, 2006.

6. Luo, Y., Gustavo, F. Henry, J.H., Mathevet, F., Lefloch, F., Sanquer, M., Rannou, P., Grévin, B.: "Probing Local Electronic Transport at the Organic Single-Crystal/Dielectric Interface" Adv. Mater. 19, 2267-2273, 2007.

Briseno, A. L. *et al.*, : "High-performance organic single-crystal transistors on flexible substrates" *Adv. Mater.* 18, 2320-2324 2006.
 Giessibl, F.J.: "Advances in atomic force microscopy" Rev. Mod. Phys. 75, 949-983, 2003.

Effet du dopage sur un semiconducteur polymère : morphologie microscopique et caractérisation électrique

Simon Desbief¹, Gwennaelle Derue¹, Philippe Leclère¹, Stéphane Lenfant², Dominique Vuillaume², Roberto Lazzaroni¹

1-Université de Mons-Hainaut, Service de Chimie des Matériaux Nouveaux, *20 Place du Parc, B-7000, Mons (Belgique).*

2-Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, UMR CNRS 8520, *Avenue Poincaré, BP 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq cedex (France).*

Dans ce travail, nous nous sommes intéressé aux fibrilles formées par l'assemblage supramoléculaire de chaines polymères conjuguées, et plus particulièrement aux conditions de dépôt permettant d'en obtenir une monocouche homogène. Nous avons étudié le dopage de ces fibrilles par un agent oxydant et nous avons suivi l'évolution des propriétés électriques au cours du dopage.

Les polymères conjugués sont des matériaux très étudiés en raison de leur caractère semiconducteur[1-5] et de leurs propriétés de luminescence[6-7]. Sous certaines conditions, certains de ces polymères (notamment les poly-3-hexylthiophènes – P3HT, voir *figure 1*) s'auto-organisent en « fibrilles »[8], nanostructures unidimensionnelles formées par des interactions π - π entre des chaînes polymères empilées de façon très régulière. Ces fibrilles ont typiquement des largeurs proches de la longueur des molécules, soit une vingtaine de nanomètres, et peuvent mesurer de 100 nm à plusieurs micromètres de long. Cette organisation, qui est en principe très favorable au transport de charge, fait de ces polymères de bons candidats pour la fabrication de nanofils conducteurs moléculaires.



Figure 1 (gauche) : Structure des poly-3-hexylthiophènes (P3HT).

Figure 2 (droite) : Images AFM de fibrilles de P3HT déposées par drop-casting d'une solution à 0,25mg/mL dans l'ortho-xylene, sur silicium. Image A : 10μ mx 10μ m. Image B : zoom 1μ mx 1μ m (délimité par les pointillés). Image C : profil de hauteur le long de la ligne rouge de l'image B.

Les polymères conjugués semiconducteurs peuvent être dopés par exposition à un agent oxydant en phase liquide. Ce dopage augmente très fortement la densité de porteurs de charge ; il s'accompagne également de l'apparition de nouveaux états électroniques, qui modifient profondément les propriétés optiques du polymère. Nous avons appliqué cette technique pour doper in situ les nanostructures fibrillaires de P3HT, en utilisant NOPF₆ comme agent oxydant. Des mesures spectroscopiques ont permis de démontrer l'efficacité du dopage. Les données AFM indiquent que les structures fibrillaires sont préservées lors du dopage (malgré le contact avec la phase liquide et l'insertion de contre-

ions PF_6^- entre les chaînes). La mesure de la largeur des fibrilles après dopage avec $NOPF_6^-$ montre une augmentation significative (environ 4nm, voir figure 3, qui est très probablement liée à l'insertion des contre-ions dans le réseau polymère. Des courbes I(V) ont été réalisées afin de confirmer la formation de fibrilles conductrices. Le dopage améliore de 3 ordres de grandeur la valeur de conductivité des fibrilles dans le cas d'une monocouche, ce qui constitue une indication claire du caractère conducteur de ces nanostructures. Dans le cas d'un film épais (1µm), l'amélioration de la conductivité atteint même 6 ordres de grandeur, comme le montre la *figure 4*.



*F*igure 3 (gauche): Distribution des largeurs des fibrilles, mesurées à partir d'images AFM, avant (bleu) et après (noir) dopage.

Figure 4 (droite): Propriétés électriques des dépôts fibrillaires selon le dopage. Ces valeurs sont extraites de courbes donnant l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée, obtenues a l'aide d'un prober 4 pointes, réalisées en déposant les fibrilles en couche épaisse sur des transistors de longueurs et largeurs de canal différentes.

Nous avons maintenant entrepris l'étude de l'effet de la température et de la concentration de dopants sur les propriétés électriques de ces nanostructures polymères.

[1] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, Science 1998, 280, 1741.

[2] Z. Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, Appl. Phys. Lett. 1996, 69, 4108.

[3] W. Fix, A. Ullman, J. Ficker, W. Clemens, Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 1735.

[4] J.F. Chang, S. Baoquan, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, T.I. Sölling, M., Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4772.

[5] D. Natelson, B.H. Hamadani, Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 443.

[6] A. Heeger, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2591-2611.

[7] R. Friend, R. Gymer, A. Holmes, J. Burroughes, R. Marks, C. Taliani, D. Bradley, D. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Logdlund, W. Salaneck, Nature **1999**, 397, 121-128.

Rôle des chaînes alkyles et leur chiralité dans la formation d'auto-assemblages 2D de polymères supramoléculaires

F. Vonau, D. Aubel, M. Habar, L. Simon,

Laboratoire Physique et Spectroscopie Electronique CNRS-UMR 7014 4, rue des frères Lumières, 68093 Mulhouse, France

G. Reiter,

Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces CNRS-UPR 9069

15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France

B. Isare, L. Bouteiller

Laboratoire de Chimie des Polymères CNRS-UMR 7610

15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France

M. Linares, V. Geskin, R. Lazzaroni

Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux, Université de Mons-Hainaut

20, Place du Parc, B-7000 Mons, Belgique

Résumé :

L'auto-organisation à différentes échelles de polymères supramoléculaires nécessite une compréhension de la hiérarchie des interactions à l'échelle de la molécule. Dans cet optique, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'influence de modifications mineures de la structure de molécules fonctionnelles à base de bis-urée déposées sous ultravide sur des surfaces d'Au(111). Par une étude comparée expérimentale et théorique, nous discutons du rôle possible de la chiralité des chaînes alkyles qui présentent une interaction spécifique (zip) dans la formation de structures à grande échelle.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la croissance, la stabilité et l'évolution de structures auto-organisées dont la brique de base est une molécule à fort pouvoir d'association, comportant deux fonctions urées liées à un noyau aromatique (famille de bis-urées). Expérimentalement, nous avons évaporé sous ultra-vide des molécules d'EHUT (Ethyl-Hexyl-Urea-Toluene) sur des surfaces d'Au(111). La microscopie à effet Tunnel révèle que celles-ci forment après traitement thermique un assemblage parfaitement ordonné sur plusieurs centaines de nanomètres. Ces assemblages sont constitués de sous-structures formées par des lignes doubles d'EHUT (zip) en interaction à la fois par les liaisons H, mais également par les extrémités des chaînes alkyles **[1]**. Les structures observées montrent une grande flexibilité et une adaptabilité à la topographie environnante (traversée de marches monoatomiques, insertion-éjection de molécules dans la structure). Nous mettons également en évidence la réversibilité des liaisons dans les polymères supramoléculaires **[2]**.

Ces molécules ont été conçues pour former des assemblages basés sur les liaisons hydrogènes entre groupes urées. Cependant, les interactions intermoléculaires entre les chaînes alkyles, qui n'existent pas en solution (3D), semblent également avoir une importance cruciale, égale à celles des liaisons H dans la phase d'organisation de structures à grande échelle. Nous discuterons de l'influence de petites modifications de structures des chaînes alkyles sur l'assemblage à diverses échelles en comparant des

monocouches de molécules sensiblement modifiées (Hexyl Urea Toluene, Ter Octyl Urea Toluene).

Ces études expérimentales sont mises en relation avec des simulations de modélisation moléculaire, montrant l'orientation des liaisons hydrogène de part et d'autre du noyau central dans les chaînes supramoléculaires et la conformation des molécules sur la surface d'Au(111).

Par ailleurs, et de façon inattendue, les études théoriques ont révélé le rôle possible de la chiralité des chaînes alkyles dans la formation du zip. L'EHUT comporte 4 énantiomères : le dépôt de molécules à partir d'une solution énantiomériquement déséquilibrée permet de mettre en évidence l'importance de la chiralité des carbones asymétriques dans la formation de structures étendues et ordonnées. La formation du zip semble donc liée à un processus de reconnaissance chirale entre les chaînes alkyles de molécules voisines.





A gauche : Image STM (20x20nm) d'EHUT déposé sur Au(111) : Les molécules s'assemblent en polymères supramoléculaires par formation de liaisons hydrogènes multiples.

A droite : Modélisation moléculaire par la méthode Tinker de l'assemblage d'EHUT sur Au(111) dans une configuration CIS-CIS.

1. F. Vonau, D. Suhr, D. Aubel, L. Bouteiller, G. Reiter and L. Simon : Evolution of multilevel order in supramolecular assemblies

Phys. Rev. Lett., 94(2005) 066103.

2. F. Vonau, D. Aubel, L. Bouteiller, G. Reiter and L. Simon : Cooperative rearrangements leading to long range order in monolayers of supramolecular polymers

Phys. Rev. Lett., 99(2007) 086103.

Session lle de Port-Cros

Lundi 17 - 16h45



- 16h45- Etudes des défauts de la surface de CeO2(111) à l'aide d'un microscope à force atomique en mode non-contact
- 17h10- La réactivité chimique comme moteur de la formation de nano structures à la surface de métaux: étude par STM.
- 17h35- Préparation de réseaux réguliers de nanoparticules métalliques et bimétalliques

Etudes des défauts de la surface de $CeO_2(111)$ à l'aide d'un microscope à force atomique en mode non-contact

M. Cranney, S. Torbrügge, M. Reichling

Equipe NanoScience, Université d'Osnabrück Fachbereich Physik, Barbarastraße 7, 49076 Osnabrück, Allemagne

Résumé :

La surface de CeO₂(111) est particulièrement étudiée pour son rôle actif lors de réactions catalytiques. Sa capacité de stockage et de libération d'oxygène selon les besoins des réactions semble provenir des lacunes d'atomes d'oxygène présentes à la surface du cristal. L'étude de la structure atomique de cette surface est donc particulièrement importante pour comprendre ses propriétés catalytiques. Nous avons pour cela utilisé un microscope à force atomique fonctionnant en mode non-contact, sous ultra-vide et à température ambiante. Cela nous a permis d'étudier la structure atomique des marches ainsi que les défauts de la surface, étendus et ponctuels, et principalement les lacunes d'oxygène.

Les pots d'échappement catalytiques utilisent à l'heure actuelle des surfaces de dioxyde de cérium CeO₂ sur lesquelles sont déposées des métaux nobles (par exemple du platine). En effet, la surface de CeO₂ joue un rôle actif lors des réactions de catalyse (oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbones imbrûlés, réduction des oxydes d'azote toxiques et polluants), du fait de sa capacité à contrôler la pression partielle d'oxygène aux sites de réactions. Il semble que la création et l'annihilation de lacunes d'atomes d'oxygène à la surface du cristal lui permettent de stocker et de libérer de l'oxygène localement selon les besoins des réactions [1,2].

Il convient donc d'étudier la structure atomique de la surface de CeO₂ (la face (111) étant la plus stable **[3,4]**), afin de comprendre ses propriétés liées à la présence de lacunes d'atomes d'oxygène. De plus, cela sera important pour identifier lors de futures expériences les sites d'adsorption des atomes de métal, ainsi que leurs interactions avec les différents défauts de la surface, et principalement avec les lacunes d'oxygène.

Or, le cristal de $CeO_2(111)$ étant un isolant à température ambiante (bande interdite de 6 eV), la technique d'analyse structurelle la plus adéquate à cette température se révèle être la microscopie à force atomique. Nous avons donc utilisé un microscope à force atomique, opérant en mode dynamique (ou mode non-contact, nc-AFM) sous ultra-vide à température ambiante. Cet AFM est un microscope commercial qui a été modifié afin d'améliorer le rapport signal/bruit, ce qui a permis d'identifier beaucoup plus finement les différents défauts ponctuels de la surface [5].

La surface de CeO₂(111) se présente sous la forme de terrasses planes au niveau atomique, avec des alvéoles ou des îlots de forme hexagonale (cf. figure 1 a) **[6]**. Nous avons donc pu étudier en détail la structure atomique des marches de la surface, ses défauts étendus de type dislocation vis (voir figure 1 a), ainsi que ses défauts ponctuels (cf. figures 1 b et c). Ceux-ci sont de plusieurs types : il y a par exemple les différentes lacunes d'atomes d'oxygène (en surface et en sub-surface, voir les figures 1 b et c **[7]**) ainsi que les adsorbats (hydrogène et eau, principalement). L'interprétation des images AFM de ces défauts ponctuels est ardue (un grand nombre de défauts différents, avec de nombreuses origines possibles) mais nous pouvons les comparer avec des images STM **[8]** ainsi qu'avec des simulations théoriques **[4]**.



Figure 1: (a), (b) et (c) sont les images topographiques de la surface de CeO₂(111) réalisées à l'aide d'un AFM fonctionnant en mode non-contact sous ultra-vide à température ambiante. (a) est l'image topographique de la surface de CeO₂(111), 82 nm x 82 nm, fréquence de résonnance de la pointe AFM f₀= 264 kHz, déviation en fréquence SP= -0.97 Hz. Les positions de certaines dislocations vis sont indiquées par des fléches. L'image (b) montre une lacune d'oxygène en surface de la surface de CeO₂(111), 4, 5 nm x 1,3 nm, f₀= 264 kHz, SP= -33 Hz. La relaxation structurelle des atomes d'oxygène proches de la lacune est bien visible. Le triangle sur l'image (c) indique la position d'une lacune d'oxygène en sub-surface. La flèche est pointée vers un adatome, probablement de l'hydrogène (4,9 nm x 4,1 nm, f₀= 264 kHz, SP= -33,5 Hz).

Bibliographie

1. Bunluesin, T., Gorte, R. J. & Graham, G. W. : "Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh : implications for oxygen-storage properties". *Appl. Catal. B* 15, 107, 1998.

2. Fu, Q., Saltsburg, H. & Flytzani-Stephanopoulos, M. : "Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts". *Science 301*, 935, 2003.

3. Yang, Z., Woo, T. K., Baudin, M. & Hermansson, K. : "Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO2 surfaces: a first-principles study". *J. Chem. Phys.* 120, 7741, 2004.

4. Fabris, S., Vicario, G., Balducci, G., de Gironcoli, S. & Baroni, S. : "Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces". *J. Phys. Chem. B* 109, 22860, 2005.

5. Torbrügge, S., Lübbe, J., Cranney, M., Tröger, L. & Reichling, M. : "Low noise optical beam deflection setup leading to enhanced resolution in dynamic scanning force microscopy". *soumis à Rev. Sci. Instr.*

6. Gritschneder, S. & Reichling, M. : "Structural elements of CeO₂(111) surfaces". *Nanotechology* 18, 044024, 2007.

7. Torbrügge, S., Reichling, M., Ishiyama, A., Morita, S. & Custance, O. : "Evidence of subsurface oxygen vacancy ordering on reduced CeO₂(111)". *Phys. Rev. Lett.* 99, 056101, 2007.

8. Esch, F., Fabris, S., Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., Comelli, G. & Rosei, R. : "Electron localization determines defect formation on ceria substrates". *Science* 309, 752, 2005.

La réactivité chimique comme moteur de la formation de nano structures à la surface de métaux: étude par STM.

L. Guillemot, K. Bobrov

Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires bâtiment 351, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex

Résumé :

Nous soulignons l'apport d'une étude par STM, d'un système réactif $H_2O+O/Ag(110)$ connu pour former des couches régulières d'hydroxyle. Nous montrons comment la dynamique de réaction s'avère plus complexe que dans les descriptions existantes, à travers la découverte d'un processus de formation de nano structures, distribuées sur les terrasses et de forme quasi rectangulaire, qui sont identifiées comme étant des îlots d'argent, de hauteur mono-atomique, produites par l'agrégation d'atomes d'argent libérés lors de la réaction entre H_2O et les atomes d'oxygène. Ce système fournit un exemple remarquable d'un processus de nano structuration en surface, induit par une réaction chimique. Une étude comparative avec la surface Cu(110) sera abordée.

Un enjeu scientifique important dans le domaine des nano sciences est l'élaboration de structures nanométriques. Une des voies envisagées est de soumettre la surface de matériaux à des conditions particulières hors équilibre, comme par exemple à des flux de molécules réactives pouvant permettre d'accéder à des reconstructions avec des morphologies originales. Dans cette perspective, la caractérisation et la compréhension des surfaces et notamment de l'interface gaz -solide avec ses propriétés chimiques et physiques revêtent une importance particulière.

Plus spécifiquement, l'interaction de l'eau avec la surface des solides est un sujet traditionnel de la science des surfaces, en raison de son intérêt dans plusieurs domaines d'application comme la catalyse hétérogène, l'electro-chimie ou les sciences de l'environnement **[1, 2]**. En pratique dans bien des cas, l'eau interagit avec une surface en présence d'une (ou plusieurs) autres espèces. L'oxygène est l'un des co-adsorbat les plus fréquemment étudié car il présente l'intérêt d'être susceptible de former avec l'eau un système réactif produisant des surfaces couvertes de couches de molécules d'hydroxyle. Celles ci, par leur propriété oxydante plus "douce" que l'oxygène, se sont montrées d'efficaces catalyseurs pour l'oxydation sélective de certains hydrocarbures **[3]**.

Nous avons abordé cette problématique en prenant l'exemple du système $H_2O + O/Ag(110)$.

En premier lieu l'oxydation des surfaces ouvertes (110) de métaux nobles tels que Ag ou Cu, provoque une forte reconstruction caractérisée par la formation de rangées additionnelles mixtes M-O dans la direction [001] perpendiculaires aux rangées compactes du substrat. Ces rangées forment un gabarit nanométrique très intéressant à utiliser pour effectuer des mesures de réactivité avec d'autres molécules. D'autre part ce système a été largement étudié par un grand nombre de techniques "traditionnelles" de sciences des surfaces tels que LEED, He diffraction, UPS, HREEL **[4-8]**. Il est très clairement établi que H₂O réagit très efficacement avec l'oxygène en surface pour former une couche de molécules OH adsorbées suivant une structure bien particulière en rangées perpendiculaires aux rangées initiales M-O. Abordant notre étude par STM, sur l'exemple de réaction de H_2O avec la surface Ag(110)-O(4x1) nous avons montré que la dynamique de réaction est plus complexe que les descriptions en étaient précédemment faites. Nous avons en effet pu mettre en évidence la formation de nano structures de forme très régulière distribuées sur les terrasses. Elles sont identifiées comme étant des îlots d'argent, de hauteur mono-atomique, de forme quasi rectangulaire, produites par l'agrégation d'atomes d'argent libérés lors de la réaction entre H_2O et les atomes d'oxygène dans les rangées additionnelles **[9]**.

Nous montrerons le rôle clé joué par la température à laquelle le dosage en H_2O est effectué en mettant en évidence deux déroulements du processus réactif, complètement différents de part et d'autre d'une température seuil de 235K **[10]**.

Nous avons étendu cette étude au cas de la surface de Cu(110) pour en faire ressortir les similarités et les différences avec Ag(110). Nous montrerons comment l'aspect tout à fait



la

aui

Figure 1: Echelle de 40 x 40 nm². Après réaction de H_2O avec une surface Ag(110)-O à 200K, on met en évidence la formation de rangées de molécules OH(// [1-10]) et la formation de nanaostrucutres métalliques quasi-recangulaires

particulier de la super-structuration mono-dimensionnelle des rangées additionnelles O-Cu mène à une distribution plus régulière, en réseau, des nanostructures formées après réaction avec l'eau.

Bibliographie

- [1] M. A. Henderson. Surf. Sci. Rep.. 46 (2002) 1.
- [2] P. A. Thiel and T. E. Madey. Surf. Sci. Rep. 7 (1987) 211.
- [3] J. T. Ranney, J. L. Gland, and S. R. Bare. Surf. Sci.. 401 (1998) 1.
- [4] M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, E. Narducci, M. Salvietti, and S. Terreni. Surf. Sci. 322 (1995) 271.
- [5] M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, M. Salvietti, S. Terreni, and F. Valdenazzi. Surf. Sci. 287 (1993) 273.
- [6] M. Borbach, W. Stenzel, H. Conrad, and A. M. Bradshaw. Surf. Sci. 377-379 (1997) 796.
- [7] K. Bange, T. E. Madey, and J. K. Sass. Surf. Sci. 152-153(Part 1) (1985) 550.
- [8] M. A. Barteau and R. J. Madix. Surf. Sci. **140**(1) (1984) 108.
- [9] L. Guillemot and K. Bobrov. Surf. Sci. 601 (2007) 871.
- [10] K. Bobrov and L. Guillemot. Surf. Sci. 601 (2007) 3268.

Préparation de réseaux réguliers de nanoparticules métalliques et bimétalliques

M. Marsault, G. Sitja, C. R. Henry

Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille campus de Luminy case 913 13288 Marseille cedex 9

Résumé :

La fabrication de réseaux réguliers de nanoparticules métalliques et bimétalliques, en contrôlant indépendamment leur taille et leur composition chimique, est une étape clef pour étudier les mécanismes de la catalyse hétérogène. Ici, nous présentons une nouvelle méthode de préparation permettant de faire croître des particules métalliques et bimétalliques sur un film ultramince d'alumine nanostructuré.

Durant ces dernières années, l'intérêt pour les agrégats métalliques de taille nanométrique n'a cessé de croître et de susciter diverses études fondamentales et appliquées en particulier dans le domaine de la catalyse.

Les catalyseurs réels, utilisés par l'industrie, sont formés de fines particules métalliques de dimension nanométrique déposées sur des poudres d'oxydes. Comme ces catalyseurs sont très difficiles à caractériser, les études fondamentales se font sur des catalyseurs modèles supportés. Ils sont élaborés la plupart du temps par croissance sous ultravide de petites particules métalliques sur un monocristal d'oxyde.

Afin de comprendre les mécanismes de la catalyse hétérogène, il est important de réaliser ces catalyseurs par une démarche rationnelle visant à contrôler la taille et la distribution spatiale des agrégats métalliques supportés dans le but d'obtenir la plus grande homogénéité tant en ce qui concerne la taille, que sur l'environnement de chaque particule. De plus, il a été montré que l'ajout d'un second métal dans la composition des particules modifie fortement les propriétés catalytiques.

Récemment, nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation permettant de faire croître des particules bimétalliques en contrôlant indépendamment à la fois leur taille, leur composition chimique et leur distribution spatiale. Ces particules sont obtenues, sous ultravide, par condensation successive des deux métaux sur une couche ultra-mince (0.5 nm) d'alumine [1]. Cette couche, obtenue par oxydation à 1000K d'un monocristal de Ni₃Al(111), étant naturellement nanostructuré (Voir figure 1) [2], les agrégats se forment exclusivement sur le réseau hexagonal [3], de pas 4.1 nm, formé par cette nanostructure. L'étude et la confirmation de la nucléation et de la croissance des agrégats sur ce réseau périodique de défauts sont effectuées par la microscopie à effet tunnel (Voir figure 2). L'organisation à longue distance du réseau de nanoparticules a été confirmé par des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante

(GISAXS).

Par la suite, nous démarrerons une étude sur la chimisorption de CO sur des agrégats bimétalliques (PdAu) en fonction de leur composition et de leur taille. Cette étude est motivée entre autre par le besoin de diminuer l'empoisonnement au CO des membranes catalytiques des piles à combustible **[4]**.



Figures 1 & 2: 1) Image STM montrant les nanostructures naturelles du film ultramince d'alumine visualisées à U_{bias}=3.2 et 2.3 V. 2) Dépôt à température ambiante, de 0.16MC Pd sur un film d'alumine près-recouvert par 0.04MC Au.

Bibliographies

1. G. Hamm, C. Becker and C. R. Henry, Nanotechnology 17 (2006) 1943-1947 2. C. Becker, J. Kandler, H. Raff, R. Linke, T. Pelster, M. Dräger, M. Tanemura and K. Wandelt, J.

Vac. Sci. Technol. A 16(3) 1998

3. C. Becker, A. Rosenhahn, A. Wiltner, K. Von Bergmann, J. Schneider, P. Pervan, M. Milun, M.

Kralj and K. Wandelt, New Journal of Physics 4 (2002) 75.1-75.15

4. T. J. Schmidt, Z. Jusys, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, J. Electroanal. Chem. 501 132-40

Session lle de Bagaud Exposants

Lundi 17 – 18h



Depuis le début, ils nous accompagnent. Ils font partie intégrante du forum. Nous les en remercions. Brièvement, ils nous inviteront à visiter leur stand.

Session lle de Porquerolles

Mardi 18 - 8h30



8h30-	Impact d'une sonde SNOM sur les modes d'une cavité à base de cristaux photoniques.
8h55-	Molecular mass transport in azobenzene containing polymer films
9h20-	Propriétés de dépolarisation des pointes métalliques pour la microscopie de champ proche optique sans ouverture et la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe
9h45-	Nanodiamants de 25nm contenant un centre coloré NV unique détectés par corrélation de photons en microscopie optique en champ proche

Impact d'une sonde SNOM sur les modes d'une cavité à base de cristaux photoniques.

G. Le Gac, C. Seassal, E. Picard*, E. Hadji*, S. Callard

Institut des Institut des Nanotechnologies de Lyon Ecole Centrale de Lyon, 36 av Guy de Collongue, 69134 Ecully (*) INAC, CEA-Grenoble

17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9

Résumé :

Nous avons étudiés l'influence de la nature du matériau d'une pointe SNOM sur les propriétés modales de cavités à base de cristaux photoniques en InP. Avec une pointe de faible indice, les modes de la cavité ne sont pas perturbés. En revanche, l'utilisation de pointe en silicium décale la longueur d'onde de résonance des modes de 1 à 4 nm.

Les structures à base de cristaux photoniques (CP) sont périodiques à l'échelle de la longueur d'onde des photons (guelques centaines de nanomètres). A l'instar des électrons, ou des phonons, dans un matériau cristallin, la relation de dispersion des photons dans un cristal photonique prend une allure particulière, que l'on représente sous la forme d'un diagramme de bande. Des propriétés remarquables en découlent. La plus connue concerne la présence d'une bande d'énergie où la propagation des photons est prohibée : la bande interdite photonique (BIP) ou « gap » photonique. L'exploitation de la BIP a permis la réalisation de nombreuses briques de base pour la photonique (cavités, quides, ..) pouvant être intégrées dans des architectures plus complexes. Les CP planaires en particulier, *i.e* à base de membranes, permettent de confiner et de contrôler les photons de manière très efficace : le confinement vertical est assuré par réflexion totale interne dans la membrane et le confinement horizontal par le CP bidimensionnel (CP2D). En introduisant des défauts dans le cristal (omission d'un ou de plusieurs motifs), il est possible de générer des modes optiques très localisés, possédant un faible volume modal et un grand facteur de qualité. Coupler un émetteur unique à ce type de mode peut être alors utile pour exalter ou inhiber sa dynamique. Pour ces applications, le contrôle du couplage entre l'émetteur et le mode localisé doit être optimal. Cette optimisation passe par le développement de méthodes efficaces permettant de moduler ou de modifier localement les propriétés optique des modes d'une structure. Dans cette étude, l'idée est d'utiliser la sonde d'un SNOM dans le but de perturber la résonnance (longueur d'onde, facteur de qualité) d'un mode. En effet, si jusqu'à présent le SNOM s'est révélé un outil de caractérisation particulièrement bien adapté à l'observation directe du champ dans des structures nanophotoniques [1],[2], l'utilisation « active » de la pointe pour modifier, de façon réversible, les propriétés optiques d'une structures offre de nouvelles perspectives d'applications pour les CP2D. Pour passer du mode passif (caractérisation) au mode actif (perturbation), l'idée est de changer la force de l'interaction pointe-échantillon en jouant sur le matériau de la pointe : ici. nous avons comparé les résultats obtenus avec une pointe de bas indice (passive) avec ceux obtenus avec une pointe de haut indice (active).

Le concept de champ proche actif a été étudié sur des cavités contenant des émetteurs. Les structures à CP2D sont fabriquées en gravant un réseau triangulaire de trous d'air d'indice n=1 dans une membrane d'InP d'indice n=3.17 reportée sur silice. L'InP étant transparent dans le proche infrarouge, ces structures sont adaptées aux longueurs d'onde des télécommunications optiques (1,55 µm). Quatre puits quantiques d'InAsP,

émettant sous pompage optique entre 1250 et 1650nm, sont insérés au milieu de la membrane d'InP. Pour observer des effets intéressants, nous nous sommes concentrés sur des structures présentant quelques modes confinés avec des grands facteurs de qualité, et spatialement bien distincts de façon à pouvoir perturber un mode sans perturber les autres. Les cavités retenues sont des cavités linéaires où 7 trous alignés ont été retirés (elles sont nommées CL₇).





Pour étudier théoriquement l'influence de la sonde, nous avons introduit la pointe dans le calcul FDTD 3D: il s'agit d'un cône trongué dont les dimensions sont proches des pointes réelles. Dans les simulations, le matériau de bas indice est la silice et celui de haut indice, du silicium. Le silicium a été choisi parce qu'il possède un indice de 3.4 proche de l'indice de la membrane. La variation de la longueur d'onde ainsi que les pertes relatives induites par la présence d'une pointe en silicium et en silice ont été évaluée pour différentes positions de la pointe, en particulier sur des ventres et des nœuds des modes. Les résultats des simulations confirment que les effets d'une pointe en silice sont très faibles par rapport à une pointe en silicium. Cela s'explique par le fait que comparé à l'indice du substrat (n_{IDP} =3.17). l'indice de la silice (1.5) est peu différent de celui de l'air. Une pointe en silice ne produit pas d'effet notable. C'est ce qui permet aussi d'observer les modes sans les perturber (Fig. 1). En revanche, l'utilisation d'une pointe en silicium dont l'indice est proche de celui de l'InP, permet d'obtenir les effets recherchés : les résultats théoriques indiquent des variations de 1 à 2 nm sur la longueur d'onde des modes sans dégradation du facteur de qualité, et de 3 à 4 nm avec dégradation du facteur de qualité. Des travaux sont actuellement en cours pour démontrer expérimentalement ces effets, en utilisant des pointes en silice élaborées par attaque chimique recouvertes de 50 nm à 100 nm de silicium, par évaporation sous vide assistée par faisceau d'électrons. Les premiers résultats ont montré des décalages en longueurs d'onde en accord avec les prédictions théoriques.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'ACI N°63 CHABIP.

[1] N. Louvion, D. Gérard, J. Mouette, F. De Fornel, C. Seassal, X. Letartre, A. Rahmani, and S. Callard, Phys. Rev. Lett. **94**, 113907 (2005)

[2] N. Louvion, A. Rahmani, C. Seassal, S. Callard, D. Gérard, and F. de Fornel, Opt. Lett. **31**, 2160-2162 (2006)

Molecular mass transport in azobenzene containing polymer films

M. Juan, J. Plain, R. Bachelot, P. Royer

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, ICD CNRS-FRE 2848, Université de Technologie de Troyes 12 rue Marie Curie, 10000 Troyes

Résumé :

Azobenzene ligth induced mass motion has given rise to numerous interpretations and is still only partially explained. Based on fundamental hypothesis, we developped a Monte Carlo model to simulate mass transport motion in azobenzene containing polymer. In agreement with AFM experiments, this model predicts topographic modifications in various incident field configuration with complex polarization state.

Azobenzene molecules exhibit interesting properties for photo-induced modifications of polymer films, such as for nanoscale optical imaging or molecular manipulation with light. Yet dynamic is quite complex and shows different sensitivity to the polarization of the electromagnetic field. Although numerous models have been proposed, they are restricted to specific experimental configurations. Indeed, no unified theory has been developed yet which allows a complete description.



Figure 1: Calculated topographies for different optical far-field configurations. For the gaussian beam, two polarisations have been used: linearly polarized (top left) or circularly (top rigth). For the holographic gratting, images have been obtained for the *P*-type configuration (bottom left) and the S-type configuration (bottom rigth).

We report on a statistical model for topographic modifications. Our Monte Carlo approach relies on two points. First, based on the worm-like translation model initially proposed by Fiorini et al. [1], molecules are assumed to move along their axis after a photo-induced isomerization. Second, the absorption probability is described through the molecular dipole and the incident field. The Monte Carlo model shows good agreement with far-field and near-field observation. Using complex calculated electromagnetic field, we mimic the

experimentally obtained topography AFM, demonstrating the predictive aspect of our model.

Bibliographie

1. Lefin, P., Firorini, C., Nunzi, J-M.: "Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices ". *Pure and Applied Optics (Print edition) (United Kingdom)* 7 (1), pp. 71-82.

Propriétés de dépolarisation des pointes métalliques pour la microscopie de champ proche optique sans ouverture et la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe

P. G. Gucciardi¹, M. Lopes², D. Barchiesi², M. Lamy de la Chapelle³

¹CNR- Istituto per i Processi Chimico-Fisici, sez. Messina, Salita Sperone,C.da Papardo, I-98158 Faro Superiore, Messina, Italy

- ² Institut Charles Delaunay-CNRS FRE 2848, Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, BP2060, 10010 Troyes, France
- ³ Laboratoire de Biophysique Moléculaire, Cellulaire et Tissulaire, UFR SMBH, Université Paris 13, 74 rue Marcel Cachin, 93017 Bobigny cedex

Résumé :

Nous avons étudié les effets de dépolarisation de la lumière diffusée par les pointes utilisées en microscopie de champ proche optique sans ouverture. L'étude a porté sur des pointes diélectriques et métalliques et nous avons mesuré des facteurs de dépolarisation entre 5 et 30%, variant en fonction de l'état de polarisation de la lumière incidente et de la forme de la pointe. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les calculs théoriques faits par la Méthode des éléments finis, qui donnent un facteur de dépolarisation proche des 10%. L'effet de dépolarisation a été étudié dans le cadre d'une expérience de Raman exalté par effet de pointe sur du Silicium cristallin, et il a été mis en évidence avec l'apparition de modes Raman interdits.

En microscopie de champ proche optique sans ouverture (a-SNOM: aperturless-Scanning Near-Field Optical Microscopy) une pointe métallique est utilisée afin d'exalter localement l'interaction optique pointe-échantillon, permettant ainsi d'observer les propriétés d'un échantillon avec une très haute résolution spatiale [1]. Le a-SNOM a été utilisé dans différents domaines comme la fluorescence [2]. la nano-lithographie [3]. et la diffusion Raman exalté par une pointe (DREP ou TERS en anglais pour Tip enhancement Raman scattering) [4,5]. En TERS, dans le cas des configurations d'illumination en réflexion, les objectifs à grande ouverture numérique ne peuvent pas être utilisés. Dans de tels cas, de premières expériences suggèrent que l'on puisse réduire le signal de fond en exploitant la dépolarisation localement induite par des nanoparticules [6] déposées à la surface de l'échantillon ou par des pointes métalliques [7]. Les propriétés de dépolarisation en champ proche optique peuvent être assez différentes par rapport à celles en champ lointain. Une étude récente vient d'être publié par Ossikovsky et al [8] sur l'intéraction entre la lumière polarisée et la pointe dans des expériences TERS. La polarisation est une propriété importante de la lumière quand on désire faire l'étude de cristaux en spectroscopie Raman. La dépolarisation peut donc avoir des effets relativement importants et fausser l'étude du matériau. Dans ce contexte, une compréhension détaillée des propriétés de diffusion des sondes a-SNOM utilisées pour exciter les échantillons est très importante.

Nous présentons une étude quantitative des propriétés de dépolarisation de pointes métallique et diélectriques utilisées en microscopie de champ proche optique sans ouverture et en TERS **[9,10]**. Afin de quantifier la dépolarisation induite par une pointe a-SNOM, on illumine la pointe (localisée loin de la surface de l'échantillon) avec une lumière polarisé *P* ou *S*, et on analyse l'intensité $I_{s,p}(\theta)$ de la lumière rétro-diffusée en fonction de sa direction de polarisation par rapport à la direction horizontale ($\theta=0^{\circ}$ correspond à la polarisation *S*) **[11]**. Nos résultats montrent des facteurs de dépolarisation entre 5 et 30%, qui varient en fonction de la polarisation de la lumière incidente et de la forme de la pointe. Par ailleur, pour déterminer la contribution exacte de la dépolarisation par la pointe en

champ proche optique, on a effectué plusieurs modélisations par la méthode des éléments finis. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience.

Les conséquences importantes de ce phénomène de dépolarisation peuvent être misent en évidence dans des expériences TERS sur du Silicium cristallin (100). On montre, que si l'on se place dans une configuration particulière, la dépolarisation induite par la proximité de la pointe peut être exploitée pour exalter sélectivement le mode de phonon à 520 cm⁻¹ par rapport aux bandes harmoniques à 300 et 980 cm⁻¹. En effet, on peut remarquer sur la figure 1 l'absence de la bande à 520 cm⁻¹ quand la pointe est rétractée (champ lointain) du fait des règles de sélection en spectroscopie Raman polarisée. Pourtant, cette bande apparaît quand la pointe est en contact. Comme les bandes harmoniques ne sont pas exaltées, on peut attribuer la présence de la bande à 520 cm⁻¹ à l'apparition d'une nouvelle composante polarisé *P* à l'extrémité de la pointe ce qui a pour effet de modifier les règles de sélection. Cet effet est donc particulièrement important dans cette configuration d'excitation et de détection en polarisation S avec une orientation particulière de l'échantillon pour laquelle ce mode est interdit en champ lointain. La dépolarisation doit donc être prise en compte pour une estimation correcte de l'exaltation induite par la pointe.

Figure 1: Spectres Raman du Silicium cristallin (100) dans une configuration en réflexion avec une lumière incidente polarisé P et une détection de la lumière en polarisation S, avec la pointe rétractée (spectre rouge) et



la pointe en contact (spectre bleu).

Bibliographie

1.D. Mehtani, N. Lee, R. D. Hartschuh, A. Kisliuk, M. D. Foster, A. P. Sokolov, F. Caiko, and I. Tsukerman, J. Opt. A. Pure Appl. Opt. 8, S183, 2006.

2. Z. Ma, J. M. Gerton, L. A. Wade, and S. R. Quake, Phys. Rev. Lett. 97, 260801, 2006.

3. R. Bachelot, F. H'Dhili, D. Barchiesi, G. Lerondel, R. Fikri, P.Royer, N.Landrau, J. Perretti, F. Caput, G. Lampel, J.P. Boilot and K. Lahlil, J. Appl. Phys. 94 2060, 2003.

- 4. A. Hartschuh, E. J. Sanchez, X. S. Xie, and L. Novotny Phys. Rev. Lett. 90, 095503, 2003.
- 5. B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, and G. Ertl, Phys. Rev. Lett. 92, 096101, 2004.
- 6. V. Poborschii, T. Tada, and T. Kanayama, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L202, 2005.

7. D. Mehtani, N. Lee, R. D. Hartschuh, A. Kisliuk, M. D. Foster, A. P. Solkolov, and J. F. Maguire, J. Raman Spectrosc. 36, 1068, 2005.

8. R. Ossikovski, Q. Nguyen, and G. Picardi, Phys. Rev. B 75, 045412, 2007.

9. P.G. Gucciardi, M. Lopes, M. Lamy de la Chapelle, Thin Solid Film, accepted, 2008.

10. P.G. Gucciardi, M. Lopes, R. Deturche, C. Julien, D. Barchiesi, M. Lamy de la Chapelle, submitted to Nanotechnology, 2008.

11. P. G. Gucciardi, R. Micheletto, Y. Kawakami, M. Allegrini, in Applied Scanning Probe Methods II, edited by B. Bhushan and H. Fuchs, (Springer-Verlag, Berlin, 2006), p. 321, 2006.

Nanodiamants de 25nm contenant un centre coloré NV unique détectés par corrélation de photons en microscopie optique en champ proche

A. Cuche 1, Y. Sonnefraud 1, O. Faklaris 2, J.P. Boudou 3, T. Sauvage 4, J.F. Roch 2, F. Treussard 2, S. Huant 1

- 1 Institut Néel, CNRS & Université Joseph Fourier, 25 avenue des martyrs, 38042 Grenoble cédex
- 2 Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, UMR 8537 CNRS/Ecole Normale Supérieure, Cachan
- 3 BioEmco, UMR 7618 CNRS & Université Pierre et Marie Curie, Paris
- 4 Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation, CNRS, Orléans

Résumé :

Nous avons combiné un module de corrélation de photons à un microscope optique en champ proche pour étudier la fluorescence de nanodiamants dopés avec des centres colorés NV (azote-lacune) produits par irradiation protonique d'une poudre de nanodiamants concassés. Les expériences montrent qu'une proportion de l'ordre de 30% de ces nanodiamants compris dans la gamme de taille 15 à 25 nm fluoresce et contient un émetteur NV unique. Il s'agit des plus petits nanodiamants fluorescents produits à ce jour. Ceci ouvre la voie à des applications intéressantes en nanooptique et marquage biologique.

Sonder les différentes composantes du champ électromagnétique à des échelles de l'ordre du nanomètre est un champ d'investigation de grande actualité. La microscopie optique en champ proche (NSOM) à sonde active fluorescente peut jouer un rôle important dans ce contexte. De plus, elle offre de nouvelles perspectives en nanooptique, non seulement par sa résolution spatiale améliorée, mais aussi par la possibilité d'étudier les interactions du nano-objet actif avec son environnement.

Une sonde active fluorescente repose sur l'utilisation d'un nano-objet fluorescent fixé à l'apex d'une pointe optique standard. Différents objets fluorescents ont été utilisés comme sonde active: une molécule unique à basse température, des particules de verre dopées avec des terres rares, des nanocristaux semi-conducteurs, des centres colorés dans une fine couche de LiF et des centres colorés NV dans des nanodiamants (> 100nm). Cependant, aucune de ces sondes ne s'est montrée réellement satisfaisante pour des applications NSOM [1].

En principe, un nano-objet fluorescent doit combiner plusieurs propriétés pour être utilisé dans une sonde active: il doit émettre de la lumière à température ambiante, il doit avoir un rendement quantique de fluorescence élevé, et il doit posséder une durée de vie du niveau excité très faible de manière à générer une intensité suffisante pour la détection au niveau de l'émetteur unique. De plus il ne doit ni clignoter ni blanchir sous excitation lumineuse prolongée. De façon à ce que l'émetteur soit le plus proche possible de l'échantillon, le nano-objet hôte doit avoir la taille la plus petite possible.

Les centres colorés NV dans le diamant combinent la plupart de ces caractéristiques. Leur fluorescence est centrée à 670nm à température ambiante, leur rendement quantique est proche de l'unité et pour une nanoparticule la durée de vie du niveau excité est de 11ns. De plus, sous excitation lumineuse prolongée, ils ne clignotent pas et ne blanchissent pas. Des mesures de corrélation de photons [2] ont déjà été réalisées sur ce type de centre NV dans un nanodiamant. Ils ont aussi déjà été utilisés comme sonde active pour des

applications de NSOM [3] mais la résolution optique présentée alors était seulement de 300nm, due à la taille du nanodiamant.

Une méthode pour améliorer drastiquement la résolution consiste en l'utilisation de nanodiamants fluorescents bien plus petits. Ici, nous démontrons qu'il est possible de détecter un centre NV dans un nanodiamant unique présentant une taille inférieure à 25nm. Il s'agit ici de la plus petite taille rapportée pour un nanodiamant contenant un centre NV et présentant les mêmes caractéristiques de photostabilité (abscence de clignotement et de blanchiment) que les particules beaucoup plus grosses. Les mesures que nous présentons ont été réalisées en combinant un NSOM, qui permet d'obtenir simultanément une information topographique et une information optique, avec un module de corrélation de photons (interféromètre de Hanbury-Brow-Twiss). Ce dispositif expérimental, unique à notre connaissance, permet d'accéder à de nombreuses informations comme la taille de la particule, sa nature fluorescente ou non, le cas échéant le nombre de centres émetteurs, et le spectre de fluorescence, relié ici à l'état de charge du centre coloré.



Figure 1: A gauche et au centre, images de fluorescence (NSOM) et topographique $(2x2\mu m^2)$ de nanodiamants contenant des centres NV. A droite, courbe d'autocorrélation $g^{(2)}(t)$ prise sur l'objet de 25 nm situé au centre des images. Le pic de dégroupement de photons met en avant la présence d'un centre coloré unique.

Bibliographie

Voir: Y. Sonnefraud *et al.*, Opt. Express **14**, 10596 (2006) et Y. Sonnefraud *et al.*, *Opt. Lett.* (2008, à paraître), ainsi que les références citées dans ces papiers.
 A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier, Phys. Rev. A **64**, 061802 (2001).

3. S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J.-P. Poizat, and V. Sandoghdar, J. Microsc. **202**, 2 (2001).

Session Ile du Grand Ribaud

Mardi 18 - 10h40



10h40-	Vers un microscope de force de Casimir : mesure de forces faibles et nanopositionnement absolu
11h05-	Dynamic force spectroscopy and nanoparticles
11h30-	La microscopie à force atomique pour l'étude et la quantification de la plasticité cyclique d'aciers de structure
11h55-	<i>Optimisation de la sensibilité du Scanning Microdeformation Microscope et application à la caractérisation mécanique de matériaux mous</i>

Vers un microscope de force de Casimir : mesure de forces faibles et nanopositionnement absolu

G. Jourdan ^{1,2,3}, **Astrid Lambrecht** ³, **F. Comin** ⁴, **J. Chevrier** ^{1,2,4} ¹Institut Néel, CNRS, *BP* 166 38042, *Grenoble Cedex* 9, *France* ²Université Joseph Fourier, *BP* 53 38041, *Grenoble Cedex* 9, *France* ³Laboratoire Kastler Brossel, CNRS-ENS-UPMC, 4 Place Jussieu, 75252 Cedex 05, France ⁴ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

Résumé :

La mesure de force aux échelles submicrométriques concerne aussi bien le domaine de la microscopie champ proche (force pointe surface, détection mécanique de spin) que le domaine des micro et nanosystèmes électro-mécaniques (accéléromètre, gyroscope, capteur de masse, etc.). Dans les deux cas, la résolution en force des appareils mis en jeu détermine leur niveau de performance. L'étude expérimentale de l'effet Casimir exige quant à elle un microscope sensible à des forces comprises entre le fN et le nN pour des surfaces de tailles micrométriques (microsphères R=20 µm) et pour des distances de séparation inférieures à 500 nm. Nous avons mis en place un montage spécifique, capable de mener une étude quantitative de cette force entre deux surfaces structurées à l'échelle nanométrique. Cet exposé présente les principales étapes de ce projet de recherche, de la conception du microscope à la la mesure de cette force d'origine quantique.

Les fluctuations quantiques de point zéro du champ électromagnétique (EM) produisent un effet mécanique remarquable entre deux objets massifs, quelles que soient leur forme et la nature de leurs matériaux [1] : il s'agit de la force de Casimir, du nom du physicien hollandais qui en 1948 prédit l'existence d'une force attractive dans la configuration idéale de deux miroirs plans parfaits, neutres et parallèles. Depuis sa mise en évidence théorique, cet effet attire l'intérêt de communautés scientifiques d'horizons tous azimuts, des cosmologistes aux concepteurs de micro/nanosystèmes mécaniques en passant par les physiciens de la théorie quantique des champs et de la gravitation. Cette force, qui se situe au cœur de nombreux problèmes de physique théorique, joue en effet un rôle majeur dans le fonctionnement de nanosystèmes mécaniques en cours de développement, qui sont appelés dans les années futures à révolutionner toute l'industrie de la microélectronique. Les effets des conditions aux limites imposées au champ EM soulèvent en particulier de nombreuses interrogations sur le comportement de ce phénomène quantique [2]. Son contrôle par ce biais constitue ainsi l'une des principales motivations de l'étude expérimentale menée conjointement à l'institut Néel et à l'ESRF.

10



Figure 1 : configuration expérimentale pour la mesure de la force de Casimir



annroact

L'effet Casimir a suscité depuis sa découverte de nombreuses études théoriques qui ont permis notamment de donner une description satisfaisante de systèmes matériels réalisables expérimentalement. Les mesures quantitatives de la force de Casimir **[3,4,5,6]**

ont, quant à elles, vu le jour à partir de 1997, mais leur faible nombre à travers le monde témoigne des difficultés à surmonter pour les réaliser. Notre projet expérimental a l'ambition d'offrir un niveau de mesure comparable à celui atteint par les meilleurs groupes (précision de l'ordre du pourcent), afin de mener par la suite une étude de ce phénomène entre des surfaces nanostructurées. Il s'est principalement composé de trois étapes :

- (1) La conception d'un microscope capable de mesurer des forces très petites (du fN au nN) entre deux surfaces de tailles micrométriques. Cette étape instrumentale a permis de mettre en place un appareil de type AFM qui répond à des besoins spécifiques à notre étude (vide, positionnement des surfaces en regard sur plusieurs nanomètres, etc.). La force de Casimir s'exerce sur une microsphère métallisée collée à l'extrémité d'un microlevier AFM (Fig 1). La sonde mise en place possède un comportement d'oscillateur harmonique et est par conséquent sensible au gradient de cette force à travers le déplacement de sa fréquence de résonance.
- (2) La caractérisation de l'appareil fut essentielle pour identifier et pallier les principaux problèmes expérimentaux susceptibles de déformer le signal de force lors de son acquisition. Les dérives mécanique du cadre ou de la fréquence de résonance de l'oscillateur constituent deux exemples de limites importantes pour obtenir des courbes de force. Le positionnement nanométrique des surfaces exigent dans ce contexte une attention particulière. Les forces parasites (électrostatiques, thermiques...) doivent par ailleurs être éliminées. Le mouvement Brownien apparaît quant à lui comme le bruit limitant en mode dynamique Enfin les artefacts de mesure (boucle de détection de fréquence, paramètres d'acquisition, etc.) nécessitent une vigilance accrue.
- (3) La mesure de force de Casimir. Cette étape s'accompagne d'une procédure de calibration de la sonde de force qui offre une précision de l'ordre du pourcent. Ce point est absolument essentiel dans la perspective d'une comparaison théorie expérience. Nous nous sommes d'abord intéressés à la situation expérimentale « classique » qui met en jeu deux surfaces en or de faible rugosité afin de tester l'appareil dans une configuration connue [7]. elles offrent un accord satisfaisant avec les modèles théoriques dans la limite des incertitudes expérimentales imposées par notre appareil (Fig 2). Des mesures préliminaires sur des miroirs métalliques d'épaisseur nanométrique ouvrent la marche vers l'étude des effets de nanostructuration des surfaces à la base de ce projet.

Les résultats que nous avons obtenus démontrent au final la faisabilité de l'étude de l'effet Casimir entre des surfaces nanostructurées.

Bibliographie

- 1. Genet C.et Al, Europhys. Lett. 62 (2003) 484-490
- 2. S. Reynaud, Arxiv:0710.5451
- 3. S. K. Lamoreaux. Phys. Rev. Lett., 78(1):5-8, Jan 1997
- 4. U. Mohideen et Al, Phys. Rev. Lett., 81(21):4549-4552, Nov 1998.
- 5. G. Bressi et Al, Phys. Rev. Lett., 88(4) :041804, Jan 2002.
- 6. R. S. Decca et Al, 91(5) :050402, Jul 2003
- 7. G. Jourdan et Al, Arxiv:0712.1767v1

Dynamic force spectroscopy and nanoparticles

Raúl D. Rodriguez, Emmanuelle Lacaze and Jacques Jupille

Institut des NanoSciences de Paris, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, CNRS; Campus

Boucicaut, 140 rue de Lourmel 75015 Paris - France

Résumé :

Phase imaging of nanostructures have been a promising component of dynamic atomic force microscopy (AFM) due to its remarkable contrast and the potential to link it with physico-chemical properties of a sample. However, given the lack of a consistent framework for interpretation of phase images, they usually remain a mere enhancement for lateral differentiation in heterogeneous surfaces. Recently, it has been shown the potential of AFM for a precise structural characterization of nanoparticles (Rodriguez *et al.* 2007). In this work we extend that concept to phase imaging, dynamic force spectroscopy (apd curves) and numerical simulations.

We made measurements of nanoparticles deposited on two substrates with different mechanical properties, (hard) Si(100) and (soft) $MoS_2(0001)$. We demonstrate how by measuring and understanding apd curves one can improve imaging reliability. Linking with numerical simulations allows one to extract information about the mechanical properties of the surface. We succeed in obtaining apd curves on nanoparticles with size around 30 and 40 nm. By this way we demonstrate the capability of AFM to access information on the mechanical properties of individual nanobjects (*Fig 1*). It is found that the slope of the amplitude curves, the position of the attractive-repulsive transition and the magnitude of the jump may be linked to the Young modulus of both the substrate and the nanoparticles. From phase imaging we obtained energy dissipation maps of the nanoparticles (*Cleveland et al.* 1998). The observed phase heterogeneities on the sides of the particles (*Fig. 2*) are explained taking into account differences in the local geometry as is shown by numerical simulations.



Figure 2: Phase image, blue color=values <90°; incremental values, >90°, go towards red color

Bibliographie

Raúl D. Rodriguez, Dominique Demaille, Emmanuelle Lacaze, Jacques Jupille, Corinne Chaneac, and Jean-Pierre Jolivet; J. Phys. Chem. C, 111 (45), 16866 -16870, 2007.

J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings; Appl. Phys. Lett. 72 (20), 2613-2615 1998.



Figure 1: Height image, 500x500x40nm³

La microscopie à force atomique pour l'étude et la quantification de la plasticité cyclique d'aciers de structure

I. Serre, D. Salazar, J-B. Vogt

Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (UMR CNRS 8517) Université des Sciences et Techniques de Lille, Bâtiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Résumé :

La plasticité cyclique d'un acier Duplex a été étudiée à l'échelle mésoscopique, l'échelle du grain, par microscopie à force atomique (AFM). Les modifications topographiques de la surface provoquées par le chargement mécanique ont été analysées par AFM dans chacune des deux phases afin non seulement de écrire et expliquer la plasticité observée en surface, mais aussi de quantifier la plasticité dans chacune des phases et étudier l'interaction entre les deux phases.

L'endommagement par fatigue et l'accélération de l'endommagement mécanique provoquée par des phénomènes de corrosion constituent les causes principales de la rupture des pièces métalliques. C'est pourquoi, afin de déterminer et de garantir la durée de vie des pièces, il est important de comprendre les phénomènes de plasticité et d'endommagement qui créent une rugosité en surface et changent les conditions d'interface entre le matériau et son environnement. Depuis quelques années la microscopie à force atomique a été utilisée pour étudier essentiellement des aciers monophasés ferritiques ou austénitiques et en se focalisant généralement sur les évolutions de rugosité provoquées par le chargement mécanique au niveau de grains particuliers.

Dans le cadre de notre étude l'objectif est, à l'aide d'observations et mesures faites à l'AFM, d'étudier pour un acier austéno-ferritique, l'évolution de la rugosité suite à une sollicitation mécanique dans chacune des deux phases de l'acier, mais aussi de quantifier la déformation dans chacune des phases afin de comprendre les mécanismes de partage de plasticité.

L'acier étudié est constitué de 50 % de ferrite et de 50 % d'austénite. Le polissage électrolytique effectué sur les éprouvettes avant observations et chargement mécanique permet d'obtenir une surface de référence dans chacune des phases. Il créée un relief entre les deux phases ce qui permet de les distinguer à l'AFM. Cependant les grains ne sont visibles que par microscopie électronique à balayage.

L'évolution de la rugosité en surface de chacune des deux phases et donc l'évolution de la déformation plastique ont pu être étudiées grâce aux observations par AFM, notamment lors d'essais interrompus. A titre d'exemple, un essai de fatigue oligocyclique interrompu a été mené sur une éprouvette plate pour un taux de déformation $\Delta \epsilon_t = 1,6$ %. A différents stades de la durée de vie du matériau, des analyses AFM de différentes surfaces représentatives du matériau (dimension et disposition des grains et des phases) sont effectuées. Ces analyses (figure 1), en lien avec des analyses effectuées par EBSD-MEB (diffraction des électrons rétrodiffusés) ont permis, non seulement d'étudier l'évolution de la surface dans chacune des phases mais aussi de comprendre l'interactivité des deux phases et les mécanismes menant à la fissuration de la phase ferritique (figure 2).

Les extrusions, observées à la surface du matériau correspondent à la matière extrudée du fait de l'accommodation de la plasticité et, sont un indicateur de plasticité cyclique. Dans le cas de l'austénite, elles sont linéaires et leur géométrie peut être déterminée par des mesures AFM (figure 3). Sous sollicitation cyclique à bas taux de déformation ($\Delta \epsilon_t = 0,5\%$), seule l'austénite présente une évolution de surface significative et donc des extrusions. Nous avons développé un indicateur de plasticité cyclique basé sur les mesures par AFM de la largeur et hauteur des extrusions. Ainsi, en faisant varier par un traitement thermique approprié, la dureté de la ferrite qui ne présente aucun signe d'évolution de surface due à l'accommodation de la plasticité, nous avons pu comparer la déformation plastique cyclique développée par l'austénite suivant les caractéristiques de la ferrite, ceci en lien avec la déformation plastique cyclique macroscopique. Ceci nous a permis de montrer clairement une contribution effective de la ferrite à l'accommodation de la plasticité, même si cela ne se manifeste pas par la présence d'extrusion ou d'évolution de rugosité quantifiable par AFM.



Figure 1 : Evolution du relief en surface suivant le pourcentage de durée de vie N_r – dans un grain d'austénite – $\Delta \epsilon_t$ = 1,6 %



Figure 2 : Présence d'une zone de haute rugosité (a) ou pas (b) dans la ferrite à proximité d'un grain d'austénite déformé – $\Delta\epsilon_t$ = 1,6 %



Figure 3 : Géométrie d'extrusions présentes dans la phase austénitique – $\Delta \epsilon_t$ = 0,5 %

Optimisation de la sensibilité du Scanning Microdeformation Microscope et application à la caractérisation mécanique de matériaux mous

J. Le Rouzic¹, P. Vairac¹, B. Cretin¹, P. Delobelle²

Institut FEMTO-ST, Université de Franche-Comté, CNRS, ENSMM, UTBM 1 Dpt MN2S, 32 avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon Cedex 2 Dpt Mécanique appliquée, 24 chemin de l'Epitaphe, 25000 Besançon

Résumé :

Nous présentons ici l'étude de sensibilité de notre système de caractérisation micromécanique, le Scanning Microdeformation Microscope (microscope à champ proche à pointe vibrante). En adaptant la raideur dulevier à la raideur de contact, nous avons montré que l'on optimisait la sensibilité du système. Nousprésentons cette étude et son application à la caractérisation de différents polymères.

Le Scanning Microdeformation Microscope [1] est un microscope à pointe vibrante, travaillant à l'échelle mésoscopique, développé à l'institut FEMTO-ST de Besançon. Il utilise un levier en silicium sur lequel est rapportée une pointe en saphir de rayon de courbure terminal de quelques µm. On vient mettre en contact la pointe et l'échantillon et on réalise une spectroscopie mécanique afin de remonter aux propriétés élastiques locales, comme la modulation de force permet de le faire [2]. La détection se fait par l'intermédiaire d'une sonde interférométrique hétérodyne à très haute sensibilité [3] qui rend possible la mesure de la fréquence de résonance et une évaluation quantitative de l'amplitude et de la phase de vibration. Ce microscope permet de caractériser mécaniquement des matériaux de façon non destructive (on mesure des modules d'Young avec une précision de l'ordre de 5%) [4]. Pour remonter au module d'Young, on utilise un modèle analytique. On résout l'équation de vibration de la poutre avec les conditions aux limites spécifiques. L'interaction pointe / échantillon est modélisée par des ressorts qui représentent la raideur de contact (longitudinale et latérale).

La sensibilité de notre système (comme en modulation de force [5]) peut être considérée comme $\partial f / \partial k N$ ou $\partial f / \partial E$ (avec kN la raideur longitudinale et E le module d'Young de l'échantillon. Nous avons tracé l'évolution de l'expression suivante S = (∂f / ∂k N).(k N / f) en fonction de la raideur de contact pour une poutre de 4 mm de longueur, 400 µm de largeur et 150 µm d'épaisseur (Fig. 1). En normalisant par rapport à la fréquence et la raideur de travail, ce paramètre représente de facon plus pertinente la capacité à distinguer 2 matériaux de modules d'Young proches et on peut le comparer sur plusieurs décades. On constate que chaque mode de vibration possède un maximum de sensibilité pour un certain rapport entre raideur de contact et raideur du levier. Pour le 1er mode, on obtient la plus grande sensibilité guand kN/klevier vaut environ 10. On peut donc adapter la raideur du levier à l'ordre de grandeur du module d'Young du matériau que l'on souhaite caractériser. La raideur d'une poutre rectangulaire étant inversement proportionnelle au cube de sa longueur, nous nous sommes focalisés sur ce paramètre afin de pouvoir optimiser notre système. Nous avons tracé l'évolution de la sensibilité en fonction de la lonqueur de la poutre pour des matériaux de modules d'Young différents et pour une force d'appui donnée de 0.5 mN (Fig. 2). La figure 2 montre que pour un matériau donné. la sensibilité varie considérablement suivant la longueur du levier. En effet, pour un matériau de quelques GPa, un levier de 2 mm est le plus approprié tandis que pour un matériau de quelques MPa, un levier de 7 mm donnera une bien meilleure sensibilité.





Figure 1 : Sensibilité $S = (\partial f | \partial k_N) \cdot (k_N | f)$ des 3 premiers modes pour $k_T / k_N = 0.7$

) Figure 2 : Sensibilité S = (∂f / ∂E).(E / f) en fonction de la longueur de la poutre

Afin de valider cette étude de sensibilité, nous avons caractérisé 2 échantillons d'un polymère, le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) avec un levier optimisé (7 mm de long) pour les modules d'Young de quelques MPa (typiquement le PDMS dans la littérature). On a mesuré des modules d'Young de 3.4 et 5.5 MPa. On gagne un facteur 3 en sensibilité normalisée par rapport à des matériaux durs avec le même levier. Nous avons comparé les résultats avec des mesures de nanoindentation et DMA (Dynamic Mechanical Analysis) (Fig. 3) effectuées sur les mêmes échantillons pour différentes fréquences d'excitation qui confirment la cohérence de nos mesures.



Figure 3 : Modules d'Young des 2 échantillons de PDMS mesurés par SMM (fréquences de 4.2 et 4.55 kHz pour une force d'appui de 150 μN), nanoindentation et DMA

Bibliographie

- 1. Sthal, F. & Cretin, B. : "Scanning microdeformation microscopy". Appl. Phys. Lett. 62, 829-831, 1993
- Rabe, U. & Arnold, W. : "Acoustic microscopy by atomic force microscopy". Appl. Phys. Lett. 64, 1493-1495, 1994
- Vairac, P. & Cretin, B. : "New structures for heterodyne interferometric probes using double-pass". Opt. Commun. 132, 19-23, 1996
- 4. Vairac, P. & Cretin, B. : "Electromechanical resonator in scanning microdeformation microscopy : theory and experiment". Surf. Inter. Anal. 27, 588-591, 1999
- Chang, W.-J.: "Sensitivity of vibration modes of atomic force microscope cantilevers in continuous surface contact", Nanotechnology 13, 510-514, 2002

Session Ile des Embiez

Mardi 18 - 14h30



- 14h30- Optimisation d'une structure nanoporeuse autoassemblée pour le contrôle de la diffusion de molécules invitées étudiée par microscopie à effet tunnel
- 14h55- Croissance et structure de nano-colonnes autoorganisées de larges molécules discotiques observées par STM.
- 15h20- Assemblages bi-moléculaires par l'utilisation d'un réseau modulable de phthalocyanines observés par LT-STM.

Optimisation d'une structure nanoporeuse auto-assemblée pour le contrôle de la diffusion de molécules invitées étudiée par microscopie à effet tunnel

C. ARRIGONI ^{1,2}, L. DOUILLARD ¹, C. FIORINI-DEBUISSCHERT ¹, F. CHARRA ¹, F. MATHEVET ², D. KREHER ², D. BLEGER ², A.-J. ATTIAS ²,

¹ Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces, Commissariat à L'Energie Atomique, Centre de Saclay, *91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

² Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université Pierre et Marie Curie, CNRS-UMR 7610, *4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

Résumé :

La microscopie à effet tunnel (STM) à l'interface liquide-solide est ici utilisée pour observer à bas courant une structure nanoporeuse modulable, développée en vue de contrôler la diffusion sélective de molécules invitées. Nous présenterons d'abord cette structure afin de montrer quelles interactions la régissent. Fort de ces connaissances, nous pourrons ensuite expliquer comment il a été possible de contrôler la taille des pores de cette structure pour agir sur la dynamique de diffusion de molécules invitées. Nous terminerons par des résultats récents un peu surprenants ainsi que par les perspectives de ce travail.

Une matrice nanoporeuse a pu être observée par STM lors du dépôt d'une goutte de solution de molécules à cœur tristilbène (TSB3,5) sur un substrat de graphite HOPG. De par leur structure (cœur conjugué et chaines alkyles périphériques), les molécules interagissent entre elles et avec le substrat. Ces interactions permettent de comprendre la structure en nids d'abeilles observée **[1]**, (Figure 1).



Figure 1: Images STM (20x20 nm, 20 pA, Vs = 1V) et représentation du réseau nids d'abeilles résultant de l'auto-assemblages de molécules TSB3,5. (en jaune sont représentés les cœurs conjugués, en rouge les chaines alkyles périphériques)

Cette structure s'est révélée particulièrement intéressante pour contrôler la diffusion sélective de certaines molécules invitées telles que des hydrocarbures polyaromatiques [2]. Néanmoins il convient d'être capable de contrôler, moduler cette structure, pour étendre ses propriétés. Ceci est possible car il découle de la compréhension des mécanismes de l'assemblage qu'en jouant sur la longueur des chaines alkyles périphériques des molécules TSB3,5, on peut modifier la taille des cavités comme on le souhaite.

Une famille de molécules TSB3,5 porteuses de différentes longueurs de chaines alkyles a

ainsi été étudiée prouvant la possibilité de moduler de la sorte la taille des cavités mais indiquant également les limites de cette stratégie [3].

Le travail réalisé avec des molécules porteuses de chaines ayant un nombre impair de carbones a permis d'ouvrir le champ des possibles liés à notre système, donnant un moyen supplémentaire de jouer sur la taille des cavités et la dynamiques de diffusion des molécules invitées (Figure 2).



Figure 2: Image STM ($22 \times 22 \text{ nm}$, 18 pA, Vs = 1V) où l'on peut observer des molécules invitées d' hexabenzocoronène bloquées dans les cavités d'un réseau nids d'abeilles formé de molécules TSB3,5 porteuses de chaines au nombre de carbone impair

Ces travaux ont révélé un moyen inattendu de favoriser la formation d'un autre type de réseau nanoporeux, également exploitable (Figure 3).



Figure 3: Image STM (18 pA, Vs = 1V) montrant deux types de réseaux auto-assemblés nanoporeux de molécules TSB3,5

Bibliographie

1. D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuischert, and F. Charra, Angewandte Chemie International Edition 46(39) (2007) 7404.

2. Schull, Guillaume ; Douillard, Ludovic ; Fiorini-Debuisschert, Celine ; Charra, Fabrice ; Mathevet, Fabrice ; Kreher, David ; Attias, Andre-Jean. Single-Molecule Dynamics in a Self-Assembled 2D Molecular Sieve. Nano Letters (2006), 6(7), 1360-1363.

3. Arrigoni, Claire ; Schull, Guillaume ; Douillard, Ludovic ; Fiorini-Debuisschert, Celine; Charra, Fabrice ; Bleger, David ; Mathevet, Fabrice ; Kreher, David ; Attias, Andre-Jean. Article en préparation.

Croissance et structure de nano-colonnes auto-organisées de larges molécules discotiques observées par STM.

C.Marie, L.Piot, D.Fichou

Laboratoire des Nanostructures et Semi-conducteurs Organiques CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

J.Wu, K.Muellen

Max-Planck-Institute for Polymer Research, Mayence, Allemagne

Résumé :

La Microscopie à effet tunnel à l'interface liquide/solide nous permet d'étudier la croissance de colonnes formées par l'empilement de molécules discotiques orientées perpendiculairement à la surface. Par physisorption ou chimisorption il s'opère deux types de colonnes dont nous décrirons les caractéristiques et le paramètres permettant de les obtenir.

Les molécules discotiques peuvent adopter deux orientations caractéristiques nécessaires à la fabrication de composants électroniques. Les molécules telles que des Hexa-*peri*hexabenzocoronene (HBCs) s'auto-assemblent naturellement sur une surface dans une position à plat et peuvent ainsi trouver une application dans les structures type sandwich (cellule photovoltaïque). Néanmoins, la croissance d'empilements colonnaires orientés parallèles au substrat avec les molécules positionnées sur la tranche est plus appropriée afin d'envisager leur utilisation dans des composants coplanaires tels que des transistors à effet de champ. Nous présentons ici deux approches pour contrôler la croissance de colonnes positionnées sur la tranche de molécules de HBCs en utilisant le Microscope à Effet Tunnel à l'interface liquide-solide.

La première technique consiste en la physisorption de molécules de HBC-C12 à l'interface *n*-tétradécane/graphite dans des conditions ambiantes. Pour des conditions de balayage tunnel spécifiques, il est possible d'observer les colonnes uniaxes formées par pi-stacking de molécules orientées parallèlement au substrat du graphite. Les colonnes sont toujours formées au dessus d'une première sous-couche auto-organisée de molécules en position à plat. Nous montrons également qu'il peut se former plusieurs couches de colonnes empilées les unes au dessus des autres. Nous étudions particulièrement l'influence de différents paramètres (température, solvent, etc) afin d'optimiser la croissance, la morphologie et la stabilité de ces empilements colonnaires complexes.

Notre seconde approche utilise la chimisorption pour greffer un HBC-SS substitué d'une chaine terminée par un disulfure sur Au(111). Le dépôt d'une solution de HBC-SS dans le *n*-tétradécane conduit à la formation d'une couche auto-assemblée de colonnes dont la morphologie filaire semble être dirigé par la surface de l'Or. Comme ils sont chimisorbés via une longue chaine alkyle jouant le rôle d'espaceur, les cœurs aromatiques sont découplés de l'Or ce qui rend possible l'étude de leur propriétés électroniques.



B)



Figure 1: A) Structure moléculaire de HBC-C12. B) Image STM à l'interface n-tétradécane/ graphite des colonnes de molécules HBC-C12 positionnées sur la tranche physisorbées sur une sous-couche de HBC-C12 en position à plat. Conditions tunnel : Tension de la pointe U_t =1V, I_t =53pA. En haut à gauche, image haute résolution de molécules HBC-C12 à plat. Conditions tunnel : Tension de la pointe U_t =0.413V, I_t =29pA.

Bibliographie

1. Pisula, W. Tomovic, Z. : "Control of the Homeotropic Order of Discotic Hexa-peri-hexabenzocoronene". *Adv.Funct.mat.* 15, 893-904, 2005.

2. Ito,S. Muellen,K. Rabe, JP: "Synthesis and Self-Assembly of Functionalized Hexa-perihexabenzocoronene". *Chem. Eur. J.* 6, 4327-4342, 2000.

3. Piot,L. Marchenko, A. Wu,J. Muellen, K. Fichou,D. : "Structural Evolution of Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Adlayers in Heteroepitaxy on *n*-Pentacontane Template Monolayers". J. Am. Chem. Soc. 127, 16245-16250, 2005.

4. Pisula, W. Menon A, Tracz A. : "A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-effect Transistors Based on Discotic Hexa-*peri*-hexabenzocoronene". *Adv. Mater.* 17, 684-689, 2005.

Assemblages bi-moléculaires par l'utilisation d'un réseau modulable de phthalocyanines observés par LT-STM.

B. Calmettes, S. Nagarajan, A. Gourdon, M. Abel*, L. Porte*, R. Coratger

Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales29, rue Jeanne Marvig, 31055, Toulouse, France

Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, Case 151, 13397 Marseille, France

Résumé : Nous avons mis en évidence un mécanisme original d'assemblage hétéromoléculaire dont la géometrie peut être controlée par les propriétés de l'autoassemblage des phthalocyanines qui jouent le rôle de réseau hôte modulable pour l'insertion d'une seconde molécule, le tert-butylcorannulene.

Dans le cadre de l'approche bottom-up, l'utilisation de l'autoassemblage de molécules sur les surfaces s'est fait une place de choix ces dernières années. Le principe d'une telle approche est d'étudier au mieux les intéractions molécules/molécules et molécules/substrat dont l'équilibre dirige les assemblages. Ces études s'intéressaient principalement à des assemblages homomoléculaires et les structures hétéromoleculaires n'ont ete étudiées que très récemment **[1,2,3]**. Nous avons pris le parti d'étudier un assemblage hétéromoleculaire basé sur des liaisons faibles (type Van der Waals et liaisons hydrogenes faibles).

Dans le système étudié, l'assemblage de l'une des molécules joue le rôle de réseau hôte pour une seconde molécule évaporée ultérieurement. Cette première molécule est la phthalocyanine de Zinc (ZnPcCl₈, Image 1.a). Elle a la propriété intéressante de s'autoassembler en trois phases successives (P1, P2, P3) caractérisées par un nombre croissant de liaisons Hydrogène (0, 4, 8) **[4]**. Lors de ces changements de phase, le motif du réseau change et la compacité croît de plus de 30 % (Image 1).



Image 1 : a)2,3,9,10,16,17,23,24-octachloro Zinc Phthalocyanine (ZnPcCl8) b)1,3,5,7,9penta-tert-butylcorannulene (PTBC). Images des réseaux de ZnPcCl8 sur l'argent (111) : c) en P1, paramètre de maille = 18 Å x 18 Å. d) en P2, 18 Å x15 Å et e) en P3, 15 Å x 15 Å. T= 4,6 K.

Nous avons observé, par STM basse température, comment une seconde molécule évaporée sur le réseau en P1 s'integrait à celui-ci et quelle était son évolution lors des différents changements de phase. Cette molécule est le penta-tertbutil-corannulène (PTBC) qui présente une géométrie pentagonale caractéristique **[5]**. Ses dimensions sont comparables à celles des phthalocyanines et les deux molécules présentent une affinité électronique naturelle. Nous avons ainsi mis en évidence un mécanisme original d'assemblage de ces deux molécules.

Lorsqu'une molécule de corannulène arrive sur le réseau de phthlocyanines, elle profite de la faiblesse des interactions entre phthalocyanines pour ouvrir le réseau initial. Du fait de son anisotropie, le réseau P1 ainsi ouvert favorise le développement 1D de lignes de corannulènes distantes de 24 Å (figure 3.a).

La seconde étape de ce travail était l'observation, après avoir placé les phthalocyanines en P2, de l'arrangement des corannulènes dans ce réseau initialement plus compact. Là aussi, les molecules adoptent un comportement 1D, les lignes de molecules étant cette fois plus proches les unes des autres (22 Å).



<u>Image 2 :</u> Images STM des réseaux obtenus après l'évaporation de corannulènes. a) le réseau de phthlocyanines est initialement en phase 1, et les corannulenes viennent former des lignes dans ce réseau (Ici, trois lignes accollées). b) Dans un réseau de phthalocyanines initialement en P2, les corannulenes forment également des lignes régulières. T=4,6 K.

Ainsi, nous avons réussi à contrôler l'organisation des corannulènes par le biais des réseaux de phthlocyanines initiaux, ce qui a permis entre autres de générer des lignes de PTBC à des distances variables.

Bibliographie

1. M. Stoehr, M. Wahl, H. Spillmann, L. H. Gade, A. Jung, «Lateral manipulation for the positioning of molecular guests within the confinements of a highly stable self-assembled organic surface network», Small, 2007, 8, 1336.

2. S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern, «Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems», Nature, 2004, 3, 229.

 M. Ruiz-Osés, N. Gonzalez-Lakunza, I. Silanes, A. Gourdon, A. Arnau, J. E. Ortega, «Self-Assembly of heterogeneous supramolecular strctures with uniaxial anisotropy», J. Phys. Chem. B, 2006, 110.
 V. Oison, M. Koudia, M. Abel, L. Porte, «Influence of stress on hydrogen-bond formation in a halogenated phthalocvanine network». Phys. rev. B, 2007, 75. 035428.

5. M. Parschau, R. Fasel, K.-H. Ernst, O. Groening, L. Brandenberger, R. Schillinger, T. Greber, A. P. 6. Seitsonen, Y.-T. Wu, J. S. Siegel, «Buckybowls on metal surfaces: Symmetry Mismatch and Enantiomorphism of corannulene on Cu(110)», Angew. Chem.-Int. Edit. 2007, 46, 8258.

Session Ile de Bendor

Mardi 18 - 17h30



- 17h30- Mesure locale du potentiel de Hall dans le régime adiabatique de l'effet Hall quantique entier
- 17h55- Peut-on sonder le condensat supraconducteur avec un STM ?
- 18h20- Single wall carbon nanotubes at metal surfaces

Mesure locale du potentiel de Hall dans le régime adiabatique de l'effet Hall quantique entier

F. Dahlem[†], J. Weis and K. v. Klitzing

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,

Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Allemagne

[†] Actuellement dans le groupe champ proche de l'institut NEEL (Grenoble).

Résumé :

Un microscope à champ de force est utilisé afin de déterminer le potentiel de Hall dans des systèmes d'électrons bidimensionnels (2DES). Ce microscope équipé d'un levier piézorésistif a la particularité de fonctionner à 1 Kelvin et jusqu'à un champ magnétique de 13 Tesla [1]. Sur des hétérostructures d'AlGaAs/GaAs de haute mobilité (130 m²/Vs), il permet d'étudier de façon microscopique le régime adiabatique de l'effet Hall quantique (QHE).

L'effet Hall quantique est un phénomène de transport qui apparaît sous forts champs magnétiques dans des systèmes d'électrons confinés. Vingt cinq années après sa découverte et l'obtention du prix Nobel par Klaus von Klitzing [2], la description microscopique de l'effet Hall quantique reste une source d'interrogation. Ces dernières années, le développement de sondes locales fonctionnant dans un environnement extrême participe à une meilleure compréhension de ce phénomène. Par exemple, une nouvelle description de l'effet Hall quantique entier s'est développée en sondant la distribution du potentiel de Hall d'un 2DES de moyenne mobilité (50 m²/Vs) à l'aide d'un microscope à champ de force [3,4]. Cette description est basée sur des bandes d'électrons compressibles et incompressibles [5]. Une bande compressible est une zone de type métallique capable d'écranter une variation de potentiel tandis qu'une bande incompressible est une phase électronique isolante. En détectant la variation locale du potentiel, un microscope à champ de force est par conséquent capable de distinguer une région compressible d'une région incompressible.

Nos recherches concernent la distribution locale du potentiel dans le régime adiabatique de l'effet Hall guantique. Ce régime correspond à la conservation sous champ magnétique d'un déséquilibre énergétique locale sur de longue distance. Les 2DES étudiés dans ce travail proviennent d'hétérostructures d'AlGaAs/GaAs de haute mobilité (130 m²/Vs). Avec une géométrie à guatre terminaux (Fig.1a), ces systèmes présentent des propriétés de transport telles que l'existence de résistances non locales ou la disparition de certains pics de Shubnikov-de Haas. Ces caractéristiques inhabituelles de transport sont expliquées dans la littérature par l'hypothèse d'une situation adiabatique [6]. Nos mesures locales par microscopie à champ de force confirment cette idée. Elles montrent une variation de potentiel située sur un seul des bords de l'échantillon pour un facteur de remplissage compris entre v=2 et v=3 (voir Fig.1b où la zone de couleur bleue est une région de faible potentiel tandis que la zone de couleur rouge est une région de potentiel élevé). Ce déséquilibre locale est interprété comme étant le résultat d'une bande incompressible qui isolent deux proches régions compressibles avant des potentiels électrochimiques très différents. Dans ces conditions, le courant non dissipatif déterminé par le gradient du potentiel se propage sur un seul des bords de la barre de Hall dans la bande incompressible. Une étude complète au niveau du transport montre que cette situation adiabatique est aussi liée à la présence de larges bandes incompressibles proches des contacts électriques. Des mesures locales du potentiel autour de l'interface 2DES/contact seront présentées lors de notre exposé afin de justifier cette idée.



Figure 1 : Distribution dans un système d'électrons bidimensionnel du potentiel de Hall le long d'une barre de Hall à quatre terminaux de 10 μ m de large. Pour des champs magnétiques négatifs et positifs correspondant à un facteur de remplissage entre v=2 et v=3, le potentiel varie uniquement sur le bord inférieur de l'échantillon (y=0 μ m).

Bibliographie

- 1. P. Weitz et al., Appl. Surf. Sci. 157, 349 (2000).
- 2. K. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, Phys. Rev. Lett. 45, 494 (1980).
- 3. E. Ahlswede et al., Physica B 298, 562 (2001).
- 4. E. Ahlswelde et al., Physica E 12, 165 (2002).
- 5. A. Siddiki et R.R. Gerhardts, Phys. Rev. B 70, 195335 (2004).
- 6. R. J. Haug, Semicond. Sci. Technol. 8, 131 (1993).

Peut-on sonder le condensat supraconducteur avec un STM ?

A. Kohen, Y. Noat, T. Cren, Th. Proslier, N. Bergeal, V. Dubost, F. Debontridder, A. Zimmers, W. Sacks, D. Roditchev,

Institut des nanoSciences de Paris, CNRS UMR 7588, Université Paris 6,

Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris

Résumé :

Dans les supraconducteurs, le condensat quantique, ou superfluide, peut être représenté par une fonction d'onde globale dotée d'une amplitude et d'une phase variant spatialement à l'échelle nanométrique. En utilisant un microscope à effet tunnel à pointe supraconductrice, nous avons démontré qu'il était possible d'imager l'amplitude locale du condensat, i.e. la densité de paires de Cooper, ainsi que la vitesse locale du superfluide, qui est reliée au gradient de la phase. L'emploi d'une pointe supraconductrice permet d'augmenter sensiblement la résolution spectroscopique en régime d'effet tunnel de quasiparticules, permettant ainsi de détecter d'infimes variations des spectres tunnels associées aux supercourants. La densité superfluide, quant à elle, est mesurée grâce à l'effet tunnel de paires de Cooper, l'effet Josephson, qui apparaît quand la pointe est approchée quasiment au contact de l'échantillon.

La supraconductivité est une transition de phase qui se produit dans certains matériaux comme le plomb ou le mercure à basse température. En dessous d'une certaine température, appelée « température critique », la résistance électrique de ces matériaux disparaît complètement. Au niveau microscopique, ce phénomène s'explique par l'appariement des électrons en paires de Cooper cohérentes qui se condensent sous la forme d'une fonction d'onde quantique macroscopique.

Si deux supraconducteurs sont amenés à proximité l'un de l'autre, les fonctions d'onde macroscopiques se recouvrent, donnant lieu à un courant de paires de Cooper : c'est l'effet Josephson. L'idée maîtresse de notre expérience est de mesurer ce courant en chaque point d'une surface supraconductrice, en balayant une pointe supraconductrice au dessus de la surface. Si la région sondée par la pointe est supraconductrice, il se produit un courant de paires qui résulte du recouvrement des fonctions d'onde macroscopiques de la pointe et de l'échantillon. Si ce n'est pas le cas, le courant de paires est nul. L'amplitude de ce courant Josephson donne accès à l'amplitude du condensat dans cette région spécifique de l'échantillon. On réalise ainsi une sonde directe locale de la supraconductivité à l'échelle nanométrique.

Lorsqu'on place certains supraconducteurs (type II) dans un champ magnétique, le champ magnétique pénètre par tubes de flux quantifiés, les vortex, autour desquelles circulent des courants d'écrantage. Ces vortex s'arrangent généralement sous la forme d'un réseau hexagonal : le réseau d'Abrikosov (Fig. 1a). L'ordre supraconducteur est détruit au cœur de ces lignes de flux. Conformément à cette prédiction théorique, nous avons observé que le courant Josephson s'annule au cœur d'un vortex et croit progressivement à mesure qu'on s'éloigne de celui-ci (Fig. 1b). C'est la toute première démonstration expérimentale de la faisabilité technique de la microscopie Josephson à balayage, qui apparaît prometteuse pour l'étude de systèmes complexes comme les supraconducteurs à haute température critiques **[1,2]**.

La pointe supraconductrice peut aussi être utilisée dans le régime standard d'effet tunnel d'électrons. Dans ce cas, quand deux supraconducteurs se font face on obtient des spectres de conductance tunnel comme ceux de la figure 1c (en rouge), qui se caractérisent par un gap autour du niveau de Fermi, et des pics de quasiparticules en bordure du gap. La structure fine de ces spectres de quasiparticules donne de nombreuses informations à propos des mécanismes en jeu dans les supraconducteurs.



Figure 1: (a) Image de conductance tunnel du réseau de vortex d'Abrikossov dans le supraconducteur V₃Si obtenue avec une pointe supraconductrice en MgB₂ (200x200 nm, T = 2,5 K, H = 1,15 T), En (b), spectres tunnels en régime Josephson en fonction de la distance au cœur de vortex. Le pic Josephson est proportionnel à la densité locale du condensat qui s'annule au cœur des vortex. En (c), spectres de quasiparticules autour d'un vortex dans NbSe₂ mesurés avec une pointe en niobium. En s'approchant du vortex les pics de quasiparticules baissent indiquant la présence de supercourants de plus en plus forts (rouge et gris). Puis, très près du vortex, la distance pic-à-pic décroît indiquant la fermeture du gap supraconducteur au cœur du vortex (en noir).

La présence de supercourants circulant autour des vortex modifie légèrement la densité d'états locale. Cette influence des supercourants provient du fait que les quasiparticules allant dans le sens du supercourant ou à rebours voient leur énergie augmenter ou diminuer ce qui produit un élargissement Doppler des niveaux d'énergie. C'est un effet très subtil, décelable, en principe, à très basse température avec une pointe normale. Cependant, une pointe supraconductrice permet de s'affranchir de l'élargissement thermique usuel de 3,5kT et d'accroître ainsi considérablement la résolution énergétique, ce qui permet d'observer l'élargissement Doppler induit par les supercourants à des températures facilement accessibles (Fig. 1c). En utilisant ce moyen, nous avons ainsi pu mesurer la vitesse du superfluide en fonction de la distance au cœur de vortex et vérifier très précisément les prédictions de la théorie BCS de la supraconductivité **[3]**.

Nous avons ainsi pu mesurer à l'échelle nanométrique à la fois l'amplitude de la fonction d'onde supraconductrice et la vitesse des supercourants qui est liée au gradient de la phase de la fonction d'onde du condensat. Cette nouvelle technique n'a été validée pour l'instant que sur des supraconducteurs conventionnels mais elle devrait rapidement permettre de mieux appréhender les mécanismes en jeu dans les supraconducteurs non conventionnels.

1. Th. Proslier et al. Europhys. Lett. 73, 962 (2006)

- 2. N. Bergeal et al., soumis à PRL 2008.
- 3. A. Kohen et al. Phys. Rev. Lett. 97, 027001 (2006)

Single wall carbon nanotubes at metal surfaces

Sylvain Clair ^{1,2,3}, Yousoo Kim ¹, Maki Kawai ¹

¹Surface Chemistry Laboratory, RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

²Aix-Marseille Université, IM2NP

³CNRS, IM2NP (UMR 6242), Faculté des Sciences et Techniques, Campus de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen - Case 142, F-13397 Marseille Cedex, France

Résumé :

We investigated the adsorption of individual single wall carbon nanotubes (SWCNT) on single crystal metal surfaces by means of low-temperature scanning tunneling microscopy (LT-STM). The nanotubes were deposited by dry contact transfer (DCT) in UHV on copper and gold substrates. This method provides an excellent cleanliness of the surface and STS gives detailed information on the nature of the nanotube- metal interface and the direction of the induced charge transfer.

Recent advances in the growth, characterization, and manipulation of individual single wall carbon nanotubes (SWCNT) confirm the high potential of these molecules for applications in nanoelectronic device architectures . Important challenges yet to overcome include the reproducibility of the devices and the precise control on their characteristics. In particular, the problem of contacting a nanotube to a metal is crucial, as the conduction properties of devices may be restricted to the interface conditions with the electrodes . The early STM experiments on SWCNT have provided highly valuable details on their structure and their related electronic properties . However, little attention was given to the effect of the adsorption to a metal substrate, and basically only Au(111) surfaces were used. Here we propose investigations on the interaction of a SWCNT with the well defined Au(111), Cu(100) and Cu(111) metal surfaces.

The nanotubes were deposited by dry contact transfer (DCT) in UHV. The corresponding deposition mechanism consists of an orientation selective transfer leading to a systematic alignment of the nanotubes on the crystal surface (figure 1). Additionally, this method provides an excellent cleanliness of the surface as compared to the traditionally used drop-casting deposition method, and allows for a large range of substrates to be used in UHV contaminant-free conditions.

Our low temperature STS measurements show that the nature of the interface between a nanotube and a metal surface induces a charge transfer that directly rules the doping level of nanotubes. Whereas it is known that SWCNT on Au(111) are p-doped, we found that it is possible to produce n-doped SWCNT on Cu(111). By looking in the region around the Fermi level, the STS spectrum of a nanotube adsorbed on a metal is not symmetrically positioned around the zero bias voltage. On Au(111) the Fermi energy is shifted towards the valence band, which is to say that the nanotube is electron donor, but on Cu(111) the Fermi energy is shifted towards the conduction band, and the nanotube is electron acceptor (figure 2). Similar behavior (opposite Fermi level shift) could be observed for all the tubes, regardless of their semiconducting or metallic type. The nature of the underlying metal substrate therefore directly controls the doping level of a carbon nanotube.



Figure 1: Typical STM observation after DCT deposition (here on Cu(001)). The carbon nanotubes are lying parallel along the [1-10] direction over large areas (tunneling current 0.3 nA, sample bias +1V).



Figure 2: Differences in STS for a (7,3) nanotube adsorbed on Au(111) and on Cu(111) showing opposite Fermi level shifts.

Session lle Verte

Mercredi 19 – 8h30



- 8h30- Transport électronique dans les nanotubes de carbone associé à la microscopie à sonde de Kelvin
- 8h55- Quelques matériaux multiferroiques observés en Piezoresponse Force Microscopy (PFM)
- 9h20- Etude de l'injection de charges dans des films de polymères semiconducteurs par C-AFM
- 9h45- Mesures localisées de résistance électrique sur des nanofibres de carbone pour les interconnections avancées

Transport électronique dans les nanotubes de carbone associé à la microscopie à sonde de Kelvin

D. Brunel, D. Deresmes, H. Diesinger, T. Mélin Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie IEMN - CNRS UMR 8520 Dpt ISEN Avenue Poincaré BP 60069 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Résumé :

Dans cette présentation, nous présentons des mesures de transport couplé à de la microscopie à sonde de Kelvin d'un transistor à effet de champ fabriqué à partir d'un nanotube de carbone. La pointe AFM est utilisée pour charger localement le substrat à proximité du nanotube et modifier la conduction dans ce nanotube. Ces travaux s'inscrivent dans la thématique de la détermination du régime de transport des nanotubes de carbone par microscopie à champ proche.

Le nanotube de carbone, découvert en 1991 par Sumio Iijima [1], est un nano-objet issu de l'enroulement d'un feuillet de graphène suivant un vecteur de chiralité. Son diamètre est de quelques nanomètres pour plusieurs micromètres de long. Il peut être soit métallique, soit semi-conducteur. Les transistors à effet de champs à base de nanotubes de carbone (CNTFET) ont été présentés pour la première fois en 1998 [2,3]. Depuis 10 ans donc, de nombreux groupes de recherche s'intéressent à la physique de ces dispositifs pour en faire des candidats à l'électronique de demain, au-delà du MOSFET, qui atteindra ses limites de performances dans une quinzaine d'années [4]. L'intérêt porte donc sur la définition du transport dans ces dispositifs nanométriques. Entre le métal et le nanotube de carbone se crée une barrière Schottky du fait de la différence de leurs travaux de sortie [5]. Le régime de transport dans le nanotube de carbone peut être soit diffusif [3] soit balistique [6]. Pour démontrer ce caractère, il est possible d'utiliser la microscopie à force de Kelvin (KFM) [7]. Bachtold *et al* [8] montrent qu'un nanotube monoparoi métallique est balistique en montrant un comportement constant du potentiel le long du nanotube et une chute de potentiel au niveau des contacts.

Nous montrons dans la présentation suivante qu'un nanotube de carbone semiconducteur disposé en transistor à effet de champ (figure 1) est sensible à une perturbation électrostatique locale. Cette perturbation est créée par l'injection de charges dans le diélectrique à proximité du nanotube de carbone. Dans la figure 2(b), on peut voir l'image KFM d'un nanotube de carbone avec la tache d'injection de charges au niveau du contact métallique supérieur. Cette injection induit une modification de la conduction dans le nanotube comme montré en figure 3. L'analyse de ces résultats permet d'apporter un éclairage sur le fonctionnement d'un CNTFET en ce qui concerne la modification des bandes énergétiques. Des résultats préliminaires d'expériences KFM sous ultravide seront présentés, qui permettent une meilleure résolution spatiale, car l'imagerie en mode Kelvin est réalisée en même temps que l'imagerie de topographie en régime non-contact.





Figure 1 : (a) Schéma d'un transistor à nanotube avec le potentiel de grille appliquée sur la face arrière du substrat. (b) Image 3D AFM d'un CNTFET.



Figure 2 : (a) Topographie AFM du nanotube montré en figure 1(b), la barre d'échelle indique 1µm. (b) Imagerie KFM à l'air associée avec Vd, Vs et Vg à la masse.



Figure 3 : Caractéristiques Ids(Vds) du CNTFET en fonction de $V_{\mbox{\tiny g}}$ avant et après injection locale de charges.

Bibliographie

1. S. lijima, *Nature*, **354**, 56-58 (1991)

2. S.J. Tans, A.R. Vershueren & C. Dekker, Nature, 393, 49-52 (1998)

3. R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel & P. Avouris, Appl. Phys. Lett., 73, 2447-2449 (1998)

4. Gordon E. Moore, "Cramming More Components Onto Integrated Circuits", Electronics (1965)

5. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley Inter-Science (1981)

6. A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom & H. Dai, Nature, 424, 654-657 (2003)

7. B. N. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, & H. K. Wickramsinghe, Appl. Phys. Lett., 58, 2921 (1991)

8. A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl & P. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 26 (2000)

Quelques matériaux multiferroiques observés en Piezoresponse Force Microscopy (PFM)

S. Fusil, H. Béa, M. Bibes , E. Jaquet, C. Deranlot, A. Barthélémy, K. Bouzehouane.

Unité mixte de Physique CNRS/Thales route départementale 128, 91767 Palaiseau, France

Résumé :

Les multiferroïgues sont des matériaux singuliers qui possèdent simultanément un ordre magnétique et un ordre ferroélectrique, le plus souvent couplés entre eux (couplage magnétoélectrique). Ce caractère multifonctionnel est intéressant pour les applications. notamment en spintronique car il apporte un degré de liberté supplémentaire pour manipuler le transport dépendant du spin via la ferroélectricité. On peut ainsi imaginer des mémoires à plus de 2 états ou des mémoires magnétiques à écriture électrique [1]. Parmi ces matériaux multiferroïques, on trouve un certain nombre d'oxydes tels que le (La,Bi)MnO₃, oxyde multiferroïque ferromagnétique et ferroélectrique, ainsi que le BiFeO₃ qui est antiferromagnétique et ferroélectrique. La structure de domaines et les propriétés ferroélectriques de ces matériaux sont sondées à l'échelle nanométrique par Piezoresponse force microscopy (PFM). Le principe est basé sur la mesure de la réponse piézoélectrique (contraction/extension) du matériau soumis à un champ électrique alternatif appliqué entre la pointe de l'AFM et une électrode inférieure. Une détection synchrone acquiert la phase et l'amplitude de la réponse piézoélectrique et permet donc l'obtention des deux images correspondantes : le signal de phase cartographie le sens de la polarisation ferroélectrique sous la pointe, l'amplitude renseigne sur la norme de cette même polarisation.

Cette approche est mise à profit pour l'observation d'héterostructures élaborées par ablation laser et combinant les multiferroïques (La,Bi)MnO₃ (LBMO) ou BiFeO₃ (BFO), aux métaux ferromagnétiques SrRuO₃ et (La,Sr)MnO₃ (LSMO) [2]. On observe par exemple l'influence des différentes électrodes, de l'orientation cristalline de la structure épitaxiée et de l'épaisseur du film mince ferroélectrique [3,4]. Il est possible de reconstruire la structure ferroélectrique des couches minces en identifiant les différentes variantes de la polarisation : on utilise pour ce faire les images issues de la composante « hors plan » de la réponse ferroélectriques (déflection du cantilever) ainsi que sur les images issues de la composante « dans le plan » de cette même réponse (torsion du cantilever). Il est également possible d'obtenir des cycles hystérétiques de piezoréponse locale directement sous la pointe de l'AFM [1,5]. Les grandeurs mesurées à l'échelle nanométrique (champs coercitifs et d33) sont comparées à celles obtenues par les mesures basées sur des structures capacitives micrométriques (Fig 1). Des cycles hystéretiques « classiques » P $(\mu C/cm^2)$ = f(E kV/m) peuvent en effet également être obtenus sur des structures capacitives (30x30 um) connectées par l'intermédiaire de la pointe AFM [6]. La détermination des tensions coercitives par ces méthodes permet aussi la « lithographie » de domaines ferroélectriques en appliquant à la pointe les tensions nécessaires pour orienter la polarisation ferroélectriques dans ces films minces multiferroiques (Fig 2).







Figure 2: a) Image topographique (4x4µm) du BiFeO₃ b) Image de phase de domaines ferroélectriques alternativement up et down écrits préalablement par la pointe polarisée de l'AFM. c) Image de l'amplitude de la réponse piézoélectrique de ces mêmes domaines. La réponse s'annule aux parois de domaine.

Bibliographie

[1] Multiferroic tunnel junctions Gajek M., Bibes M., Fusil S., Bouzehouane K., Fontcuberta J., Barthélémy A. & Fert A. Nature Materials 6,296-302 (2007)

[2] Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics , Bibes M., Sirena M., Herrantz G., Bouzehouane K., Jaquet E., Fusil S., Paruch P., Dawber M., Contour J.-P., Barthelemy A. Appl. phys. lett., 2006, vol. 88, no 6

[3] Fractal dimension and size scaling of domains in thin films of multiferroic BiFeO3
 G. Catalan1, H. Béa, S. Fusil, M. Bibes, P. Paruch, A. Barthélémy, and J. F. Scott
 Phys. Rev. Lett. 100, 027602 (2008)

[4] Ferroelectricity down to at least 2 nm in multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films Bea H., Fusil S., Bouzehouane K., Bibes M., Sirena M., Herrantz G., Jaquet E., Contour J.-P., Barthelemy A. Jpn. j. appl. phys., 2006, vol. 45, no 4-7 AWARD OF THE BEST JJAP PAPER OF THE YEAR

[5] Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil Phys. Rev. B 76, 024116 (2007)

[6] Crystallographic, magnetic and ferroelectric structure BiFeO3 thin films H. Béa, M. Bibes, S. Fusil, S. Petit, K. Bouzehouane, J. Kreisel and A. Barthélémy Submitted to APL
Etude de l'injection de charges dans des films de polymères semiconducteurs par C-AFM

O. Douhéret, P. Leclère et R. Lazzaroni

Service de Chimie des Matériaux Nouveaux Materia Nova, Université Mons-Hainaut, B-7000 Mons, BELGIQUE J-C. Bolsée, A. Gadisa Dinku et J. Manca Institute for Materials Research Hasselt University, Wetenschapspark 1, B-3590 Diepenbeek, BELGIQUE

Résumé :

Cette étude traite des mécanismes spécifiques d'injection de charges dans les polymères semiconducteurs lors de caractérisation par C-AFM. L'influence de l'électrode située sous le film polymères est mise en évidence quand l'injection de porteurs a lieu à cette interface. Pour la polarité opposée, les mesures sont liées aux propriétés électriques et géométriques de la pointe. Une expression analytique du profil I-V adaptée au système pointe/film est finalement proposée.

Avec les développements récents des cellules solaires organiques et plus particulièrement les systèmes bulk heterojunction, l'emploi de la microscopie à force atomique (AFM) pour caractériser ces structures s'est généralisé. Cependant, la corrélation entre les propriétés morphologiques des couches actives et les performances photoélectriques du dispositif est rarement directe et nécessite une analyse plus approfondie des propriétés électriques locales. La C-AFM [1] qui présente une grande sensibilité (~150 fA) et une haute résolution spatiale (~20 nm) ainsi que la possibilité de mesurer localement des profils courant-tension (I-V), permet une analyse directe de ces propriétés électriques locales, et dans le cas d'un transport dans un régime SCLC (space charge limited current) une détermination de la mobilité des porteurs dans le matériau [2]. Cette mesure la mobilité locale impose cependant d'évaluer l'influence de la géométrie d'un système pointe-plan, sur les phénomènes d'injection de charges. L'objet de cette étude est donc l'analyse de profils I-V par C-AFM sur un polymère semiconducteur de type p de référence (poly(3hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)) en fonction de l'épaisseur du film (50-100 nm) et de la nature de l'électrode de contact située sous le film semiconducteur (ITO, PEDOT:PSS...). Les variations de profils I-V en fonction de l'électrode de contact sont présentées en Fig.1. Pour les tensions d'échantillon négatives, les variations de courant indiguent un transport de charge en régime SCLC pour les deux films. Cependant une différence notable de profil est observée entre les deux films pour des tensions d'échantillons positives (encart dans Fig.1). Les variations linéaires pour le P3HT sur ITO/verre indiguent un transport en régime d'injection, régit par la hauteur de la barrière à l'interface verre/ITO. Cette barrière est réduite en remplacant l'ITO par du PEDOT:PSS. Le profil I-V exponentiel résultant est attribué à la collection des trous à l'interface P3HT/pointe. Cette observation illustre l'influence de l'électrode de contact sur le profil pour des tensions d'échantillons positives, polarité pour laquelle l'injection des porteurs dominants (trous) a lieu à cette interface (Fig. 2).

A contrario, un même régime de transport pour des tensions d'échantillons négatives suggère que, pour cette polarité, le transport est limité par l'injection des trous de la pointe dans l'échantillon (Fig.2). Dans un régime de transport SCLC macroscopique conventionnel, le courant mesuré est proportionnel à l'inverse du cube de l'épaisseur du film [3]. Les résultats présentés en Fig.3 montrent au contraire une absence totale de corrélation entre le courant et l'épaisseur du film. Ces résultats suggèrent que les variations observées sur les profils I-V sont plutôt liées aux propriétés électriques et géométriques du contact pointe/P3HT qu'au processus de transport dans le film.

L'expression du courant en régime SCLC peut alors s'écrire : $I = (3\pi/2) \epsilon \mu (V^2/r)$, avec ϵ

et μ , respectivement la permittivité diélectrique et la mobilité des porteurs et r le rayon de la surface de contact pointe/P3HT **[4]**. Pour confirmer cette hypothèse, la variation des profils I-V en fonction des forces de contact pointe/P3HT est analysée.





Figure 1: Profil I-V obtenu par C-AFM sur un film de P3HT (~100 nm) pour différents substrats (ITO/verre et PEDOT:PSS /verre).

Figure 2: Schéma indiquant les lieux d'injection en fonction de la polarité de potentiel V appliqué à l'échantillon.





- A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boît, J. Vancea, H. Hoffmann, H. Altmann, G. Gieres et J. Wecker, Appl. Phys. Lett. 78, 2934 (2001).
- B. J. Leever, M. F. Durstock, M. D. Irwin, A. W. Hains, T. J. Marks, L. S. C. Pingree et M. C.Hersam, Appl. Phys. Lett. 92, 013302 (2008) et références internes.
- 3. V. Mihailetchi, J. Wildeman et P. W. M. Blom, Phys. Rev. Lett. 94, 126602 (2005).
- 4. M. A. Lampert et P. Mark, Current Injection in Solids, Academic Press (1970) page 161.

Mesures localisées de résistance électrique sur des nanofibres de carbone pour les interconnections avancées

N. Chevalier, D. Mariolle, J.C. Coiffic, S. Olivier, M. Fayolle,

S. Maîtrejean, F. Bertin, A. Chabli

CEA-LETI, MINATEC

17, rue des martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

L. Fourdrinier, H. Le Poche, S. Poncet, E. Rouvière

CEA-LITEN

17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Résumé :

Nous présentons la caractérisation électrique individuelle de nanofibres de carbone (NFC) réalisée par Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM). Après avoir introduit la la méthode de croissance, nous commenterons les mesures obtenues sur deux configurations d'intégration de NFC.

Les nanofibres de carbone possèdent des propriétés électriques et mécaniques remarquables ce qui en font des candidates potentielles pour les interconnexions des circuits électroniques de demain. Cependant, de faibles résistances de contact sont nécessaires, ce qui nécessite une compréhension fine des mécanismes mis en jeu dans les dispositifs à base de NFC. Dans cette étude, les NFC sont intégrées par une approche "bottom-up" **[1,2]**, basé sur un procédé de croissance auto alignée RF-PECVD (Radio Frequency – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à 560°C intégrant une source de carbone solide **[3]**. Ce procédé permet de contrôler l'orientation et, les dimensions des NFC. Les caractéristiques électriques de NFC individuelles sont étudiées par SSRM. Cette technique, qui sera détaillée au cours de cette contribution, est basée sur la microscopie à force atomique en mode contact et permet de cartographier la résistance d'étalement d'un échantillon dans une gamme allant de 10^3 à $10^{11} \Omega$.

Dans cette contribution, nous présenterons les résultats de caractérisation électrique individuelle de NFC pour deux configurations :

i) croissance de NFC réalisée sur un empilement Si/Ti/TiN (Figure 1) puis encapsulée dans une matrice isolante de SiO₂. Pour assurer un « bon » contact électrique avec la pointe AFM, l'extrémité des NFC est libérée par gravure sèche (plasma SF₆) ou humide (HF).

ii) croissance de NFC dans des interconnexions de largeur 140 nm (Figure 2). Nous détaillerons notamment le procédé original de réalisation permettant de localiser la croissance d'une ou de quelques NFC par via. **[4]**.

Dans les deux cas, on constate que les valeurs de résistances mesurées s'étendent sur une large gamme allant de 10 k Ω à quelques M Ω . Quelques hypothèses permettant d'interpréter cette dispersion seront présentées.





Figure 1: a) Image MEB après la croissance de NFC sur Si/Ti/TiN : hauteur moyenne de 750 nm et un diamètre moyen de 40 nm. b) Images simultanées de topographie (en haut) et de résistance (en bas) obtenues après avoir encapsulées les NFC dans une matrice de SiO₂. Scan de 5 μ m par 5 μ m. Sur l'image de topographie les NFC sont en saillies d'environ 200 nm par rapport à la surface de l'oxyde. Sur l'image de résistance, l'écart entre les NFC et la surface de l'oxyde est de 5 à 6 décades.



Figure 2 : a) Image MEB en vue de dessus après croissance localisée d'une ou de quelques NFC par via. b) Section réalisée sur les images simultanées de topographie (en insert) et de résistance sur une NFC dans un via (une valeur d'unité arbitraire correspond à une décade de résistance).

Bibliographie

1. J. Li et al., Appl. Phys. Lett. 81, 910 (2002).

- 2. Y. Ominami et al., Appl. Phys. Lett. 89, 263114 (2006).
- 3. Dijon et al., patent EP1614765 (2005) / H. Le Poche et al., Carbon, 45, (2007), 2904-2916
- 4. T. Decorps et al, Microelectron. Eng., 83, pp. 2082-2087, (2006)

Session lle de Riou

Mecredi 19 - 10h40



- 10h40- STM polarisé en spin: du nanoîlot à la molécule individuelle
- 11h05- Manipulation contrôlée et caractérisation électrique par microscopie à force atomique de nanocristaux de CdSe
- 11h30- Quantum de conductance dans une nano-jonction brisée d'or. De l'analyse statistique aux processus physiques.
- 11h55- Contrôle d'un bistable atomique par transfert de charge le long de lignes atomiques sur la surface Si(100) :H

STM polarisé en spin: du nanoîlot à la molécule individuelle

C. Iacovita, L. Limot, M. V. Rastei, B. W. Heinrich, J. P. Bucher

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur, F-67037 Strasbourg, France

Th. Brumme, J. Kortus

Institut für Theoretische Physik, TU Bergakademie, D-095099 Freiberg, Allemagne

Résumé:

Nous avons utilisés la microscopie à effet tunnel polarisée en spin afin de visualiser à basse température la polarisation en spin de molécules individuelles de Co-Phthalocyanine adsorbées sur des nanoîlots de cobalt. Une description théorique par DFT montre que la molécule et le nanoîlot sont couplés par un échange ferromagnétique.

Depuis les travaux de Julliere [1], un effort considérable a été dédié aux jonctions tunnel magnétiques. Cela a motivé de nombreuses études fondamentales sur le spin de systèmes de taille réduite tels que les agrégats des atomes ou des molécules à haut spin. et a ouvert de nouvelles voies pour l'amélioration de dispositifs magnétiques tels les capteurs et mémoires magnétiques [2]. Le but ultime dans ce domaine est la mise au point de dispositifs dont la fonctionnalité peut être réalisée au niveau du spin individuel. La visualisation de la polarisation en spin d'un atome ou d'une molécule et l'interaction avec leur environnement représente un pas essentiel vers la réalisation de cet objectif. La microscopie à effet tunnel polarisée en spin (SP-STM), qui utilise les électrons tunnel polarisés en spin injectés de la pointe vers l'échantillon magnétique, a permis des études locales sans précèdent des propriétés nanomagnétiques [3]. Parmi les succès récents on dénombre le renversement de l'aimantation d'un nanoîlot par injection d'un courant polarisé en spin [4], et l'observation directe de la polarisation de spin d'atomes individuels [5]. Ici, nous présentons une étude effectuée dans un environnent ultravide à 4.6 K de la polarisation en spin de molécules de Co-Phthalocyanine (CoPc) individuelles. Afin de figer le spin de CoPc dans le temps, nous avons déposé CoPc sur des nanoîlots de cobalt possédant à basse température une polarisation de spin perpendiculaire à la surface. La croissance des nanoîlots se fait par l'évaporation à température ambiante et en UHV de 0.7 monocouches (ML) de cobalt sur une surface propre de Cu(111). L'autoassemblage de cobalt produit des nanoîlots triangulaires avec une épaisseur de deux monocouches, dont la taille varie typiquement entre 5 et 30 nm [6]. Dans une dernière étape les molécules de CoPc sont déposées sur le substrat par sublimation toujours à température ambiante. L'image STM à courant constant montre que ces molécules s'adsorbent soit directement sur les nanoîlots soit à leurs bords (fig. 1B).

Les nanoîlots ont été choisi comme substrat parce que leur polarisation est bien connue **[6-8]**. Les pointes polarisées en spin ont été crées en recouvrant des pointes de Ni avec un couche mince de Co (3 ML) permettant d'obtenir une composante de la polarisation soit parallèle soit antiparallèle à la surface. Les dl/dV en fonction de la tension de l'échantillon (ici enregistrés en superposant une modulation sinusoïdale à la tension de la jonction de 5 mV rms en l'amplitude à une fréquence de 7 kHz) sont caractérisés par une résonance polarisée en spin à -0.28 V en dessous de l'énergie Fermi (fig. 1C). Cette résonance résulte de l'hybridation d'états s-p avec la bande d_{3z^2,r^2} de spin minoritaire **[6]**.

L'amplitude de la résonance dépend fortement de la polarisation en spin de nanoîlots de Co: celles qui présentent un signal dl/dV fort à -0.28 V sont désignées comme parallèles (noté "↑↑"), tandis que les autres comme antiparallèles (noté "↑↓") (fig. 1A).Tous les spectres ont été enregistrés sur des nanoîlots d'empilement hcp avec des dimensions latérales supérieure à 12 nm. Cela élimine toute contribution structurale liée à l'empilement [8] ou aux relaxations des liaisons Co-Co [6]. Les dl/dV polarisés en spin de CoPc ont été acquis en positionnant la pointe au-dessus de l'ion métallique de la molécule. Pour toutes les molécules de CoPc situées sur des nanoîlots ↑↑, une grande résonance centrée à -0.19 V est détectée, tandis qu'une résonance d'amplitude plus faible apparaît sur des nanoîlots ↑↓. Ce contraste dans la conductance différentielle au centre de la molécule de CoPc montre que l'ion de Co est polarisé en spin. Pour mieux cerner l'origine de cette polarisation des calculs DFT sont en cours. De résultats préliminaires après relaxation du système modèle (constitué d'une molécule unique de CoPc sur deux couches de cobalt reposant sur trois couches de Cu) montrent que CoPc s'adsorbe avec l'ion central directement au-dessus d'un atome du nanoîlot. La distance entre l'ion de CoPc et l'atome est estimée à 0.22 nm, en accord avec le couplage ferromagnétique trouvé.





Fig. 1: (A) Image dI/dV polarisée en spin de nanoîlots de Co sur la surface de Cu(111) à -0.28 V. (B) Image STM avec des molécules de CoPc adsorbées sur un nanoîlot de Co (28 x 28 nm², 0.1 V, 0.5 nA). (C) La conductance différentielle polarisée en spin pour deux nanoîlots de Co avec une polarisation opposée

Bibliographie:

1. Julliere, M.: "Tunnelling between ferromagnetic films" Phys. Lett. A 54, 225, (1975).

2. Zutic, I., Fabian, J. & Das Sarma, S.: "Spintronics: Fundamentals and Applications" Rev. Mod. Phys. 76, 323, (2004).

3. Bode, M.: "Spin-Polarized Scanning Tunnelling Microscopy" Rep. Prog. Phys. 66, 523, (2003).

4. Krause, S., Berbil-Bautista, L., Herzog, G., Bode, M. & Wiesendanger, R.: "Current-Induced Magnetization Switching with a Spin-Polarized Scanning Tunnelling Microscope" Science **317**, 1537, (2007).

5. Yajyon, Y., Brar, V.W., Senapati, L., Erwin, S.C. & Crommie, M.F.: "Observing Spin Polarization of Individual Magnetic Adatoms" Phys. Rev. Lett. **99**, 067202, (2007).

6. Rastei, M.V., Heinrich, B.W., Limot, L., Ignatiev, P.A., Stepanyuk, V.S., Bruno, P. & Bucher, J.P.: "Sizedependent Surface States on Strained Cobalt Nanoislands on Cu(111)" Phys. Rev. Lett. **99**, 246102,(2007).

7. Diekhöner, L., Scheider, M.A., Baranov, A.N., Stepanyuk, V.S., Bruno, P. & Kern. K.: "Surface States of Cobalt Nanoislands on Cu(111)" Phys. Rev. Lett. **90**, 236801,(2003).

8. Pietzsch, O., Kubetzka, A., Bode, M. & Wiesendanger, R.: "Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111)", Phys. Rev. Lett. **92**, 057202, (2004).

Manipulation contrôlée et caractérisation électrique par microscopie à force atomique de nanocristaux de CdSe

E. Tranvouez*, E. Boer-Duchemin, G. Comtet, G. Dujardin

Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Bât. 210 - Université Paris-Sud, 91405 Orsay

C. Devillers, V. Huc

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Bât. 420 - Université Paris-Sud, 91405 Orsay

* edern.tranvouez@u-psud.fr

Résumé :

Le contrôle de la manipulation et la caractérisation électrique sont essentiels pour le développement et la mise en place de dispositifs électroluminescents à base de nanocristaux (NCx). Le contrôle de cette manipulation par microscopie à force atomique (AFM) nécessite un contrôle du point d'application de la force sur le NCx et une connaissance des forces impliquées. Nous présenterons aussi les caractérisations électriques sous pointe AFM de ces NCx sur la surface atypique qu'est le diamant hydrogéné.

Les nanocristaux (NCx) possèdent un rôle indéniable à jouer aussi bien pour l'électronique que l'optoélectronique. En effet ils sont, de par leurs dimensions et des propriétés qui en découlent, un candidat idéal pour des applications telles que le stockage de données ou encore l'émission et la détection de photon unique. Pour ces raisons, nous nous proposons d'étudier les capacités de NCx colloïdaux de CdSe dans l'émission de photons et la transmission d'excitation inter-NCx, ceci lors d'une excitation électronique. Ces études doivent faire intervenir à la fois une étape de manipulation pour définir un réseau de NCx pouvant communiquer et une étape de caractérisation électrique pour définir le mécanisme de l'excitation électrique dans l'émission de photon. Ce sont ces deux étapes importantes, faisant toutes deux appellent à la microscopie à force atomique, qui seront présentées.

La première partie portera donc sur nos travaux sur la manipulation de NCx allongés de CdSe (ou nanobâtonnets) déposés sur une surface de graphite HOPG. Le choix de cette surface n'est pas anodin puisqu'il a été montré qu'il existe une interaction importante entre les ligands de surface des NCx et la surface du graphite [1] qui engendre une autoorganisation des nanobâtonnets (selon trois directions préférentielles). Les manipulations, en raison des dimensions de ces nanobatonnets (50 par 5 nm), ont été réalisées à l'aide d'un programme développé au laboratoire [2] offrant un contrôle à la fois sur le point d'application et l'intensité de la force utilisée. Un enregistrement de la déflexion en parallèle à des simulations nous permet aussi d'estimer les forces latérales pendant la manipulation. Les manipulations réalisées de cette manière montrent une influence très importante du point d'application de la force sur la manipulation. Ainsi les translations ne peuvent être obtenues, comme l'illustre la figure 1.A, que lors d'une application de la force au centre de masse du nanobâtonnet; a contrario une rotation pourra principalement être obtenue en appliquant la manipulation en périphérie du nanobatonnet (cf figure 1.A). Nous montrerons qu'il existe aussi une très forte asymétrie dans les mouvements accessibles qui interdit toute manipulation longitudinale (le long de l'axe du bâtonnet). Ces résultats seront discutés en termes de force et de frottement qui interviennent pendant la manipulation des nanobâtonnets.

La seconde partie de cette présentation portera sur la caractérisation électrique par microscopie à force atomique de ces mêmes NCx et de la surface les supportant. On mettra l'accent sur le but de cette étude qui est de démontrer la possibilité d'obtenir une émission de lumière électro-induite avec ces NCx. Cette deuxième partie de l'étude est réalisée sur la surface du diamant hydrogéné pour ses propriétés de conduction de surface, de transparence à la longueur d'onde d'émission des NCx (aux alentours de 800nm) et son grand gap. Nous présenterons donc les résultats sur la caractérisation électrique de cette surface atypique (cf figure 1.B) et les premières mesures de courant au travers de ces NCx.



Figure 1: En A, la réalisation d'une rotation et d'une translation contrôlées d'un même nanobâtonnet. Les images a) et c) montrent le bâtonnet avant respectivement la translation et la rotation et les images b) et d) après ces mêmes manipulations. Sur ces quatre images la flèche jaune et la trace bleue présentent respectivement le déplacement de la pointe et l'emplacement du nanobâtonnet enregistrés dans les deux cas par le programme de manipulation [2]. En B, l'image topographique et de cartographie de courant de la surface du diamant pour une tension négative appliquée sur la surface. Sur cette image on peut voir que la conductivité de surface (courant négatif donc zones conductrices en noir) est anisotrope et qu'elle est présente principalement sur une des pentes des rayures de polissage.

Bibliographie

- 1. R.Bernard et al, Phys. Rev. B 75(2007) 045420
- 2. E. Tranvouez, E. Boer-Duchemin, G. Contet and G. Dujardin Rev. Sci. Inst. 78 (2007) 115103

Quantum de conductance dans une nano-jonction brisée d'or. De l'analyse statistique aux processus physiques.

Thomas Leoni, Hubert Klein, Nadine Candoni, Petar Vidakovic, Philippe Dumas*

CINaM (ex CRMCN), UPR CNRS, Campus de Luminy case 913 13288 Marseille cedex 9

Résumé :

Une analyse statistique des "plateaux" de conduction observés dans le cadre d'un transport balistique est proposée. Elle permet d'aller au delà de la manifestation spectaculaire de la quantification de la conductance et d'obtenir des informations précieuses sur ce qu'il se passe dans ces nanofils d'or.

Dans un conducteur métallique de longueur inférieure au libre parcours moyen des électrons (variable selon la cristallinité, les phonons, etc...), la loi classique ($R=\rho.L/S$) exprimant la variation de la résistance R du conducteur en fonction de sa longueur L n'est plus satisfaite. En effet, les électrons n'ont pas l'opportunité de diffuser dans le cristal tant leur trajet à travers celui-ci est court. C'est ce que l'on appelle le transport balistique. Dans ce régime de transport, l'un des phénomènes les plus remarquables est que, pour une section S donnée, la conductance G = 1/R se réduit à celle des contacts et est indépendante de la longueur L. A l'échelle à laquelle nous travaillons, la section est de l'ordre de quelques d'atomes (1 à 10). La conductance est donc quantifiée. De plus, on peut montrer [1,2] et vérifier expérimentalement (Figure 1) que cette quantification de la conductance a lieu, pour l'Au, par multiples entiers d'un quantum de conductance désigné par G₀ et d'une valeur égale à $2e/h \sim 8 10^5$ Siemmens.



Figure1 : Courbes de conductance typiques lors de la rupture du contact et histogramme d'un ensemble d'expériences (ici ~10000) en clair ou gris et (en sombre ou rouge) des courbes (~40%) ne présentant pas de plateau autour de G_0 .

Très souvent l'analyse s'arrête à ce stade. L'objet de notre travail et d'y regarder de plus près et de mettre en évidence des phénomènes moins spectaculaires.

Nous avons fabriqué ce type de conducteur balistique en dévoyant un STM de son usage traditionnel. En enfonçant délicatement une pointe en or dans une surface d'or puis en l'éloignant jusqu'à la rupture complète du contact (régime tunnel), on se met dans une situation propice. On décrit ainsi (à tension de polarisation constante) la courbe de conductance qui exhibe ces fameux plateaux. Mais avec quel taux de succès, avec quelle durée de vie, avec quels écarts au transport balistique idéal **[3]** fabrique-t-on ces fils monoatomiques ? Autant de questions auxquelles nous avons tenté d'apporter des réponses statistiques.

Nous avons donc développé les outils logiciels pour isoler les plateaux. Le principe est de reproduire numériquement ce que notre oeil et notre cerveau font quand ils repèrent naturellement un plateau. Sans entrer dans les détails, on détecte les sauts de conductance. Un plateau est compris entre deux sauts de conductance.

Le traitement statistique de plusieurs dizaines de milliers d'évènements a permis d'extraire quelques caractéristiques des plateaux : la probabilité d'obtenir un plateau autour de 1 ou 2 G₀, leur durée de vie (Figure 2), leur position moyenne ou, plus généralement les écarts au transport balistique parfait.



Figure 2 : histogramme des durées de vie du plateau autour de G_0 . Sa forme est celle d'une exponentielle décroissante. La durée de vie de plateaux autour de 1 et de $2G_0$ sera comparée.

Bibliographie

1. N. Agrait, A. Levy Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, "Quantum properties of atomic-sized conductors "Phys. Rep. 377, 81 (2003).

2. Elke Scheer *et al* "The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single atom contact". Nature vol **394** 154-157 (1998)

3. N.Agrait , C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, S. Vieira "Electron transport and phonons in atomic wires" Chemical Physics **281** (2002) 231–234

* Contact : philippe.dumas@esil.univmed.fr

Contrôle d'un bistable atomique par transfert de charge le long de lignes atomiques sur la surface Si(100) :H

A. Bellec, D. Riedel, G. Dujardin Laboratoire de Photophysique Moléculaire Bâtiment 210, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Résumé :

Le transfert de charge sur la surface Si(100) :H a été étudié à basse température (SK) par microscopie à effet tunnel. La mesure du transfert est effectuée en créant une charge positive, par l'intermédiaire de la pointe STM, à l'une des extrémités d'une ligne est connectée à un bistable atomique qui change d'état si le transfert de charge a lieu. Les résultats montrent qu'il est plus efficace d'activer le basculement du bistable atomique au travers de lignes Si-H qu'au travers de lignes de liaisons pendantes. De plus, au niveau de la connexion entre le bistable et la ligne atomique, le processus de transfert est modifié et montre une anisotropie importante.

Pour qu'un nano-objet fonctionnalisé unique puisse être utilisé comme un composant électronique (porte logique, mémoire...), l'un des points cruciaux est de maîtriser l'échange d'information entre le nano-objet et son environnement. Ainsi il est nécessaire de contrôler précisément aussi bien le couplage entre deux nano-objets que leur connexion à des lignes atomiques, elles mêmes reliées au monde extérieur. C'est dans ce contexte que nous avons étudié, par microscopie à effet tunnel à 5K, le transfert de charge sur la surface de Si(100) – (2x1):H dopée n.

Les calculs effectués par Doumergue *et al.* sur la surface de Si(100) :H ont montré que le transfert d'électrons au travers d'une ligne de liaisons pendantes était possible [1]. Cependant, pour ces calculs la ligne considérée est connectée à chacune de ses extrémités à des électrodes en or. Malheureusement, il n'est actuellement pas possible de reproduire expérimentalement ce type de dispositif. Pour remédier à ce problème, nous avons mis au point une nouvelle méthode où la pointe STM, positionnée au-dessus de l'une des extrémités de la ligne, permet l'injection locale d'une charge. A l'autre extrémité, l'électrode en or est remplacée par un bistable atomique qui change d'état quand la charge est transférée par la ligne atomique. Le principe de cette mesure est schématisé sur la figure 1.



Figure 1: Schéma de principe pour la mesure du transfert de charge. La pointe STM est positionnée au-dessus de l'une des extrémités de la ligne, l'autre extrémité est connectée à un bistable atomique. Les disques gris schématisent les atomes d'hydrogène et les disques blancs les liaisons pendantes de silicium.

Le bistable atomique, créé par la désorption locale d'un atome d'hydrogène [2], est constitué par un dimère d'atomes de silicium portant un unique atome d'hydrogène. Comme le montre la figure 2, ce dernier est situé sur l'un des côtés du dimère. Par une injection de charge, il peut être basculé de l'autre côté du dimère ; et ce, de manière réversible. Ainsi ce système possède deux états qui correspondent à la position de l'atome d'hydrogène sur le dimère. Le changement d'un état à l'autre est dû à la création d'un trou dans une orbitale centrée sur le dimère [3-4]. C'est ce basculement réversible de l'atome d'hydrogène qui est utilisé pour prouver que le transfert de charge a eu lieu.



Figure 2: Topographies à V_s =-1,7Vet I=69pA et schémas en coupe du bistable atomique. L'atome d'hydrogène se situe sur la droite ou sur la gauche du dimère.

Le transfert de charge a été testé pour deux types de lignes atomiques : des lignes de liaisons pendantes de silicium ; et, des lignes de liaisons Si-H. Les lignes de liaisons pendantes sont créées par la désorption un à un d'atomes d'hydrogène à l'aide de la pointe STM. Pratiquement, la mesure s'effectue en trois étapes :

- La ligne et le bistable sont imagés afin de connaître l'état initial du système (atome d'hydrogène sur la gauche ou sur la droite du dimère)
- 2) Une charge (positive) est créée localement par la pointe STM à l'une des extrémités de la ligne atomique
- La ligne et le bistable sont de nouveau imagés afin de connaître l'état final du système (basculement ou non de l'atome d'hydrogène)

Par cette méthode, une probabilité de changement d'état du bistable est obtenue. Pour que cette mesure soit correcte, elle doit être répétée un grand nombre de fois. Par ce moyen, nous avons obtenu les probabilités de basculement du bistable pour des lignes de différentes longueurs et de différentes orientations (parallèle ou perpendiculaire aux rangées de dimères sur Si(100) :H). Comme chaque changement d'état correspond au passage d'un électron au travers de la ligne, il est possible de déduire un rendement par électron pour les différentes lignes.

De manière surprenante, les résultats ont montré que le transfert de charge est plus efficace au travers des lignes de Si-H qu'au travers des lignes de liaisons pendantes. Ceci peut être expliqué par le fait que sur la surface de Si :H de type n, les liaisons pendantes portent une charge négative fixe **[5]**. Ainsi la présence de ces charges le long de la ligne de liaisons pendantes semble diminuer l'efficacité du transfert.

Les mesures sur les lignes de Si(100) :H ont été effectuées pour différentes longueurs déterminées par la distance entre la pointe et le bistable. Il apparaît que pour des lignes courtes, l'état initial du bistable joue un rôle important. Une forte anisotropie de la surface de Si :H est alors mise en évidence. Pour des lignes plus longues, le transfert de charge est toujours possible, mais au contraire des lignes courtes, l'état initial du bistable ne semble plus avoir d'influence.

Des calculs sur les orbitales présentes autour du bistable, sont menés afin de comprendre quels sont les couplages électroniques mis en jeu pour permettre l'activation du basculement de l'atome d'hydrogène à distance.

Bibliographie

1. Doumergue, P. et al.: "Conductance of a finite missing hydrogen atomic line on Si(001)-2x1-H" . Phys. Rev. B 59, 15910-15916, 1999.

2. Soukiassian, L. et al.: "Atomic-scale desorption of H atoms from the Si(100)-2x1:H surface: Inelastic electron interactions". Phys. Rev. B 68, 035303, 2003.

3. Quaade, U.J. et al. : "Mechanism of single atom switch on silicon" Surf. Sci. 415 (3), L1037-L1045, 1998.

4. Stockbro, K. et al.: "Electronic mechanism of STM-induced diffusion of the hydrogen on Si(100)". Faraday Discussions 117,231-240, 2000.

5. Liu, L. et al.: "Scanning tunneling microscopy observation of single dangling bonds on the Si(100) 2x1:H surface". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 705, Y6.6.1-Y6.6.6, 2002.

Session lle de Jarre

Mercredi 19 – 14h30



- 14h30- STM et orbitales moléculaires
- 14h55- L'AFM non-contact peut-il résoudre des questions pendantes sur les matériaux naturels? L'antigorite : exemple d'un minéral complexe
- 15h20- Développement de nouveaux matériaux d'électrodes à l'aide de l'AFM à pointe conductrice

STM et orbitales moléculaires

O. Guillermet, C.J. Villagomez Ojeda, T. Zambelli, C. Coudret, S.Gauthier CEMES -GNS

29, rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse

Résumé :

L'observation d'orbitales moléculaire est aujourd'hui rendue possible par différentes techniques expérimentales, dont la microscopie a effet tunnel. Celle-ci est fortement dépendante du couplage entre la molécule et son substrat. Nous comparons l'aspect des orbitales moléculaires de l'indigo déposé sur une bicouche de NaCl, ainsi que sur une monocouche d'indigo.

Pendant longtemps, le modèle des orbitales moléculaires (OM) est resté un outil théorique permettant d'expliquer, entre autre, la réactivité des molécules. L'observation d'OM est aujourd'hui rendue possible par différentes techniques expérimentales, dont la microscopie a effet tunnel (STM). Cette technique, initialement développée pour obtenir une topographie de surface conductrice, permet également d'obtenir la géométrie d'OM de molécules adsorbées. Cependant, les conditions d'observation des OM par STM font intervenir différents paramètres comme le type de molécule, ainsi que le substrat employé. Ainsi, pour une même molécule, il n'est pas rare d'observer un aspect plus ou moins proche de celui d'une de ses orbitales en fonction du substrat.

Il est connu qu'un couplage «fort» entre la molécule et le substrat semble être la cause principale de la non-résolution des OM. Un moyen retenu pour observer les OM consiste donc à diminuer ce couplage en déposant les molécules sur des surfaces de semi-conducteurs ou d'isolants. C'est ainsi que les orbitales du C₆₀ ont pu être observées sur la 7x7 du Si(111) **[1]**.





Figure 1 : à gauche, image STM de la HOMO du pentacene sur NaCl; au centre image STM de la HOMO du methylterrylene sur NaCl; à droite image de la LUMO du methylterrylene sur NaCl

6.4Å

J. Repp et al. ont été les premiers à utiliser des films minces isolants pour découpler les OM du substrat **[2]**. Lors des premières expériences, une bicouche de NaCl a été employée pour l'observation des orbitales du pentacene. Les images obtenues (fig.1) et les résultats de STS sont en bon accord avec les calculs de la HOMO et de la LUMO de la molécule libre. Plus récemment, l'analyse par STM de dérivés du terrylene sur NaCl a confirmé la capacité de la couche isolante à découpler la molécule du substrat **[3]**.

Dans le prolongement de ces experiences, nous nous sommes intéressés au dépôt de la molécule d'indigo sur une bicouche de NaCl sur Cu(111). L'indigo est un colorant qui présente de ce fait un faible gap optique HOMO-LUMO ce qui devrait faciliter l'observation des OM par STM. Les différents résultats montrent que l'aspect des OM et leurs positions en énergie sont fortement influencées par l'environnement des molécules. Dernièrement, nous nous sommes rendus compte qu'une monocouche d'indigo déposée sur cuivre suffisait à découpler les molécules placées en seconde couche du substrat, permettant ainsi l'observation des OM pour des valeurs de la tension tunnel déterminées. L'origine de ce decouplage pourrait être lié au décalage de la LUMO entre la première et seconde couche observé expérimentalement.





Figure 2 : à gauche, image STM de la LUMO de l'indigo sur NaCl; à droite, image de la LUMO de l'indigo sur une monocouche d'indigo

Bibliographie

- 1. J.I. Pascual et al. Chem. Phys. Lett. 321 (2000) 78-82
- 2. J. Repp et al. Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 026803
- 3. C. J. Villagomez Ojeda et al. Chem. Phys. Lett. 450 (2007) 107

L'AFM non-contact peut-il résoudre des questions pendantes sur les matériaux naturels? L'antigorite : exemple d'un minéral complexe

E. Palacios-Lidón, O. Grauby, C. R. Henry, C. Barth, A. Baronnet, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 09, France

Résumé :

L'AFM non-contact sous ultra vide a été utilisée pour la caractérisation de surface du minéral antigorite. Des surfaces (001) de clivage et de croissance ont pu être distinguées et leurs topographies précisées grâce à leurs images en haute résolution, puis comparées aux modèles de cette structure modulée. Enfin cette étude remet en question la validité d'une partie de la structure classique de ce minéral.

Ces dernières années l'AFM non-contact sous ultra vide est devenue une technique importante pour la caractérisation des surfaces d' isolants [1] même à l'échelle atomique [2]. Jusque là, la plupart des études ont été faites sur des cristaux synthétiques à petites mailles cristallines. Peu de travail a été fait sur des silicates naturels [3]. Nous montrons que l'AFM non-contact sous ultra vide est un outil très puissant pour visualiser aussi les surfaces cristalline modulées. Cette technique donne des informations précieuses sur des parties douteuses de la structure atomique de ces matériaux complexes.

Nous avons choisi l'antigorite comme un surface modèle à cause de son rôle clé dans la dynamique de la terre. L'antigorite (a) est un phyllosilicate à couches polaires modulées appartenant à la famille des serpentines [4]. C'est un minéral relais lors du transport de l'eau océanique vers le manteau supérieur et il contribue à la fusion des roches sous les continents [5]. Il agit également comme lubrifiant lors du frottement des plaques subductées contre le manteau, limitant ainsi la fréquence des séismes [6].

L'échantillon utilisé est un pseudo monocristal d'antigorite faiblement interstratifié par des nanotubes de chrysotile, provenant de la mine de fer de Kovdor (Russie). Il a été prélevé sous forme de lamelle puis collé sur le porte-échantillon de l'AFM. Ensuite l'échantillon a été introduit dans la chambre et clivé sous ultra vide (2 x 10⁻¹⁰ mbar) avant l'imagerie AFM.

Après clivage, les surfaces (001) de l'antigorite sont exposées. Deux types ont pu être clairement distinguées: des surfaces de clivage et des surfaces de croissance. Dans les deux cas la visualisation de la modulation géométrique de l'antigorite a été possible pour la première fois. Les topographies de surfaces parfaites de croissance et de clivage ont pu être distinguées grâce à l'analyse des amplitudes de modulation et grâce à leurs comparaisons avec les modèles de la structure atomique classique de ce minéral (Fig 1). Enfin la structure de la surface de clivage a été confirmée par des images à résolution atomique. Ces images indiquent des retouches nécessaires à apporter à la structure antigorite, en particulier au niveau des inversions de polarité des couches tétraédriques.



Figure 1- Topographie des faces (001) de l'antigorite : de croissance (à gauche), de clivage (à droite). Profils expérimentaux des modulations (en bas) et leurs solutions structurales proposées (en haut).

Bibliographie

1. Morita, S. Meyer, S. & Wiesendanger, R: "Noncontact AFM" Springer Verlag, Berlin, 2002.

2. Barth, C. & Henry, C.R. "Atomic resolution imaging of the (001) surface of UHV cleaved MgO by dynamic scanning force microscopy" *Phys. Rev. Lett.*, 91, 196102-05, 2003.

3. Wicks, F. J. Kjoller, K. & Henderson, G. S." Imaging the hydroxyl surface of lizardite at atomic resolution with the atomic force microscope" *Canadian Miner.* 30, 83 1992.

4. Wicks, F. J. & O'Hanley, D.S."Serpentine minerals: structures and petrology". In: *Hydrous Phyllosilicates*, Chap. 5, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 19, 91, 1988.

5. Ulmer, P. & Trommsdorff, V. « Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism, *Science*, 268, 858, 1995.

6. Hilairet, N. Daniel I. & Reynard B. « Equation of state of antigorite, stability field of serpentines, and seismicity in subduction zones » Geophys. Res. Lett. 33, L02302, doi : 10.1029/2005GL024728

Développement de nouveaux matériaux d'électrodes à l'aide de l'AFM à pointe conductrice

P. Martinhon-Tamiasso, H. Cachet, C. Deslouis, A. Pailleret

CNRS-UPR 15 Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (Case courrier 133), 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

Résumé :

Dans le cadre d'une activité destinée à développer de nouveaux matériaux d'électrodes performants, le LISE s'intéresse tout particulièrement aux matériaux à base de nitrure de carbone amorphe (a-CNx). Les premières études électrochimiques les concernant ont rapidement permis de réaliser qu'ils pouvaient rivaliser avec les matériaux de type diamant dopé bore (BDD). La contribution qui suit porte plus spécifiquement sur les apports de la microscopie à force atomique en mode current-sensing (CS-AFM) à leur caractérisation et à leur développement. Ce mode a permis en effet d'observer et de quantifier, en fonction du taux d'azote incorporé, des rugosités extrêmement faibles ainsi que des hétérogénéités de conductivité de surface à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. La conductivité de surface a été plus amplement caractérisée à l'aide de courbes courant-tension également obtenues par CS-AFM. Ce même mode a également permis d'observer deux types de mécanismes de nanopatterning agissant sur la topographie locale et/ou sur la conductivité de surface. Ces différentes observations augmentent l'intérêt de ces matériaux tout en posant la question de l'existence d'hétérogénéités de leur réactivité électrochimique.

En électrochimie, l'étude de mécanismes électrochimiques dépend beaucoup des performances du matériau d'électrode utilisé notamment pour l'électrode de travail. De même, le développement et la rentabilité de nombreux procédés électrochimiques industriels (traitement d'effluents liquides (réduction électrochimique des nitrates côté cathodique, dégradation oxydative des polluants organiques côté anodique), électrocatalyse, électrosynthèse, capteurs électrochimiques, biocapteurs, etc) reposent sur un choix judicieux du matériau d'électrode. Enfin, les propriétés de surface (rugosité, groupements fonctionnels de surface, mouillabilité, propriétés acido-basigues, etc) de ces matériaux conditionnent les stratégies de fonctionnalisation chimique de leur surface et par conséquent l'identification d'applications nouvelles. Toutes ces raisons conduisent à une recherche active de nouveaux matériaux d'électrodes plus performants et moins coûteux que ceux couramment utilisés en électrochimie (or, platine, carbone vitreux notamment). Suite à des travaux précurseurs [1], l'UPR 15 LISE développe une activité de recherche dont le but est de comprendre, d'optimiser puis ultérieurement d'exploiter les propriétés électrochimiques remarquables observées pour ces matériaux a-CNx (large fenêtre de potentiel supérieure à 3 V. faibles courants résiduels, différence de potentiels de pics très satisfaisante pour une sonde redox classique comme [Fe(CN₆)]^{3-/4-} [2-9].

Dans ce cadre, cette contribution porte sur les apports de la microscopie à force atomique, principalement en mode current-sensing (CS-AFM), à la caractérisation de films fins de a-CNx déposés sur silicium dopé n (résistivité: 0.008-0.02 Ω .cm) ou intrinsèque par pulvérisation réactive à cathode magnétron en radiofréquences. Cette technique utilise notamment une cible de graphite et un plasma Ar/N₂ dont la proportion en diazote est choisie en fonction du contenu en azote que l'opérateur souhaite incorporer dans le film. Lorsque les dépôts sont réalisés sur Si dopé, une mesure par XPS du taux d'azote réellement incorporé dans ces matériaux en fonction du taux d'azote présent dans le plasma a montré deux régimes d'incorporation. Le premier régime correspondant à des taux d'azote dans le plasma inférieurs à 3.7 % apparaît nettement plus efficace que le second. L'imagerie par CS-AFM de ces films a montré l'influence du substrat et du taux d'azote sur leur topographie essentiellement granuleuse et homogène ainsi que sur leur

conductivité de surface. Leur RMS augmente linéairement de 3 à 49 angströms et leur conductivité de surface augmente lorsque le taux d'azote dans le plasma passe de 1 % à 30 %. Pour information, des films fins de a-CNx déposés sur silicium intrinsèque présentent quant à eux une topographie assez différente avec deux tailles de grains caractéristiques. Ces observations topographiques et électriques fournissent de précieux indices sur le mécanisme de germination-croissance de ces films. L'imagerie par CS-AFM des films déposés sur silicium dopé montre également des hétérogénéités flagrantes de conductivité de surface à l'échelle nanométrique qui sont assez bien corrélées avec la topographie, mais dans le plan de l'image seulement et non pas en trois dimensions. Leurs conductivités moyennes de surface dépendent du taux d'azote incorporé, comme le montrent les images de conductivité ainsi que des courbes courant-tension également obtenues par CS-AFM et interprétées à l'aide de modèles connus. Les caractérisations électriques et topographiques à l'échelle nanométrique réalisées par CS-AFM et résumées ci-dessus ont aussi permis de mettre en évidence des procédés de nanopatterning qui permettent de modifier localement la conductivité locale de surface et/ou la topographie pour des tensions positives élevées (~ 8 V). Les mécanismes impliqués ici seront discutés en fonction des observations recueillies expérimentalement ou dans la littérature.



Toutes ces données sont évidemment cruciales sur un plan fondamental pour développer une meilleure compréhension du rôle de l'azote sur le mécanisme de dépôt de ces films, la structure, le type de conduction, les groupements fonctionnels de surface et la réactivité électrochimique de ces matériaux a-CNx. Cependant, elles laissent ouverte la question de l'existence d'hétérogénéités de réactivité électrochimique. Elles conduisent également au développement et/ou à l'identification de nouveaux champs d'applications, éventuellement au-delà de ceux impliquant les matériaux d'électrodes.

Bibliographie

1. K. Yoo, B. Miller, R. Kalish and Xu Shi, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2 (1999) 233.

2. H. Cachet, C. Deslouis, M. Chouiki, B. Saidani, N.M.J. Conway and C. Godet, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) E233.

3. G. Adamopoulos, C. Godet, C. Deslouis, H. Cachet, A. Lagrini and B. Saidani, *Diamond and related materials*, 12 (2003) 613-617

4. A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, H. Cachet, *Thin Solid Films*, 482 (2005) 41-44.

A. Lagrini, Deslouis C., Cachet H., Benlahsen M., Charvet S, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 245-248.
 H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Lagrini. V. Vivier, M. Benlahsen, S. Charvet, Electrochem.

Commun., 7 (2005) 496-499. 7. H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Lagrini, V. Vivier, Surf. Interface Anal., 38 (2006) 719-722. 8. A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, H. Cachet and C. Deslouis, Diamond and Related Materials, Volume 16. Issues 4-7. April-July 2007. Pages 1378-1382

9. P. Tamiasso-Martinhon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, soumis à Electrochimica Acta.

Session Ile Maire

Mercredi 19 - 17h30



- 17h30- Imagerie AFM à haute vitesse de la lithostathine, une protéine associée à la maladie d'Alzheimer
- 17h55- Complémentarité d'études de chromosomes par AFM, EFM et SNOM – Expériences préliminaires
- 18h20- Etude de biofilms cyanobactériens par des méthodes électriques et électro-chimiques locales.

Imagerie AFM à haute vitesse de la lithostathine, une protéine associée à la maladie d'Alzheimer

P.E. Milhiet ¹, D. Yamamoto ², S. Marchal ³, O. Berthoumieu ¹, C. Le Grimellec ¹, J.M. Verdier ³, T. Ando ²

¹ Centre de Biochimie Structurale, UMR5048 CNRS, UMR554 INSERM, Université Montpellier I et II

29, rue de Navacelles, 34090 Montpellier, pem@cbs.cnrs.fr

² Department of Physics, Kanazawa University

Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

³ MMDN, UMR710 INSERM, Université Montpellier 2

Place Eugène Bataillon-CC105 - 34095 Montpellier

Résumé :

Les maladies neurodégénératives sont généralement associées à des lésions neuronales qui semblent induites par l'accumulation extracellulaire de protéines présentant une maturation anormale. La lithostathine est une protéine retrouvée sous forme de dépôts fibrillaires dans le cerveau de patients atteints de maladie d'Alzheimer et de maladies à prions **[1,2]**. Une auto-maturation protéolytique de sa partie N-terminale génère un polypeptide responsable de sa polymérisation et de la formation de fibriles.

Afin de caractériser la structure et la dynamique des fibres de lithostathine, nous avons utilisé le microscope AFM à haute vitesse, développé dans le laboratoire du Pr Ando au Japon [3]. Nous avons pu mettre en évidence la structure hélicoïdale des fibrilles de lithostathine, formée à partir de 2 filaments. Ces filaments ont une forte tendance à s'associer pour former des faisceaux. L'acquisition d'une image par seconde a permis d'analyser la dynamique de ces assemblages et de donner quelques indices sur les mécanismes de leur formation.

Références

- 1. Duplan, L.; Michel, B.; Boucraut, J.; Barthellémy, S.; Desplat-Jego, S.; Marin, V.; Gambarelli, D.; Bernard, D.; Berthézène, P.; Alescio-Lautier, B.; Verdier, J.M. Neurobiol. Aging, 22, 79-88. (2001).
- 2. Laurine E.; Grégoire C.; Fändrich M.; Engemann S.; Marchal S.; Thion L.; Thimonier J.; Mohr M.; Monsarrat

B.; Michel B.; Dobson C.M.; Wanker E.; Erard M. and Verdier J.M. J. Biol. Chem., 278, 51770-51778. (2003).

^{3.} Ando, T. Uchihashi, T., Kodera, N., Yamamoto, D., Taniguchi, M., Miyagi, A. and Yamashita, H. High-speed atomic force microscopy for observing dynamic biomolecular processes. J. Mol. Recognit. 20:448-458 (2007).

Complémentarité d'études de chromosomes par AFM, EFM et SNOM – Expériences préliminaires

L. Nativel, P. Falgayrettes, R. Arinero, M. Ramonda, C. Bisbal*, T. Sahlezada, , C. Guasch, D. Diop, P. Gall-Borrut

Université Montpellier 2 - Institut d'Electronique du Sud

UMR5214 – CC83 - 34095 Montpellier cedex5

*Institut de Génétique Humaine

UPR1142 -141, Rue de la Cardonille – 34396 Montpellier cedex5

Résumé :

Les premiers résultats concernant la complémentarité de trois méthodes de microscopies à sonde locale, l'AFM, le SNOM et l'EFM sont présentés. Ils sont obtenus sur des chromosomes.

Bien que de mise en oeuvre délicate, les microscopies à sonde locales ont intrinsèquement le potentiel d'atteindre de hautes résolutions spatiales. D'autre part, en fonction du type d'interaction entre la sonde et l'échantillon qui est exploité, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques mécaniques de l'échantillon (Microscopie à Force atomique : AFM), sur sa fluorescence (Microscopie de champ proche optique : SNOM), sur le potentiel électrique de sa surface (Microscopie à contraste de potentiel : EFM). Ce travail se situe dans le cadre d'une étude de la complémentarité des informations obtenues en AFM, SNOM et EFM et de son exploitation pour évaluer les effets d'une enzyme, la RNase L, sur la morphologie et les composants de chromosomes par exemple en terme de dimensions des différentes parties (centromère, télomère) et de densité de chromatine.

Les premiers échantillons sont obtenus à partir d'une culture cellulaire (HELA) bloquée dans le stade métaphase de la mitose. Les cellules sont ensuite soumises à un choc hypotonique, fixées, marquées avec un fluorophore de type intercallant (lodure de propidium) et étalées. Un intercallant se positionne régulièrement le long de la molécule d'ADN.



TOPOGRAPHIE (mode Tapping)

PHASE (mode Tapping)

Figure 1

AFM

Les images en mode « tapping » à l'air (figure 1) révèlent des structures topographiques

22.89 Deg

qui de part leurs dimensions (30 nm de diamètre) sont associées aux fibres de chromatine – la chromatine est une structure de condensation de l'ADN.

D'autre part, des cartographies force-volume permettent de donner une évaluation de l'élasticité du chromosome.



Figure 2 : Cartographie ForceVolume (de l'élasticité) du chromosome



Figure 3 : Images de topographie et de SNOM

SNOM

Pour l'instant, le faible rapport signal/bruit de l'image de fluorescence obtenue (figure 3c) ne permet pas de mettre en évidence des différences de concentration du fluorophore intercallant qui serait associées à des densités de chromatine variables dans le chromosome.

EFM

En EFM aucun contraste de potentiel n'a pour l'instant pu être associé aux chromosomes. Pourtant des variations de potentiel existent à l'échelle de l'ADN **[1]**. Mais, il est possible que la structure complexe du chromosome masque les variations de potentiel très locales. Nous retrouvons des résultats de la littérature dans les domaines de l'AFM **[2]** et du SNOM **[3]**. Le fait que l'image de topographie soit systématiquement obtenue permet de positionner spatialement les unes par rapport aux autres les informations de différentes natures recueillies. Cette référence commune est indispensable à l'analyse des images et données obtenues ainsi qu'à l'analyse de la complémentarité des trois méthodes.

Bibliographie

- 1. A.K. Sinensky et A.M. Belcher, Nature Nanotechnology 2 (10) 653
- 2. K. Nomura, O.Hoshi, D. Fukushi, « Visualization of elasticity distribution of single human chromosomes by scanning probe microscopy » Jap. J. of Applied Physics 44 (2005) 5421-5424

3.R.M. Baylis, S.H. Doak, M.D. Holton, P.R. Dunstan, « Fluorescence imaging and investigation of directly labelled chromosomes using SNOM, Ultramicroscopy » 107(2007)308-312

Etude de biofilms cyanobactériens par des méthodes électriques et électro-chimiques locales.

Christian Marlière^{*}, Michel Ramonda[§], Rutger de Wit[#]

* Géosciences Montpellier (GM), Equipe « Sub-Surface », UMR 5243 Université Montpellier 2 (UM2)-CNRS

 § Centrale de Technologie en Micro et Nanoélectrique (CTM), Service de Microscopie à Champ Proche, Service Commun de Recherche de l'UM2, Université Montpellier 2
 # Ecosystèmes Lagunaires (ECOLAG), Equipe « Réseau Microbien sous forçages environnementaux", UMR 5119 UM2-CNRS-IFREMER

Résumé :

Etude de filaments multi-cellulaires de cyanobactéries immobilisées sur substrat de graphite HOPG par AFM en mode contact : Etude topographique et électrique (en mode tunnel AFM).

Pour des raisons environnementales, sociétales ou économiques il est nécessaire de poursuivre et de développer l'exploitation des ressources souterraines en fluides : l'eau pour l'alimentation de pôles urbains d'extension croissante ou les activités agricoles, ou encore les hydrocarbures pour répondre aux besoins énergétiques. Un autre dossier important concerne la séguestration en site profond -et de manière pérenne- du surplus considérable de CO₂ produit par l'activité industrielle humaine. Ces problèmes sont complexes en raison de la très grande diversité des hétérogénéités de structure des milieux géologiques constituant les réservoirs et de la présence fréquente de réseaux de failles et fractures les traversant. L'une des principales difficultés rencontrées lors de l'exploitation de ces sites de stockage ou de séguestration est la modification dans le temps des caractéristiques de transport des fluides au travers de ces réservoirs. Différents processus peuvent en effet intervenir comme le colmatage, la fermeture ou l'ouverture de chemins d'écoulement (réseaux de failles et fractures ou encore porosité du milieu) conduisant à des difficultés ou à l'impossibilité d'exploitation des ressources souterraines ou encore à l'apparition de fuites ruinant les possibilités de stockage du CO₂ anthropique. De telles modifications sur des échelles de temps « humaines » sont particulièrement importantes dans le cas des roches carbonatées.

L'activité biologique microbienne est l'un des éléments importants qui entre en jeu dans cette problématique puisque qu'elle intervient de façon cruciale dans les réactions de dissolution et re-précipitation [1] des roches carbonatées. Les interactions entre les phases organiques et minérales sont multiples, ont lieu à différentes échelles spatiales et mettent en jeu des composants chimiquement très variés. La formation et les propriétés macroscopiques de telles associations résultent très généralement de processus et organisations aux échelles nanométriques à millimétriques et qui ont des répercussions sur les réservoirs carbonatés de taille kilométrique : elle influence fortement la lithification des roches carbonatées.

La compréhension à l'échelle locale des processus d'origine biochimique impliqués dans les réactions de dissolution/précipitation de CaCO₃ est une étape indispensable pour une interprétation fiable des résultats des méthodes électriques utilisées en géophysique sur le terrain. Pour y parvenir nous portons nos efforts sur une expérience de laboratoire originale basée sur la microscopie SECM (Scanning Electro-Chemical Microscope) [2,3]. Notre système expérimental n'étant pas encore équipé pour réaliser des expériences SECM (impossibilité de porter simplement le levier AFM à un potentiel électrique donné et

de mesurer le courant associé tout en travaillant en phase liquide), nous avons prouvé la faisabilité des expériences projetées en travaillant en atmosphère gazeuse (échantillon recouvert alors d'un film d'eau d'épaisseur sub-micrométrique) et en utilisant la possibilité de mesurer le courant dit « tunnel » (mode TUNA AFM, Dimension 5, Veeco) (*fig.2*) qui traverse l'échantillon de bactéries (isolant électrique) (*fig.1*) en fonction de la tension électrique imposée au substrat (levier AFM à la masse). Il est à noter que cette méthode avait déjà été utilisée pour visualiser des brins d'ADN par ce qui s'est avéré être un processus électrochimique **[4]** entre la pointe et le substrat via le film d'eau d'épaisseur sub-micrométrique recouvrant le substrat au lieu de l'effet tunnel qui avait été évoqué par les auteurs du papier précurseur **[5]**.

Les expériences que nous présenterons ont été réalisées sur des échantillons de cyanobactéries prélevés sur les sédiments riches en CaCO₃ d'un lac hypersalé (La Salade de Chiprana).



7 μm





<u>Figure 2 :</u> Etude TUNA-AFM le long de la ligne de balayage en blanc sur la figure 1 de cyanobactéries. Les deux courbes du bas donnent le signal électrique : la tension indiquée est celle du substrat (levier AFM à la masse). La courbe du haut est le signal de hauteur obtenu en mode contact. (Les points A, B1 et B2 représentent les constrictions entre deux cellules.)

Nous discuterons les expériences réalisées qui nous ont permis d'obtenir des signaux électriques très faibles mais bien au dessus du niveau de bruit. Nous pensons qu'ils prennent naissance dans des processus électrochimiques se produisant dans les bactéries étudiées comme, par exemple, les processus de photosynthèse sous l'effet du faisceau laser rouge du système de microscopie AFM.

- 1. L.K. Baumgartner et al. Sulfate Sedimentary Geology 185, pp 131 (2006).
- 2. Edwards MA, Martin S, Whitworth AL, et al. Physiological Measurement 27, pp R63 (2006)
- 3. Scanning electrochemical microscopy, edited by A.J. Bard and M.V. Mirkin, Marcel Dekker, Inc. (2001)
- 4. Fan F. and Bard. A. Science 270, pp 1851 (1995).
- 5. Guckenberger R. et al. Science 266, pp 1538 (1994).

Session lle d'If

Jeudi 20 – 8h55



- 9h20- Etude du bruit thermique des leviers AFM : viscoélasticité due au revêtement métallique
- 9h45- Combinaison de sondes locales : vers une pince mécanique universelle à l'échelle sub-micronique ?



Dépôt électrostatique dirigé de nanoparticules en solution par nanoxérographie par AFM

L. Ressier, C. Garcia, G. Viau, E. Palleau

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets – UMR 5215 INSA, département de Physique, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 4

Résumé :

La nanoxérographie par AFM est une technique générique de dépôt dirigé de nano-objets en solution par interaction électrostatique sur des surfaces localement chargées par AFM. Cette méthode originale permet de réaliser des dépôts de nanoparticules d'or de 2 nm de densité contrôlée sur des motifs électriques micro et nanométriques dans une couche mince de PMMA.

La synthèse chimique permet à l'heure actuelle d'élaborer des nanoparticules en solution dont la nature, la taille et la forme sont finement contrôlées. Ces nano-objets, aux propriétés physiques originales, suscitent un fort intérêt dans la communauté scientifique car ils constituent des briques élémentaires très prometteuses dans le domaine des nanotechnologies susceptibles d'avoir de nombreuses applications dans des secteurs aussi variés que la nano-électronique, l'enregistrement magnétique très haute densité, la médecine... Néanmoins, un défi majeur doit être relevé pour intégrer ces nano-objets dans des dispositifs : leur dépôt contrôlé à des endroits spécifiques de substrats.

La nanoxérographie par AFM est une technique originale pour lever ce verrou technologique. Elle permet de réaliser un dépôt dirigé de tout type de nano-objets chargés en solution par interaction électrostatique sur des surfaces localement chargées par AFM **[1]**. C'est un transfert à l'échelle nanométrique du procédé d'*électrophotographie* ou *xérographie* actuellement utilisé dans les imprimantes laser. Son principe simple est schématisé sur la figure 1.



Figure 1 : Principe du dépôt dirigé de nano-objets par nanoxérographie par AFM

Des motifs électriques sont créés en injectant localement des charges électriques par la pointe polarisée d'un AFM dans une couche mince d'électret recouvrant un substrat de silicium (Fig. 1(a)). Ces motifs chargés sont analysés par des cartographies de potentiel de surface en KFM (Kelvin Force Microscopy), mode électrique dérivé de l'AFM et par spectroscopie de force en AFM à l'air et en solution. La figure 2 montre un exemple d'images AFM/KFM de motifs électriques réalisés dans une couche de 100nm de PMMA : les charges électriques positives et négatives sont piégées sur les défauts et impuretés des chaînes du polymère sans aucune altération de la surface.



Figure 2 : Images AFM (gauche) et KFM (droite) de :

(a) 2 réseaux de 7×2 points, l'un chargé positivement (haut), l'autre négativement (bas) (b) 2 sigles du laboratoire l'un chargé négativement (haut), l'autre positivement (bas)

La largeur des motifs et le nombre de charges injectées peuvent être contrôlés par l'amplitude des pulses de tension utilisés pour l'injection et la distance pointe AFM-surface [2]. Les motifs électriques injectés dans une couche de 100 nm de PMMA présentent des temps de rétention à l'air de plusieurs semaines et supportent l'immersion dans différents solvants et dans l'eau ultra pure.

Ces motifs servent ensuite de pièges électrostatiques pour les nano-objets chargés en solution (Fig. 1(b) et (c)). L'optimisation des conditions de dépôt (charges des nano-objets, concentration des nano-objets en solution, nature du solvant, temps d'immersion...) permet d'assurer un dépôt sélectif et reproductible.

D'excellents résultats ont été obtenus avec divers types de nanoparticules. La figure 3 présente un exemple de dépôt dirigé de nanoparticules d'or de 2 nm dans de l'hexane sur des réseaux de lignes chargées écrits dans une couche de 100 nm de PMMA : les nanoparticules d'or chargées positivement ne se déposent que sur les lignes chargées négativement sous l'effet prépondérant de la force de Coulomb. La densité de nanoparticules peut être contrôlée par la charge des motifs électriques.



Figure 3 : Images (a) KFM de lignes de charges positives (bas) et négatives (haut) obtenues avec des pulses de tension de ±75 V à ±25 V (de gauche à droite) et (b) AFM du dépôt de nanoparticules d'or de 2 nm sur ces motifs électriques

1. S. D. Tzeng, K. J. Lin, J. C. Hu, L. J. Chen & S. L. Gwo : "Templated self-Assembly of colloidal nanoparticles controlled by electrostatic nanopatterning on a Si₃N₄/SiO₂/Si electret " *Adv. Mater.* 18, 1147-51, 2006.

2. L. Ressier & V. Le Nader : " Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nanoassembly " *Nanotechnology*, under press.

Etude du bruit thermique des leviers AFM : viscoélasticité due au revêtement métallique

P. Paolino, L. Bellon

Laboratoire de physique, Ecole Normale Supérieure de Lyon

46, allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

Nous avons realisé un AFM avec une détection interférométrique de la déflexion du levier qui nous permet d'atteindre une sensibilité de l'ordre de $10^{-14} m/\sqrt{Hz}$ jusqu'à basse fréquence. Grâce à cette sensibilité, dans le spectre des fluctuations thermiques de déflexion du levier, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une signature du comportement viscoélastique des leviers AFM avec revêtement métallique.

En utilisant un interféromètre différentiel à polarisations croisées **[1]** (voir Fig. 1), nous mesurons la différence de chemin optique entre la base et l'extrémité du levier, accédant ainsi directement à la valeur calibrée de la déflexion. L'électronique de conditionnement des signaux de l'interféromètre permet de traiter des signaux large bande (du continu jusqu'au MHz).



Fig 1 : Un faisceau laser polarisé linéairement est séparé via une lame de calcite (avec son axe optique à 45° avec la polarisation) en deux faisceaux parallèles avec polarisations croisées et 140µm d'écart. Les deux faisceaux se réfléchissent l'un sur la base du levier rectangulaire, l'autre sur son extrémité. Lors de la réflexion, la différence de chemin optique due à la déflection se traduit par un déphasage entre les deux faisceaux. Dans le trajet retour les faisceaux se recombinent. Ils sont projetés plus loin sur deux photodiodes, les signaux enregistrés par ces dernières contiennent l'information sur la déflexion du levier.

Le modèle communément admis pour interpréter le spectre de puissance des fluctuations thermiques de déflexion d'un levier AFM est l'oscillateur harmonique avec couplage visqueux, qui est décrit par l'équation du mouvement suivante :

$$\ddot{d} + \omega_0 / Q \dot{d} + \omega_0^2 d = F / m_{eff} \tag{1}$$

où *d* est le déplacement, $\omega_0 = \sqrt{k/m_{eff}}$ la fréquence de résonance, *k* la raideur, m_{eff} la masse effective du levier AFM, *Q* le facteur de qualité et *F* la force.

Ce modèle mène, via le théorème de fluctuation-dissipation, à la prédiction suivante pour le spectre des fluctuations thermiques :

$$S_{d} = \frac{\langle d^{2} \rangle}{\Delta f} = \frac{4k_{B}T}{\omega} Im \left[\frac{d(\omega)}{F(\omega)} \right]$$
$$= \frac{4k_{B}T}{\omega} Im \left[\frac{\omega_{0}^{2}}{k} \frac{1}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2}) + i \omega_{0} \omega/Q} \right]$$
$$= \frac{4k_{B}T}{k \omega_{0}} \frac{Q}{\left(1 - \frac{\omega^{2}}{\omega_{0}^{2}}\right)^{2} Q^{2} + \frac{\omega^{2}}{\omega_{0}^{2}}}$$
(2)

A basse fréquence le bruit thermique en déflexion tend vers un plateau. Nos observations pour des leviers en silicium sont en accord avec ce modèle.

L'ajout d'un revêtement métallique change ce comportement (voir Fig 2) : le spectre

101 / 208

des fluctuations diverge en 1/f à basse fréquence. Il peut alors s'interpréter en considérant une composante viscoélastique dans la réponse du levier. Du point de vue du formalisme ceci se traduit par une raideur complexe dans l'espace de Fourier $k^* = k(1 + i \tan \delta)$. L'équation (1) devient alors

$$-\omega^{2} + i\frac{\omega_{0}\omega}{Q} + \omega_{0}^{2}(1 + i\tan\delta) \bigg] d(\omega) = \frac{1}{m_{eff}}F(\omega)$$
(3)

Le spectre des fluctuations devient

$$S_{d} = \frac{4k_{B}T}{k\omega_{0}} \frac{Q + Q^{2} \frac{\omega_{0}}{\omega} \tan \delta}{\left(1 - \frac{\omega^{2}}{\omega_{0}^{2}}\right)^{2} Q^{2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{0}} + Q \tan \delta\right)^{2}}$$
(4)

En supposant que tan δ ne dépend pas de la fréquence, le spectre des fluctuations diverge en 1/f à basse fréquence. Le fit sur la Fig. 2 reproduit assez bien la mesure expérimentale. Il faudrait modéliser la dépendance en fréquence de tan δ pour coller parfaitement aux données.

Nous avons effectué une série de mesure sous vide pour valider cette approche. L'accroissement du facteur de qualité du levier avec revêtement en or sature à basse pression, lorsque la viscoélasticité domine la dissipation d'énergie. Ce phénomène est absent avec les leviers nus. A l'aide du spectre des fluctuations thermiques et des relations de Kramers-Kronig nous remontons à la caractérisation complète de la réponse mécanique du levier.



Fig 2 : Densité spectrale de puissance de la déflexion d'un levier AFM libre : en rouge un levier en silicium (BS-CONT), en violet le fit réalisé avec le modèle de oscillateur visqueux (eq. (2)), en bleu un levier avec revêtement en or (BS-CONT-Gold), en cyan le fit réalisé avec le modèle oscillateur viscoélastique (eq. (4)), en noir le bruit de l'appareil de mesure, en pointillé le shot noise estimé avec l'intensité mesurée par les photodiodes. L'agitation thermique du levier libre agit comme un bruit blanc et excite ses modes propres de vibration, nous observons ici les 2 premiers modes. La ligne de base du bruit de notre montage (en noir) se situe jusqu'à basse fréquence à $10^{-14} m/\sqrt{Hz}$. Cette performance nous permet d'observer le comportement viscoélastique d'un levier avec revêtement or (divergence en 1/f du bruit lorsque f tend vers 0).

1. L. Bellon, S. Ciliberto, H. Boubaker, L. Guyon, *Differential interferometry with a complex contrast*, OpticsCommunications, **207**, 49 (2002).

Combinaison de sondes locales : vers une pince mécanique universelle à l'échelle sub-micronique ?

F. Marchi ^{1,3}, J.Chevrier ¹, A. Luciani ², J.L. Florens ² et F. Comin ³

¹ UJF et Institut Néel-CNRS - Grenoble

² INP Grenoble et ICA-ACROE-Ministère de la culture

³ ESRF - Grenoble

L'idée de pinces pour manipuler et sonder la matière à l'échelle sub-micrométrique ne date pas d'hier puisque les pinces optiques¹ ont été mises au point il y a plus de vingt ans. Elles sont largement utilisées aujourd'hui pour manipuler des nano-objets et mesurer des nano-forces. Cependant elles ne permettent pas de choisir le type de force (électrique, magnétique, mécanique, Van der Waals, capillarité) pour manipuler l'objet.

Plus récemment, des *nano-pinces mécaniques* élaborées grâce aux techniques de fabrication de MEMS et au FIB (Focus Ion Beam) ont fait leur apparition¹. *Ces pinces permettent de saisir, casser, déplacer un nano-objet avec une grande précision et reproductibilité.* Néanmoins elles ne fonctionnent qu'au sein d'un microscope électronique, outil indispensable pour visualiser l'objet à manipuler, guider la pince spatialement et lors de son actionnement². De plus le contrôle des forces de saisie de l'objet reste approximatif (via un contrôle visuel); cette double contrainte restreint leur champ d'application à des objets inorganiques et rigides.

C'est justement pour dépasser cette limitation forte que la mise au point d'une pince mécanique basée sur la combinaison de sondes locales est proposée. En effet, les sondes locales sont bien connues pour leur capacité à imager des surfaces et objets supportés de l'échelle micrométrique à atomique dans tout types d'environnement. Leur capacité à déplacer des objets sur des surfaces n'est plus à démontrer de même que celle à mesurer des forces de tout types et d'intensité très faible.

Cette « nano »-pince mécanique utilise deux sondes locales de type pointe STM indépendantes l'une de l'autre, chacune étant montée sur un diapason à quartz piézoélectrique. Un premier prototype très basique de cette pince couplée à un microscope optique, a été utilisé pour localiser, saisir, soulever une micro-bille d'une surface afin de la déposer et la centrer sur un levier d'AFM.

Pour aller plus loin, ce dispositif de nano-manipulation 3D sera d'une part associé à un microscope interférométrique original pour faciliter le repérage des nano-objets vis-à-vis des sondes et d'autre part couplé à un système de retour d'effort pour contrôler en temps réel la force de saisie et la stratégie de préhension.

¹A. Ashkin et al., Opt. Lett. 11, 288 (1986) ²http://www.techofnano.com/nanovideo/video/nanogripper/r1ebzezSV6s/Nanoassembly b

y hand pick and place of nanotubes

Session lles du Frioul

Jeudi 20 – 10h40



- 10h40- Etude expérimentale de l'auto-assemblage moléculaire de dipôles zwitterioniques guidé par l'effet « template » de Si(111)-7x7 à température ambiante.
- 11h05- Observations de films organiques par TF-AFM en milieu liquide
- 11h30- Elaboration de réseaux covalents 2D sur Ag(111)

Etude expérimentale de l'auto-assemblage moléculaire de dipôles zwitterioniques guidé par l'effet « template » de Si(111)-7x7 à température ambiante.

Younes Makoudi, [1] Mohamed El Garah, [1] Madjid Arab, [1,3] Frank Palmino, [1] Eric Duverger, [1] Christophe Ramseyer, [2], Fabien Picaud [2] et Frédéric Chérioux, [1]

[1] Institut FEMTO-ST, UMR CNRS 6174, Université de Franche-Comté 32 Avenue de l'Observatoire, F-25044 Besançon cedex, France

[2] Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray, F-25030 Besançon cedex

[3] Nouvelle adresse, L2MP, Université de Sud TOULON-VAR, Bâtiment R, BP 132, F-83957 La GARDE Cedex, France

L'étude de l'adsorption de molécules fonctionnelles sur des surfaces joue un rôle vital dans le développement futur de la nanoélectronique. Dans ce contexte, la maîtrise des assemblages moléculaires et supramoléculaires est une étape clé pour le développement d'architectures complexes. En effet, ils sont contrôlés par un équilibre entre les forces intermoléculaires et des interactions molécule-substrat. De nombreuses études ont été réalisées sur des métaux mais à basse température car l'énergie d'interaction molécule/substrat est très faible.¹ Quelques travaux ont été menés sur des substrats semiconducteurs mais les molécules utilisées ne sont pas stables à température ambiante car elles subissent des réactions de dissociations, de cyclo-additions voire la formation de liaisons datives.²

Afin de contourner ces réactions qui perturbent les propriétés électroniques des molécules lorsqu'elles sont déposées sur le substrat semi-conducteur Si(111)-7x7, nous proposons un concept novateur fondé sur l'utilisation des molécules organiques zwitterioniques.

Les molécules de 4-méthoxy-4'-(3-sulfonatopropyle)stilbazolium (MSPS) ont été déposées sur la surface Si(111)-7x7. Des images STM de haute résolution montrent un assemblage moléculaire sur cette surface.³



Images STM (7x7nm²) à haute résolution des MSPS déposées sur Si(111)-7x7 à température ambiante. A gauche image des états pleins (Vs=-1.6V) et à droite celle des états vides (Vs=+1.9V).

En plus de la conservation de la structure électronique des molécules, cet autoassemblage présente la particularité d'être chiral alors que les briques élémentaires sont achirales. Une étude en tension a été également effectuée.

La nature de l'interaction entre les molécules et le substrat a été étudiée du point de vue théorique et fait l'objet d'un autre poster, intitulé « Etude théorique de l'autoassemblage moléculaire de dipôles zwitterioniques guidé par l'effet « template » de Si(111)-7x7 à température ambiante. »

1. J.V. Barth, G. Costantini, K. Kern, Nature 437, 671-679 (2005).

2. F. Tao, G. Q. Xu, Acc. Chem. Res. 37, 882-893 (2004).

3.Y. Makoudi, M. Arab, F. Palmino, E. Duverger, C. Ramseyer, F. Picaud and F. Chérioux, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 9287-9290 (2007).

Observations de films organiques par TF-AFM en milieu liquide

V. Kyrylyuk, L. Pham Van, F. Thoyer, J. Cousty,

CEA/DSM/IRAMIS/SPCSI

CEA-Saclay, bât. 462, f-91191 Gif sur Yvette cedex.

Résumé :

La microscopie AFM tuning-fork à l'air est récente. Nous avons développé un dispositif principalement destiné à l'observation de couches organiques en milieu liquide, que nous exploitons dans un mode de fonctionnement original. Nous mettrons l'accent sur les simplifications apportées par cet instrument et sur ses capacités à imager dans le liquide.

L'étude de l'organisation de molécules organiques sur un substrat isolant à l'échelle du nanomètre requiert la microscopie à force atomique. En milieu liquide, l'AFM en mode dynamique s'avère contraignant, car le cantilever doit être entièrement immergé pour neutraliser les forces de capillarité. De plus, cela se produit au détriment de son facteur de qualité Q qui se trouve drastiquement réduit. Si l'on désire utiliser la modulation de fréquence pour obtenir une grande sensibilité, a l'instar du NC-AFM sous vide, il est souhaitable de conserver un Q élevé car ce dernier conditionne la limite de sensibilité au gradient de force.

Introduite plus récemment dans le champ de l'imagerie AFM, la microscopie à force atomique à partir d'un quartz de montre (Tuning Fork-AFM) représente une alternative séduisante aux AFM conventionnels. Les attraits sont nombreux :

- un facteur de qualité demeurant élevé à l'air et dans le liquide, car dans ce dernier cas, seule la pointe est immergée ;
- une faible amplitude de vibration permettant de mieux explorer un régime de force donné ;
- une forte raideur diminuant le problème du saut de contact ;
- une construction et une utilisation simple, car le tuning fork muni de sa pointe constitue un capteur compact ;
- la possibilité d'utiliser des pointes comparables à celles des STM.

Différents modes de fonctionnement dynamiques sont possibles. Pour obtenir la topographie de la surface, le microscope régule la distance pointe-surface à partir soit de l'amplitude (AM-AFM), soit de la fréquence (FM-AFM), soit de la phase (PM-AFM). Dans ce dernier cas assez peu répandu **[1]**, la régulation utilise directement le déphasage entre le signal produisant l'excitation mécanique et le courant piézoélectrique fourni par la vibration du diapason. Du point de vue de sa mise en œuvre, ce mode est plus simple que celui du FM-AFM car il ne nécessite pas de recourir à la PLL classique. En particulier, il permet de réguler plus rapidement et de s'affranchir des instabilités de la PLL.

Nous avons conçu et réalisé une mécanique de microscope TF-AFM susceptible de fonctionner à l'air et en milieu liquide. Pour profiter de la simplicité offerte par le diapason, ce dernier sera excité électriquement, le préampli se chargeant de compenser la contribution capacitive. D'autre part nous avons développé un démodulateur analogique

simple, pour faire fonctionner le microscope en mode FM-AFM ou en mode PM-AFM (phase mode AFM). Les pointes utilisées sont en W et formées par attaque électrochimique. Un dispositif visuel permet de contrôler la géométrie de la pointe avant son collage sur le diapason. L'ensemble du montage permet de ré-usiner rapidement une pointe tout en la gardant sur la tête du microscope. La calibration du microscope s'effectue sur des échantillons témoins (cf. Fig. 1).



Figure 1: topographie d'une surface de mica (001) clivé observée dans du tétradécane. L'aire balayée fait (15,4nm)², et l'observation se fait en PM-AFM répulsif.

Nous présenterons quelques exemples de surfaces observées à l'air et en milieu liquide, ainsi que des observations de films organiques (cf. Fig. 2) sur des surfaces isolantes en mode FM-AFM et PM-AFM. Nous indiquerons également comment il devient possible d'obtenir des images FM-AFM (à detuning constant) à partir du dispositif expérimental du PM-AFM.



Figure 2: à gauche : Film de 1-Triacontanol sur un substrat HOPG. Topographie en mode PM-AFM attractif, (15,4nm)². On observe la présence de lamelles ;

à droite : polymère fibrilleux sur une surface d'alumine (0001), Topographie en PM-AFM répulsif (3,3µm)². Les observations sont comparables à celles en Tapping-Mode. Echantillon fourni par B. Grévin.

1. Takeshi Fukuma, Jason I. Kilpatrick, and Suzanne P. Jarvis : "Phase modulation atomic force microscope with true atomic resolution.", RSI 77, 123703 (2006)

R. Pawlak¹, M. Abel¹, N.A.A. Zwaneveld², D. Catalin¹, D. Gigmes²,

L. Nony¹, D. Bertin², L. Porte¹

¹ : Institut Matériaux, Microélectronique et Nanosciences de Provence Campus Saint Jérôme, Case 142 13397 Marseille Cedex 20, FRANCE.

²: Laboratoire Chimie Provence, Equipe CROPS, Campus Saint Jérôme, Case 542 13397 Marseille Cedex 20, FRANCE.

Résumé :

L'évaporation en ultravide, sur la surface Ag(111), de molécules BDBA, et la co-évaporation de molécules BDBA et HHTP, a permis de réaliser des polymères bidimensionnels étendus. La grande stabilité thermique des films moléculaires et les paramètres de mailles mesurés sont révélateurs de réseaux polymères bâtis sur des liaisons covalentes.

La réalisation de réseaux moléculaires sur des substrats monocristallins est un sujet d'actualité dans le domaine des nanosciences. La chimie supramoléculaire, utilisant des liaisons non covalentes telles que la liaison hydrogène et l'interaction métalorganique, permet la construction de films monomoléculaires auto-assemblés [1] présentant peu de défauts. Cependant la cohésion de ces films n'est pas optimale et la réalisation de structures plus robustes, bâties à l'aide d'interactions covalentes représente un enjeu important [2]. Récemment la chimie du bore a permis de faire croitre des cristaux organiques lamellaires covalents 3D [3] ; nous avons alors entrepris un travail sur l'assemblage de molécules boro-carbonées évaporées sur une surface Ag(111). Nous montrons que le dépôt de molécules uniques d'acide 1,4-benzenediboronique (BDBA), ou la co-évaporation de BDBA et de molécules de 2,3,6,7,10,11-hexahydroxy triphenylène (HHTP), permet la formation de polymères 2D « nanoporeux » , étendus sur Ag(111).

L'image STM de la *Figure 1* a été enregistrée sur une couche organique obtenue par évaporation (130°C-150°C) de BDBA sur Ag(111) puis recuit à 200°C. La structure présente un maillage dont le paramètre moyen est égal à 15Å.



Figure 1. (a) Description de la formation du polymère 2D obtenu par déshydratation de BDBAs et création de cycles boroxines covalents. Le paramètre de maille théorique est de 15,2Å. (b) Distribution statistique de la taille des pores du de ce polymère ; pic 6=pore hexagonal, pic 5=pore pentagonal etc. (c) Image (100×40) nm² polymère obtenue par évaporation de BDBA sur Ag(111). (d) Image STM de (6×6) nm² d'un pore sur lequel est

superposé le modèle théorique.

La réaction de polymérisation se fait en liant trois molécules de BDBA entre elles, ce qui conduit à la formation d'un cycle boroxine planaire et covalent B_3O_3 par suite de la perte de trois molécules d'eau. La nature covalente du film moléculaire est confirmée par des calculs de DFT (*Figure 1.d.*). Une inspection détaillée du réseau polymère révèle une majorité de « pores » hexagonaux (*pic 6, Figure 1.b.*), mais aussi la présence de d'autres polygones (pentagone, heptagone...). Ces formes particulières s'expliquent simplement par une déshydratation incomplète lors de la formation du cycle boroxine. Il n'a pas été possible de augmenter sensiblement le nombre de «pores» hexagonaux parfaits par des recuits, même conduits à 450°C-500°C. Ceci confirme la robustesse de ce réseau et la nature covalente des interactions formées.

L'image STM représentée sur la *Figure 2.a.* montre le polymère obtenu par coévaporation sous ultravide de molécules de BDBA et de HHTP. La structure moléculaire « nanoporeuse » obtenue présente un paramètre de maille moyen de 29Å et est également stable jusqu'à 450°C-500°C. Ce film organique provient, comme décrit par la *Figure 2.b*, de la formation de liaisons covalentes entre les groupes hydroxyles des molécules HHTP et d'acide diboronique. Les images STM en accord avec ce modèle théorique confirment la présence d'interactions covalentes. On notera que la nature plus simple du cycle covalent, formé dans ce cas entre deux molécules, permet un maillage avec moins de défauts que le maillage réalisé avec la molécule BDBA seule, la formation du cycle boroxine nécessitant la coopération de trois molécules (*cf. Figure 2.c*).



Figure 2. (a) Image STM (220×80) nm² de la structure étendue formée par co-évaporation de HHTP et BDBA sur Ag(111) (b) Description théorique du polymère (c) Image STM (12×12) nm²; le paramètre de maille de 29Å, en accord avec le modèle théorique, confirme la nature covalente du système.

Ces systèmes qui mettent en jeu des interactions covalentes entre molécules, assure une énergie de cohésion importante et donc une haute stabilité en température du film moléculaire. De plus, la formation de pores contrôlables en taille sur des surfaces cristallines fait de ces structures de bons candidats pour l'élaboration de matériaux avec des propriétés magnétiques, catalytiques ou électroniques intéressants.

1. M. Abel *et al.* "Designing a New Two-Dimensional Molecular Layout by Hydrogen Bonding" ChemPhysChem (2006).

2. Grill, L. *et al.* "Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks". Nature **2**, 678-691 (2007).

3. Cote, A. P. et al. "Porous, crystalline, covalent organic frameworks ". Science 310, 1166-1170 (2005).

Session Ile Plane



Sessions Posters :

mardi 18 15h45-17h30 mercredi 19 15h45-17h30

Propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques d'un film moléculaire de phtalocyanine de zinc sur Ag(110)

P. Amsalem ¹, T. Angot ², J. Tazit ², L. Giovanelli ¹, J.-M. Themlin ¹, L. Porte ¹, J.-M. Layet ²

¹ IM2NP-CNRS,UMR 6242, universités Paul Cezanne, Provence, Sud-Toulon Var, Campus de Saint Jérôme, Case 151, 13397 Marseille Cedex 20, France

² Plasma Surface, PIIM, UMR 6633, CNRS - Université de Provence, Centre scientifique de Saint Jérôme, case 241, 13397 Marseille cedex 20, France

Résumé :

La formation d'interfaces entre molécules organiques de taille nanométrique et de surfaces inorganiques a récemment fait l'obiet de nombreuses études. L'intérêt scientifique de la compréhension et du contrôle de ces interfaces résulte des applications potentielles de ces matériaux hybrides dans les domaines de l'optoélectronique, mais aussi des liens qui existent avec le domaine du vivant. L'originalité apportée par les précurseurs organiques pour les nanotechnologies provient du fait qu'il est possible de les fonctionnaliser, ceci procurant un grand choix de molécules, tandis que l'efficacité de ces systèmes relève du degré d'épitaxie du film organique. Ici notre attention se porte sur l'adsorption de la phthalocyanine de zinc (ZnPc) sur une surface d'Ag(110). Nous avons étudié ce système dans un environnement ultra-vide (P~1.10⁻¹⁰ mbar) au moyen de la microscopie à effet tunnel (STM), de la diffraction d'électrons lents (LEED) et de la spectroscopie haute résolution de perte d'énergie d'électrons lents (HREELS). Plusieurs raisons ont motivé le choix de ce système. D'une part, l'excellente stabilité de ces molécules ainsi que leur propriétés de conductivité les rendent prometteuses pour de nombreuses applications, tels les capteurs de gaz ou les cellules photovoltaïgues [1]. D'autre part, les surfaces d'argent sont connues pour permettre la formation de films organiques ordonnés sur de grandes distances. Enfin, des travaux théoriques prédisent de nombreuses propriétés non conventionnelles et intrigantes pour cette molécule, tels que isolant de Mott ou supraconduction [2].

En combinant le STM (figure 1) le LEED, nous mettons en évidence une maille de coïncidence pour la monocouche. Cette particularité structurale est liée à un comportement original du film en monocouche. Au moyen de la spectroscopie HREELS, nous étudions les propriétés vibrationnelles et électroniques de ce film moléculaire par rapport à celles du solide moléculaire (figure 2). Nous mettons en évidence une complète modification de ces propriétés, en partie due à un mécanisme de transfert de charge à l'interface. Finalement, nous établissons un lien entre l'interprétation des résultats HREELS et l'observation en STM de contrastes intra-moléculaires (figure 1.b).



D20-D20-N D15-D00-D05-D00-D05-D00-D05-D00-

Figure 1,a : 1ML ZnPc/Ag(110) STM image 10x10 nm²; (états vides)

Figure 1,b : Profil de hauteur moyenné sur 5 molécules (marqués par des croix sur la figure 1,a).



Figure 2 : Spectre HREELS correspondant aux pertes vibrationnel pour un film épais de ZnPc. Il est comparé aux données de spectroscopie infra-rouge (traits verticaux). La symétrie des modes vibrationnels (A2u ou Eu) est indiquée sur la figure.

S.R. Forrest, Chem. Rev 97 (1996) 1793.
 E. Tosatti et al, Phys. Rev. Lett. 93 (11) 117002

Scanning-probe measurements on undoped silicon nanowires

Lukasz Borowik, Heinrich Diesinger, Djamila Hourlier, Thierry Mélin

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie CNRS-UMR 8520, Avenue Poincaré, BP 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Abstract: Vertical and tilted silicon nanowires were grown by metal-catalyzed chemical vapor deposition (CVD) on n-doped (111) silicon substrates. The nanowire characterization has been performed using an atomic force microscopy (AFM) with an *n*-doped silicon tip. Electrical transport through individual nanowires was measured as function of the position along the tilted nanowires. Results have been compared to an n-i(intrinsic)-n junction model (double Schottky diode model) to account for transport through the tip-nanowire and nanowire-substrate junctions.



The silicon nanowires have been grown by the VLS mechanism in which Si from a gaseous source (SiH₄) is dissolved in the liquid phase of the metal (Au) serving as a catalyst. The onedimensional growth is induced and directed by the supersaturation of the liquid droplets. Hence, each liquid droplet serves as a virtual template to restrict the lateral growth of an individual nanowire. Electrical measurements were carried out using an ultra-high vacuum atomic force microscopy (UHV AFM) with an ndoped silicon tip (n~2*10¹⁹ cm⁻³).

FIG.1. Tapping-mode topography of silicon nanowires (Dimension 3100 microscope)

Current-voltage (I-V) characteristics have been measured as a function of the position along individual tilted nanowires, with the tip pressed on the nanowire in contact mode, and bias with respect to the substrate swept from -5V to +5V.



FIG.2. Schematics of the experiment. The two junctions are formed by the n-doped tip, the nanowire and the n-doped surface.



I-V curves on Si nanowire in linear and logarithmic scales. Points correspond to experimental data. The solid lines are fits to experimental data (see text).

From the comparison between I(V) characteristics taken on nanowires and on the surface we have noticed that the amount of current on the nanowire is much larger than on the substrate surface. To account for experimental I(V) characteristics, we use a model of two diodes in series, with low Zener breakdown voltages compared to the applied voltages. In this model, the total current is:

 $I_{Nw} = -I_1^*(exp(-eU/n_1kT)-1)+I_2^*(exp(eU/n_2kT)-1),$

where e is the electric charge, k is Boltzmann's constant, T is temperature (T=300K), U the voltage between the tip and substrate, n_1 and n_2 are the ideality factors of the junctions, I_1 and I_2 are the saturation currents. Typical fit parameters are $I_1\approx 1$ nA, $n_1\approx 30$, $I_2\approx 8$ nA, $n_2\approx 90$. Taking the Zener breakdowns into consideration, parameters I_1 and n_1 correspond to junction 1 (tip-nanowire, U<0), and parameters I_2 and n_2 refer to junction 2 (nanowire-substrate, U>0). The values of the ideality factors and currents will be analyzed, also based on experiments on deoxidized nanowires.

Mapping the spatial distribution of charge carriers in LaAIO3/SrTiO3 heterostructure interface by Conductive Tip AFM

G. Herranz, O. Copie, C. Carrétéro, M. Basletic, J.-L. Maurice, É. Jacquet, K.Bouzehouane, S. Fusil, M. Bibes and A. Barthélémy

Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, Route départementale 128, 91767 Palaiseau (France)

Résumé :

At the interface between complex insulating oxides, novel phases with interesting properties may occur, such as the metallic state reported in the $SrTiO_3/LaAIO_3$ system [1]. While this state has been predicted [2] and claimed [3,4] to be confined at the interface, some reports indicate a much broader spatial extension [5], thereby questioning its origin. In this talk we will provide direct insight into the carrier distribution of this system through resistance profile mappings collected in cross-section $LaAIO_3/SrTiO_3$ samples with a conducting-tip atomic force microscope (Figure 1). Our results evidence the presence of a conductive region in the $SrTiO_3$ that, depending on the growth conditions, extends from a few tens of nm to hundreds of microns from the interface, with a carrier mobility at low temperature varying over orders of magnitude. We argue that the observation of these two distinct regimes may provide a way to reconcile the body of experimental data in this system [6].

Finally, we will show direct evidence that there exists some conditions where a highmobility (~2000 cm²/Vs) state confined at room temperature within at most a few nm is stabilized. Perspectives to further characterize the precise dimensionality of this electron gas and exploit it in devices will be discussed.



Figure 2 : CT-AFM mapping of the conduction (scale in Ω) across the interface for **a**) a low pressure deposited sample, **b**) an optimized sample

- [1] A. Ohtomo and H.Y. Hwang, Nature 427, 423 (2004)
- [2] R. Pentcheva and W.E. Pickett, Phys. Rev. B 74, 035112 (2006)
- [3] M. Huijben et al, Nature Mater. 5, 556 (2006)
- [4] S. Thiel et al, Science 313, 1942 (2006)
- [5] G. Herranz et al, Phys. Rev. Lett. 98, 216803 (2007)
- [6] M. Basletic et al, condmat/0710.1395



Figure 1: a) AFM topography of the LaAlO₃/SrTiO₃ Interface cross section. b) Scheme of the principle of the cross section CT-AFM observation

Epitaxie de couches minces ferromagnétiques de Fe₂Ge sur un substrat de Ge(111)

Rached Jaffar ¹, Youmna Nehme ¹, Jean-Luc Bubendorff ¹, Dominique Berling ¹, Ahmed Mehdaoui ¹, Carmelo Pirri ¹, Corinne Uhlacq-Bouillet ², Guillaume Garreau ¹

¹ Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique, Université de Haute-Alsace, UMR 7014, 4 rue des frères Lumière, 68093 Mulhouse, France,

E-mail : jl.bubendorff@uha.fr

² Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS-UMR 7504, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

La thématique croissance de couches minces ferromagnétiques sur semiconducteur est en plein essor ces dernières années en raison des applications potentielles de ces systèmes dans ce qu'on appelle couramment l'électronique de spin. Il a en particulier été montré récemment dans le cas du système Fe/GaAs qu'il est possible d'injecter un courant polarisé en spin d'une électrode ferromagnétique (FM) dans un substrat semiconducteur (SC). L'inconvénient majeur de ces hétérostructures FM/SC est qu'une forte interdiffusion apparaît à l'interface dès que la température devient supérieure à 300 K.

Dans le cas présent nous nous sommes intéressés à la croissance et aux propriétés magnétiques de couches minces (épaisseur inférieure à 15 nm) de l'alliage intermétallique Fe₂Ge sur Ge(111). Ces couches sont obtenues par co-dépôt à 300 K suivi d'un recuit thermique (T_R variable comprise entre 300 K et 700 K) dans une enceinte sous ultra-hautvide. L'influence du recuit sur la morphologie et l'homogénéité des couches a été analysée par microscopie à effet tunnel (figure 1). La surface des couches est optimale (parfaitement plane à l'échelle du μ ^{m2}, reconstruction de surface p(2x2)) pour une température de recuit T_R proche de 600 K et le substrat est complètement recouvert lorsque l'épaisseur de la couche est supérieure à 2.5 nm.

Les images de microscopie électronique à transmission (TEM) montrent que l'interface entre la couche et le substrat est parfaitement abrupte (figure 2). La structure cristallographique des couches a été déterminée à partir de clichés de diffraction TEM, de mesures de diffraction de rayons X (XRD) ainsi que des mesures de diffraction de photoélectrons (XPD). Les couches sont monocristallines et adoptent la structure de type $InNi_2$ (B8₂) de symétrie hexagonale. Les paramètres de réseau sont a=b=4.0 Å et c=5.00 Å. Les relations d'épitaxie sont: Fe₂Ge(0001)//Ge(111)et Fe₂Ge[11-20]//Ge[-220].

De plus, le recuit thermique entre 300 K et 700 K ne modifie ni cette structure cristallographique, ni la qualité de l'interface entre la couche et le substrat.

Les mesures magnétiques réalisées à l'aide d'un dispositif d'effet Kerr magnéto-optique à température variable (technique TBIIST, Transversely Biased Initial Inverse Susceptibility and Torque technique développée récemment au laboratoire [1]) montre que les couches présentent un axe de facile aimantation dans le plan avec une anisotropie magnétique d'ordre 6 en accord avec la structure cristallographique. Les variations de l'amplitude du signal Kerr en fonction de l'épaisseur de la couche suggèrent l'absence de couches magnétiques mortes à l'interface entre la couche et le substrat et confirment la grande stabilité thermique de cette interface.



<u>Figure 1</u> : Images STM de couches de Fe₂Ge/Ge(111) avant et après recuit à 600 K. La différence de hauteur entre 2 terrasses consécutives de Fe₂Ge est de l'ordre de 2.5 Å et la surface est reconstruite p(1x1) avant recuit et p(2x2) après recuit.

200 keV





Image TEM et transformée de Fourier de l'image en vue transverse

Cliché de diffraction en vue plane Indexation des tâches qui correspondent à la structure hexagonale de type B8₂.

Figure 2 : Microscopie électronique à transmission (TEM).



<u>Figure 3</u> : Mesures magnétiques avec la technique TBIIST à 300 K pour une couche de 4 nm de Fe₂Ge. La couche de Fe₂Ge est ferromagnétique à température ambiante pour les épaisseurs supérieures à 1.7 nm. T_C (4 nm) ~ 420 K. L'anisotropie magnétique présente une contribution d'ordre 6 en accord avec la structure cristallographique, ainsi qu'une faible contribution uniaxiale (< 1 Oe).

 D. Berling, S. Zabrocki, R. Stephan, G. Garreau, J.L. Bubendorff, A. Mehdaoui, P. Wetzel, D. Bolmont, C. Pirri, and G. Gewinner, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 297 (2006) 118. Evolution morphologique d'ilots bidimensionnels d'alumine sur une surface vicinale de saphir proche de (1,-1,0, 2) lors de recuits à l'air : une étude par AFM

T.T.T. Nguyen, D. Bonamy, L. Pham Van, L. Barbier, J. Cousty

Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces / IRAMIS / DSM Centre d'Etudes de Saclay 91191 Gif sur Yvette

Résumé:

The evolution of two-dimensional (2D) islands which result from a mechano-chemical polishing of vicinal (1,-1, 0, 2) sapphire surfaces was explored by Atomic Force Microscopy (AFM) after annealing in air. The evolution of the surface morphology is followed after isothermal annealing (1173K) for duration varying from 1h to 53h and isochronal annealing at temperatures between 1023K<T<1253K. Statistical analysis of the AFM images gives evidence that an anisotropic Ostwald ripening governs the evolution of the 2D island distribution. The activation energy for mass transport on the terrace is found to be 1.3 ± 0.1 eV. After annealing at higher temperatures, steps tend to become straight.

L'évolution morphologique des surfaces d'oxydes métalliques durant un recuit thermique reste moins connue que celle de surfaces métalliques ou de semi-conducteurs [1,2]. En effet, ces surfaces d'oxydes, qui sont souvent des isolants électriques, sont peu étudiées car beaucoup de techniques d'étude de surfaces utilisant des particules chargées, sont mal adaptées à ces matériaux. La microscopie à force atomique (AFM) permet maintenant d'explorer ces surfaces pour connaitre leur topographie.

Dans ce travail, nous avons étudié, par AFM et après différents recuits à l'air, l'évolution morphologique de surfaces vicinales proches de (1, - 1, 0, 2) de cristaux de saphir, qui présentent une légère rugosité due à un polissage mécano-chimique initial. Dans ces conditions de recuit, la stœchiométrie de la surface est respectée pour la gamme de température explorée. Les mesures ont été réalisées avec un AFM Pico+ (Molecular Imaging) en mode contact.

Suivant la température de recuit, deux types d'évolution de la rugosité des bords de marches élémentaires de ces surfaces ont été mis en évidence.

Après des recuits isothermes (1173K) de durées croissantes (1h à 53h), la densité des ilots bidimensionnels décroit et leur surface augmente (fig.1). Les bords de marches élémentaires initialement très rugueux se lissent. Grace à un système mécanique original, un repérage précis des zones observées permet de suivre l'évolution d'une même aire malgré le déplacement de l'échantillon pour les recuits (fig.2). L'analyse statistique de la variation de l'aire des ilots en fonction du temps de recuit a été réalisée. Mais il faut une analyse plus fine pour cerner le mécanisme limitant l'évolution des ilots. Ainsi, nous montrons que leur dimension le long de la direction privilégiée varie commet t^{1/3}. Cette variation démontre que la diffusion superficielle sur les terrasses anisotropes régit la maturation d'Ostwald des îlots bidimensionnels (fig.3). Pour une description plus complète, nous avons réalisé des recuits d'une heure à des températures croissantes. Apres une série de recuits isochrones à 1023 K < T < 1253K, l'analyse statistique de l'évolution de l'aire moyenne des ilots conduit à déterminer une énergie d'activation de la diffusion superficielle. L'énergie d'activation pour le transport de masse sur la terrasse est égale à 1.3 eV ± 0.1eV.

L'autre type d'évolution de la morphologie des surfaces vicinales proche de (1,-1,0,2) de

saphir correspond à des recuits à des températures plus élevées pour lesquels les ilots ont disparu et les bords de marches forment des méandres qui tendent à se lisser [4].



Fig. 1 Images AFM montrant l'évolution morphologique des marches et des ilots après un recuit à 1173K et 5600s (a) et 135600s (b) Taille 5µm x 5µm Hauteur des marches 0.35nm



Fig. 2 Série d'images AFM montrant l'évolution morphologique d'une même zone de la surface après recuit à 1173 K pendant (a) 18000 s, (b) 75600 s, (c) 190800 s. Le nombre d'ilots diminue dans le cercle. .Les surplombs des bords de marche disparaissent (flèches blanches) Longueur balayée horizontalement 1,1μm



Fig. 3 Variations des dimensions des ilots moyens (X étant parallèle à la direction privilégiée des ilots) en fonction du temps de recuit. Comme L_{0x} varie comme t^{1/3}, nous déduisons que la diffusion anisotrope sur les terrasses régit la coalescence des ilots et non l'émission d'atomes à partir du bord de marche [1,2].

Bibliographie :

M. Giesen, Prog Surf Sci 68 (2001) 1;
 A. Pimpinelli, J. Villain, in Physics of crystal growth Cambridge University Press (1998)
 T.T.T. Nguyen, D. Bonamy, L. Pham Van, L. Barbier, J. Cousty to be submitted
 T.T.T. Nguyen, D. Bonamy, L. Pham Van, L. Barbier, J. Cousty in preparation

Sondes actives nanométriques pour la photonique à base de nanoparticules isolantes

A. Cuche ¹, Y. Sonnefraud ¹, J.-F. Motte ¹, S. Huant ¹, B.Masenelli ², P. Melinon ², D. Amans ³, G. Ledoux ³, C. Dujardin ³

- 1 Institut Néel, CNRS & Université Joseph Fourier, 25 avenue des martyrs, 38042 Grenoble cédex
- 2 Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, CNRS & Université Claude Bernard Lyon, 43 boulevard du 11 novembre, 69622 Villeurbanne
- 3 Laboratoire de Physico-Chimie des Materiaux Luminescents, CNRS & Université Claude Bernard Lyon Lyon, 10 rue André-Marie Ampère, 69622 Villeurbanne

Résumé :

Nous avons procédé à des dépôts de particules de YAG:Ce³⁺ (taille: 8nm) par LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) à l'apex de pointes optiques pour la microscopie en champ proche. En utilisant la fluorescence du cérium (transition 5d-4f), nous avons imagé en NSOM (Near Field Scanning Optical Microscope) des plots d'or, d'un diamètre de 400nm, sur une surface de quartz. Ceci représente la première étape vers la réalisation d'une sonde active nanométrique pour des applications en photonique.

Un des axes de développement de la microscopie optique en champ proche concerne l'obtention d'une résolution spatiale toujours plus fine. Actuellement, dans la configuration dite NSOM à ouverture, celle-ci est limitée par la taille de l'ouverture optique et par l'épaisseur de peau du métal utilisé, c'est à dire au mieux 50nm. Ces dernières années, une nouvelle voie a été explorée dans le but de surmonter cette barrière. Il s'agit de l'utilisation d'une sonde active en bout de pointe. Le principe repose sur l'utilisation de la fluorescence d'une particule fixée à l'apex d'une pointe comme source de lumière. La résolution latérale sera donc fixée par la taille de la particule émettrice.

Différents candidats ont été testés avec plus ou moins de réussite : une molécule unique de térylène incluse dans un cristal de p-terpheny de taille micrométrique, des particules de verre dopées avec des terres rares, des nanocristaux semi-conducteurs [1], des centres colorés dans une fine couche de LiF et des centres colorés NV dans des nanodiamants (> 100nm). Cependant, aucune de ces sondes ne s'est montrée satisfaisante pour des applications de NSOM. Au final, ces différentes configurations ne permettent pas d'avoir une résolution spatiale meilleure qu'en NSOM classique du fait de la taille du matériau contenant l'émetteur ou/et du nombre de centres actifs nécessaires pour la détection optique. A cela, il faut rajouter le clignotement et le blanchiment pour certaines particules (nano-cristaux de CdSe par exemple [1]).

Les critères les plus pertinents pour le choix d'une particule sont: la durée de vie du niveau excité qui doit être la plus courte possible, le rendement quantique de fluorescence, la photostabilité et la taille de la particule qui va conditionner la résolution optique. Notre choix s'est porté sur des ions de terres rares inclus dans une matrice isolante. Plusieurs combinaisons ont été essayées (Gd₂O₃:Tb³⁺ par exemple) et les résultats les plus prometteurs ont été obtenus avec du YAG:Ce³⁺. C'est ici la fluorescence issue de la

transition 5d-4f de l'ion cérium que nous souhaitons utiliser pour nos applications de sonde active. Ces particules sont synthétisées par LECBD [2] et ont une taille d'environ 8nm. Les autres caractéristiques correspondent aux critères fixés : durée de vie du niveau excité d'environ 30ns [3], photostabilité observée jusqu'à une taille d'environ 30nm, et rendement quantique de fluorescence de l'ordre de 50%.

Actuellement, deux voies sont étudiées pour obtenir une particule de YAG:Ce3+ de pointe: fonctionnaliser la pointe ainsi qu'un agrégat, et mettre les deux en contact pour créer des liaisons covalentes, ou bien déposer une certaine épaisseur de ce matériau en bout de pointe, et retravailler ce dépôt au FIB (Focused Ion Beam) afin d'obtenir un plot de la forme souhaitée. La figure 1 présente la première étape de cette dernière option. De l'imagerie NSOM a été réalisée avec un dépôt de 10nm de YAG:Ce3+ en bout de pointe validant ainsi le choix de ce type d'agrégats. Ceci ouvre la voie à l'étape suivante qui est de reprendre ce dépôt grâce à un FIB. Ces travaux sont actuellement en cours.



Figure 1: Images de $5x5\mu m^2$, topographique et optique en transmission obtenues avec la fluorescence émise par une pointe sur laquelle un dépôt de 10nm de YAG:Ce³⁺ a été effectué par LECBD. La structure imagée comporte des plots d'or sur une surface de quartz.

Bibliographie

1. Y. Sonnefraud, N. Chevalier, J. F. Motte, S. Huant, P. Reiss, J. Bleuse, F. Chandezon, 2. M. T. Burnett, W. Ding, and S. A. Maier, Opt. Express 14, 10596 (2006).

3. B. Masenelli, P. Melinon, D. Nicolas, E. Bernstein, B. Prével, J. Kapsa, O. Boisron, A. Perez, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, M. Pellarin, and M. Broyer, Eur. Phys. J. D 34,138 (2005).

4. S. Zhou, Z. Fu, J. Zhang, S. Zhang, J. Lumin. 118, 179 (2006)

Développement d'un microscope AFM-STM équipé de tables piézo-électriques et fonctionnant à 100 mK

F. Dahlem, J. Senzier[†], Th. Quaglio et H. Courtois
Institut NEEL – CNRS / Université Joseph Fourier
25 rue des Martyrs, BP166, F38042 Grenoble Cedex 09

Résumé :

La spectroscopie locale par STM d'un dispositif nanoélectronique unique nécessite de localiser le dispositif avant de sonder sa densité locale d'états électroniques (LDOS). Dans cette perspective, notre groupe développe un microscope combiné AFM-STM à très basse température dont l'échantillon peut être déplacé à l'aide de tables piézoélectriques sur plusieurs millimètres. Ce microscope permettra par exemple l'étude de la LDOS d'un fil unique de niobium polarisé en courant.

Des jonctions tunnel solides lithographiées sur un fil supraconducteur polarisé en courant permettent d'étudier la supraconductivité hors équilibre [1]. Cette approche de mesure se limite à fournir une information moyennée sur l'ensemble du circuit. Une spectroscopie locale par STM donnerait une information plus précise concernant les effets de bord, des défauts topographiques ou de la proximité d'un contact sur la supraconductivité. Dans cette perspective, les récents travaux de notre groupe [2-3] montrent la possibilité de mesurer la LDOS d'une structure supraconductrice réalisée sur un substrat isolant en combinant une spectroscopie AFM et STM. La nanostructure est localisée dans un premier temps par mode AFM puis sondée par microscopie STM. L'échantillon reste cependant sans possibilité de courant nécessaire à la transition normal/supraconductrice devient élevée. Un moyen de s'affranchir de ce problème consiste à travailler avec un fil unique de niobium (figure 1-a).

Nous avons développé un nouveau microscope combiné AFM/STM doté d'un déplacement piézoélectrique afin de repérer un objet unique à très basse température (figure 1-b). Le système de refroidissement cryogénique utilisé est un cryostat à dilution inversée de type Sionludi. Compacte et stable, cette dilution facilite la mesure en champ proche à très basse température. La tête du microscope vient s'insérer sur la platine 100 mK du Sionludi. Une photographie de cette tête est représentée sur la figure 1-b. En partie basse, trois tables piézo-électriques de la compagnie Attocube permettent par « slipstick » de déplacer l'échantillon sur quelques millimètres dans les trois directions de l'espace. Le repérage de la structure submicronique se fait par un système de marquage ajouté sur la surface de l'échantillon. Le masque est constitué de différents motifs qui indiquent la direction et la distance par rapport au fil de niobium (figure 1-a). Au dessus de l'échantillon, la pointe de tungstène gravée par électrochimie est collée sur un diapason en quartz (voir zoom en figure 1-c). La forte rigidité du guartz ainsi que son facteur de gualité élevé garantissent une jonction tunnel stable. La stabilité de cette jonction est en effet un facteur essentiel pour la spectroscopie tunnel. Le diapason est fixé sur un ensemble de deux tubes piézoélectriques imbriqués l'un dans l'autre (partie haute de la figure 1-b). Ces tubes réalisent l'excitation mécanique du diapason, le balayage de la pointe et sa régulation verticale.



Figure 1: a) Image MEB d'une partie de l'échantillon montrant le fil unique de niobium avec deux motifs de repérage. b) Photographie de la tête du microscope combinée AFM/STM avec son système de tables piézo-électriques. c) Pointe de tungstène collée sur un diapason en quartz.

Nos travaux montrent que le système de positionnement Attocube fonctionne à très basse température sans réchauffer de manière notable le cryostat à dilution. À titre d'exemple, un mouvement de 300 nm à une température de 100 mK se fait en déplaçant la table piézo-électrique de dix pas avec une séquence de répétition de 1000 Hz et une tension de 50 V. Ce mouvement produit par friction un chauffage d'environ 150 μ W. Cette puissance chaude est absorbée par la dilution qui possède à 100 mK une puissance frigorifique de 30 μ W. Dans le cas d'un fil unique de niobium, nous avons réussi à repérer une structure submicronique à température ambiante. La prochaine étape consiste à observer le fil à très basse température (environ 100 mK) afin de procéder à une mesure de spectroscopie locale.

Bibliographie

1. A. Anthore, H. Pothier, et D. Estève, "Density of states in a superconductor carrying a supercurrent", Phys. Rev. Lett. 90, 127001 (2003).

2. J. Senzier, P.S. Luo, et H. Courtois, "Combined scanning force microscopy and scanning tunneling spectroscopy of an electronic nanocircuit at very low temperature", Appl. Phys. Lett. 90, 043114 (2007).

3. J. Senzier, "Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices par microscopie combinée AFM-STM à très basse température", thèse de l'Université Joseph Fourier (2007).

[†]Actuellement au CEA Grenoble.

NANOLITHOGRAPHIE PAR AFM SUR GaAs

C David, N Lapierre, Z.Z Wang

LPN/CNRS, Route de Nozay, 91460 Marcoussis

Christophe.david@lpn.cnrs.fr

<u>Résumé :</u>

En suivant les travaux du Dr Esslin (ETH Zurich) et notre technique de Nano-écriture sur couche d'or, nous avons développé une technique de nanolithographie par AFM sur GaAs (LAO) qui permet de réaliser des nanostructures par microscope à force atomique.

En travaillant sous atmosphère contrôlée et en polarisant la pointe de l'AFM, nous pilotons la pointe du microscope et réalisons des nanostructures par oxydation anodique locale sous la pointe.

L'idée est d'oxyder localement la couche supérieure d'une hétérojonction AlGaAs/GaAs pour dépléter les électrons dans un plan de gaz d'électrons bi-dimentionnel (2DEG) enterré. Cette technique LAO est utilisée pour la modification locale de microstructures fabriquées par lithographie optique ou électronique. Les nanostructures ainsi créées seront caractérisées par STM ultra-vide basse température ou par une expérience de transport électronique à température variable jusqu'à 4K dans un premier temps. Une barrière tunnel sur un 2DEG GaAS entérré à 35 nm a ainsi été réalisée et ses propriétés de transport mesurées avec succès. Des structures plus complexes comme QPC (quantum point contact) ont été fabriquées puis mesurées dans le cadre du projet Edelweiss de transistor très bas bruit et basse température. Nous développons également cette technique sur GaMnAs dans le but d'étudier le déplacement et le piégeage de domaines d'aimantation sous champ magnétique par constriction d'un canal, réalisée par LAO.

D'autres applications de cette technique sont en cours de développement comme la modification locale d'émission de cavités photoniques.



QPC réalisé par oxydation anodique locale (LAO) sur Gaz d'électron bidimensionnel enterré



Accordement de nanocavités photoniques par LAO

Transmission d'électrons au travers de films métalliques ultraminces

Alain Degiovanni, Roger Morin,

Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille. Campus de Luminy case 913 - 13288 Marseille cedex 9 UPR 7251 - CRMCN – CNRS

La transmission d'électrons au travers de films à haute énergie (> N 1keV) est bien comprise et la présence de systèmes électro-optiques performants à partir de ces énergies permet la mesure de coefficients de transmission fiables. Il n'en est pas de même à basse énergie (100 eV et moins) ou théorie et expérience sont largement plus difficiles (effets dynamiques et électrooptique expérimentale peu performante). Grâce à un développement expérimental spécifique basé sur un microscope électronique en projection utilisant une source ponctuelle d'électrons, l'irradiation de taille nanométrique de films autosupportés peut être réalisée et l'intensité transmise peut être mesurée permettant ainsi la mesure locale de coefficients de transmission sur ces films. Ces mesures pourraient être étendues à des faisceaux d'électrons polarisés en spin. La méthode et des résultats préliminaires seront présentés Substrate surface control and membrane elastic properties of fragile capsules measured by AFM.

N. Delorme ¹⁾, J.-F. Bardeau ¹⁾, D. Carrière ²⁾, M. Dubois ¹⁾, A. Fery ³⁾, H. Möhwald ³⁾, T. Zemb ⁴⁾,.

- ¹⁾ Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR 6087, 72000 Le Mans, France
- ²⁾ Service de Chimie Moléculaire, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France
- ³⁾ Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, 14424 Potsdam, Germany
- ⁴⁾ Laboratoire Claude Fréjacques, CNRS/CEA URA 331, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Résumé :

Bending rigidity, which relates the bending of a membrane to deformation forces, is a key parameter for membrane shape and plays an important role in processes like membrane fusion and adhesion. We present AFM force spectroscopy as a method allowing for force-deformation measurements of submicron vesicles. We present also methods of surface modification essential for the AFM imaging or force measurement of fragile material.

Membranes are ubiquitous in living systems and their control is central for biological systems and biotechnological applications. The bending rigidity, which relates the bending of a membrane to deformation forces, is a key parameter for membrane shape and plays an important role in processes like membrane fusion and adhesion. Force versus deformation measurements are the most direct means to determine it, but so far experimental data is scarce and mainly stems form micropipette measurements that are limited to giant vesicles. We present AFM force spectroscopy as a novel method allowing for force-deformation measurements of submicron vesicles.

However, before envisaging the AFM study of such fragile material, their immobilization on a flat substrate is essential. Indeed, in the case of lightly positively charged microcapsules we have shown that the control of the charge of the substrate is important (Figure 1).



Figure 1: Surface charge influence on the immobilization of faceted hollow catanionic capsules.

In our lab, we have developed new method of surface modification allowing the control of the surface charge density. We have also introduced straightforward method to prepare ultraflat gold substrate which can be easily functionalized for the immobilization of fragile material.

Once immobilized, bending rigidities can be derived from force vs. distance measurements using analytical models based on shell theory . We have also investigated the effect of electrostatics on the bending rigidity of catanionic faceted vesicles formed from mixtures of anionic and cationic single chained surfactants . Our data quantitatively agrees with calculations based on Poisson-Boltzmann mean field theory. Therefore, we can separate the bending rigidity into electrostatic and non-electrostatic contributions. We have also demonstrated that this method is not limited to catanionics but can be applied to lipidic membranes and to liposomes as well .

Optimisation de la réponse fréquentielle des montages KFM et exemples d'application à des dispositifs à nanotube de carbone

H. Diesinger, D. Deresmes, David Brunel, L. Borovic, D. Hourlier, T. Mélin

Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS UMR 8520,

B. P. 60069, Avenue Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

Résumé

La réponse fréquentielle de trois montages KFM, (1) sous vide avec excitation électrostatique (mode AM), (2) sous vide avec détection de variation de fréquence de résonance, et (3) à l'air en mode « interleave » (AM), est optimisée. Les performances de ces trois configurations sont comparées et des exemples d'application à des dispositifs à nanotubes de carbone sont montrés.

La microscopie Kelvin [1] est devenue un outil important de visualisation de différences de potentiel de surface dans des dispositifs sous tension, à travers des hétérojonctions ou des zones différémment dopées.

Il existent maintenant de différents montages de microscopes Kelvin à l'air ou sous ultravide qu'on distingue notamment suivant qu'ils sont basés sur la mesure de l'amplitude d'excitation élecrostatique de la pointe AFM (mode AM) ou du décalage dû au gradient de force électrostatique de leur fréquence de résonances mécaniquement excitée (mode FM).

Beaucoup d'études ot été ciblées sur la résolution spatiale **[2,3,4]** de ces méthodes alors que peu de travaux ont été consacrés à leur réponse fréquentielle **[5,6]**.

Nous utilisons de différentes configurations dans un AFM Omicron UHV non-contact et dans un Digital Instruments Nanoscope 3A à l'air ambiante, avec excitation électrostatique et mécanique de la pointe.

Ces configurations sont optimisées en réponse fréquentielle, et dans une étude comparative, les divers avantages et inconvénients sont discutés en respectant des contraintes typiques de chaque configuration telle que des problèmes liés à des couplages capacitifs, au facteur de qualité élevé de la pointe dans l'ultravide et aux caractéristiques du controller utilisé.

Enfin, l'application à des prototypes de dispositifs à nanotube de carbone est demontrée.

1. Appl. Phys. Lett.58 (25), 2921 (1991) 2. Appl. Phys. Lett. 75 (2), 286 (1999) 3. J. Appl. Phys. 210 (1-2) 84, (2003) 4. Phys. Rev. B 71, 125424 (2005) 5. Rev. Sci. Inst. 75 (11), 5035 (2004) 6. Rev. Sci. Inst. 78, 013704-1 (2007)

Adsorption d'une monocouche complète de molécules organiques auto-assemblées sur SiB(111) à température ambiante

Younes Makoudi [1], Madjid Arab [1,2], Mohamed El Garah [1], Frank Palmino [1], Eric Duverger [1], Frédéric Chérioux [1]

[1] FEMTO-ST - Dpt MN2S, UMR CNRS 6174, 32 Avenue de l'Observatoire, F-25044 BESANCON Cedex, France

[2] Nouvelle adresse, L2MP, Université de Sud TOULON-VAR, Bâtiment R, BP 132, F-83957 La GARDE Cedex, France

Résumé :

La première monocouche adsorbée de molécules organiques auto-assemblées sur la surface semiconductrice SiB et stable à température ambiante a été réalisée. Elle a été observée par microscopie à effet tunnel (STM). Ce résultat s'explique par la combinaison de la passivation de la surface SiB et de liaisons hydrogène intermoléculaires.

Ce travail porte sur l'élaboration d'une monocouche organisée de molécules organiques sur une surface semi-conductrice et stable à température ambiante. Pour obtenir ce résultat, nous avons utilisé d'une part un substrat passivé, le SiB, et d'autre part des molécules organiques possédant des liaisons hydrogène. Une des propriétés remarquables de la surface SiB est de montrer des orbitales dépeuplées à cause des atomes du Bore en position B5 dans le substrat.¹ Ces atomes de bore passivent la surface qui devient moins réactive vis-à-vis des molécules organiques. Nous avons choisi la molécule 4-aminobenzonitrile car elle possède un fort moment dipolaire (4,5 Debye) et des groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène.

La molécule 4-aminobenzonitrile a été déposée sur SiB et imagée à température ambiante par STM (voir figure).



Figure : Deux types, S et S-T, de nanolignes de 4-aminobenzonitrile sur SiB à température ambiante

Deux types de nanolignes, notée S et S-T, sont observés, dont le motif élémentaire est une paire de molécule, chacune correspondant à un spot. Le premier consiste en une organisation en ligne droite (notée S) d'une paire de molécule alors que le second est en zig-zag (noté S-T). Ces deux types de nanolignes s'expliquent par les liaisons hydrogène intermoléculaires. Ainsi, le couple molécule/substrat permet de mettre en exergue les interactions intermoléculaires par rapport aux interactions molécules/substrat, ce qui justifie la stabilité à température ambiante de l'auto-assemblage.²

Bibliographie

1. Palmino F., Ehret E., Mansour L., Labrune J-C., Lee G., Kim H. and Themlin J-M., Phys.Rev. B 67 195413 (2003).

2. Y. Makoudi, M. Arab, F. Palmino, E. Duverger, F. Chérioux, J. Am. Chem. Soc., 2008, soumis.
Auto-alignement de molécules organiques sur une surface semi-conductrice nanostructurée

Younes Makoudi [1], Madjid Arab [1,3], Mohamed El Garah [1], Frank Palmino [1], Eric Duverger [1], Gwenael Rapenne [2], F. Ample [2], X. Bouju [2], Frédéric Chérioux [1]

[1] FEMTO-ST - Dpt MN2S, UMR CNRS 6174, 32 Avenue de l'Observatoire, F-25044 BESANCON Cedex, France

[2] CEMES, NanoSciences Group, UPR 8011 CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4, France

[3] Nouvelle adresse, L2MP, Université de Sud TOULON-VAR, Bâtiment R, BP 132, F-83957 La GARDE Cedex, France

Résumé :

L'auto-organisation monodimensionnelle de molécules organiques a été réalisée grâce à un effet de moule électronique de la surface SmSi(111)-8x2. Ce concept a été validé par des expériences STM à température ambiante et par des calculs DFT.

Cette étude montre la possibilité de générer, sur un substrat semi-conducteur, Sm/Si (111) (8×2) ,¹ un alignement unidimensionnel de nano-objets à température ambiante. La molécule utilisée, (1,4-di-(9-ethynyltriptycene)-benzène, nommée essieu), est une partie de la « brouette moléculaire » qui est une machine imaginée par le CEMES capable de se déplacer sur la surface.² L'adsorption de cette molécule a été étudiée par la microscopie à effet tunnel (STM) et par calcul de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les images STM ont été simulées à partir des calculs DFT afin :

- 4) de déterminer le potentiel électrostatique de la surface,
- 5) d'expliquer l'alignement unidimensionnel des molécules sur le substrat semiconducteur.

Ces résultats montrent que l'on peut organiser des molécules sur un substrat semiconducteur nanostructuré à température ambiante.³



Images STM des essieux auto-alignés sur SmSi(111)-8x2 à température ambiante (en haut) et densité d'état locales (LDOS) intégrées de la surface, calculée avec VASP (en bas)

1. Palmino F., Ehret E., Mansour L., Labrune J-C., Lee G., Kim H. and Themlin J-M., Phys.Rev. B 67 195413 (2003).

2.C. Joachim, H. Tang., F. Moresco, G. Rapenne, G. Meyer, Nanotechnology 13, 330 (2002).

3. Y. Makoudi, E. Duverger, M. Arab, F. Palmino, F. Chérioux, F. Ample, G. Rapenne, X. Bouju, Small, 2008, soumis.

Mesures de capacité absolue par AFM à pointe conductrice :problématique et avancées récentes

I. Estevez ^{1,2}, P. Chrétien ¹, O. Schneegans ¹ et F. Houzé ¹,

¹Laboratoire de Génie Électrique de Paris, UMR CNRS-Supélec 8507,11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, 91190 Gif-sur-Yvette

²Concept Scientifique Instruments,ZA de Courtaboeuf, 2 rue de la Terre de feu, 91940 Les Ulis

Résumé :

La mesure de capacité absolue par AFM à pointe conductrice s'avère particulièrement délicate à réaliser, par le fait que le signal local intéressant, issu de l'apex de la pointe, est de très faible niveau et se trouve noyé dans un ensemble de contributions capacitives environnantes pouvant être supérieures de plusieurs ordres de grandeur. Il est donc indispensable de parvenir à soustraire, ou au moins minimiser, ces composantes parasites. Le but de notre poster est d'illustrer cette problématique, en nous appuyant sur différents résultats obtenus récemment avec une instrumentation en cours de développement et des échantillons de calibration de géométrie très simple.

Alors que de nombreuses techniques dérivées de l'AFM sont maintenant disponibles pour obtenir des informations électriques locales variées (CP-AFM, SSRM, EFM, SKPM...), les adaptations dédiées aux mesures capacitives - et singulièrement de capacité absolue restent rares. Exception faite de la technique SCM, déjà ancienne mais qui ne donne accès qu'à des variations de capacité, les modules destinés à ce type d'investigation sont encore en cours de développement, et seulement dans guelgues laboratoires [1-4]. Les difficultés à surmonter sont en effet nombreuses et ardues. La principale réside dans le fait que le signal local intéressant, issu de l'apex de la pointe, est de très faible niveau ; ce signal se trouve par ailleurs nové dans différentes contributions capacitives, en provenance du levier, du chip, du support, etc, dont les valeurs peuvent être supérieures de plusieurs ordres de grandeur. Il faut donc trouver le moyen de supprimer, ou tout au moins minimiser, ces capacités d'environnement parasites pour pouvoir accéder à l'information locale recherchée. Une seconde difficulté consiste à réaliser ce type de mesures dans les conditions dynamiques de fonctionnement d'un AFM : que l'on travaille en mode imagerie ou spectroscopie, le temps d'acquisition de chaque point ne doit pas rendre la durée d'obtention d'une image ou d'une courbe prohibitive !

Le dispositif expérimental que nous développons au LGEP est en fait une extension de notre module de conductance dit « Résiscope ». Une petite modulation sinusoïdale (amplitude de quelques dizaines de mV, fréquence 10 à 20kHz) est superposée à la polarisation continue habituelle de ce module (typiquement 1V), et les composantes en phase et en quadrature du courant sont mesurées grâce à une détection synchrone (voir schéma de principe figure 1). Nous pouvons ainsi enregistrer des images ou des courbes correspondant aux évolutions simultanées de la hauteur, de la résistance et de la capacité. Notre travail actuel porte principalement sur la mise au point d'une procédure de calibration permettant d'optimiser l'extraction du signal de l'apex. Certains points en seront abordés dans le poster : mesures préalables de capacité, au contact ou à différentes hauteurs, exploitation de courbes approche-retrait...

Afin de ne pas surajouter de complexité liée à l'objet d'étude, des échantillons de calibration, de géométrie très simple, ont été élaborés. Il s'agit de capacités de type plan/plan réalisées par évaporation de plots dorés de différentes tailles sur des substrats

isolants de Macor[®] poli dorés sur toute leur face arrière (figure 2). Cette configuration permet de mettre en place sans trop de lourdeur des modélisations 3D par éléments finis du système sonde/échantillon. Les figures 3 et 4 montrent des exemples de profil et de courbe approche-retrait obtenus sur ce type d'échantillons.





<u>Figure 1</u>: Schéma de principe du dispositif permettant la mesure simultanée de z, R et C.

ositif <u>Figure 2</u> : Structure des échantillons: plots dorés et C. sur Macor[®], sous-face uniformément dorée.



<u>Figure 3</u> : Exemple de courbe approche-retrait <u>Figure 4</u> : Exemple de profil à travers un plot (plot (sur un plot de 70μmx70μm) entouré, fossé de largeur 7μm)

Les développements récents de cette étude sont réalisés en partenariat avec la PME CSI dans le cadre d'une thèse CIFRE. Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à Karim Bouzehouane, de l'UMR CNRS-Thales à Palaiseau, pour l'élaboration des échantillons de calibration.

Bibliographie

1. Kalinin, S.V., Shao, R. & Bonnell, D.A. : "Local phenomena in oxides by advanced scanning probe microscopy". J. Am. Ceram. Soc. 88, 1077-1098, 2005.

2. Brezna, W., Harasek, S., Lugstein, A., Leitner, T., Hoffmann, H., Bertagnolli, E. & Smoliner, J. : "Mapping of local oxide properties by quantitative scanning capacitance spectroscopy", *J. Appl. Phys.* 97, 093701, 2005.

3. Houzé, F., Chrétien, P., Schneegans, O., Meyer, R. & Boyer, L. : "Simultaneous resistance and capacitance cartography by conducting probe atomic force microscopy in contact mode", *Appl. Phys. Lett.* 86, 123103, 2005.

4. Fumagalli, L., Ferrari, G., Sampietro, M., Caruso, I., Martinez, E., Samitier, J. & Gomila, G. : "Nanoscale capacitance imaging with attofarad resolution using ac current sensing atomic force microscopy", *Nanotechnology 17*, 4581-4587, 2006.

Microscopie AFM ultrasensible en force pour la caractérisation de la force de Casimir

J. Étienne, A. Mosset, J. F. Motte, H. Sellier, G. Jourdan, J. Chevrier & S. Huant

Institut Néel, CNRS / Université Joseph Fourier,

25 Av des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9

Résumé :

L'émergence de nanosystèmes mécaniques nécessite de prendre en compte de nouveaux phénomènes physiques d'origine quantique notamment. La force de Casimir constitue l'archétype de cette situation. Afin de la caractériser pleinement quelque soit la géométrie considérée, nous développons un microscope AFM cryogénique permettant d'atteindre une résolution en force sub pico-newton avec un positionnement absolu au nanomètre près.

Le domaine des nanosystèmes mécaniques (ou NEMS, pour nano electro mechanical systems), bien qu'émergent, laisse envisager un grand nombre d'applications potentielles, dans le secteur des capteurs, des résonateurs ou pour fabriquer les outils de caractérisation de l'avenir. La réduction de taille permet non seulement de diminuer les consommations et les temps de réponse, d'augmenter les rendements de fabrication sur plaquettes, mais aussi de multiplier les fonctionnalités d'une même puce, ou encore de simplifier l'encapsulation, qui constitue un des facteurs de coût essentiels des MEMS (micro-electro-mechanical systems). La prise en compte des facteurs quantiques apparaissant aux échelles considérées ouvre aussi la perspective d'applications nouvelles, notamment en terme de sensibilité de mesure. A ce titre, de nouveaux besoins se sont faits jour, tant en ce qui concerne l'appréciation de ces « nouvelles » forces qui entrent désormais en jeu dans le fonctionnement des NEMS, que dans le savoir-faire à acquérir pour les mettre à profit.

La force de Casimir constitue l'archétype de cette situation **[1]**. Son origine, purement quantique, résulte de l'existence des fluctuations du champ électromagnétique dans le vide. C'est une force mécanique qui s'exerce sur les miroirs formant une cavité optique. Casimir a calculé cette force dans une configuration géométrique simple où deux miroirs plans sont parallèles, à une distance *L* l'un de l'autre, la surface *A* des miroirs étant beaucoup plus grande que le carré de la distance, dans le cas de miroirs parfaitement réfléchissants.

Cette force à moyenne distance est attractive et d'amplitude faible (~0,1 μ N pour A = 1 cm² et L = 1 μ m), mais dans les nanosystèmes elle va intervenir de façon prépondérante. Elle va notamment déterminer le collage irréversible de membranes ou de poutres dans la gamme 10-100 nm pour des tensions inférieures à 100 mV et des surfaces métalliques ou semiconductrices. Si les modèles correspondant à des surfaces planes et bien définies sont désormais relativement bien établis et corroborés par des mesures précises, il n'existe pas aujourd'hui d'outil permettant d'appréhender l'impact de la force de Casimir sur des lispositifs fortement structurés et correspondant aux technologies devant être utilisées dans les NEMS (rappelons que cette force n'est pas additive et que son intensité dépend éminemment de la réponse optique des matériaux utilisés, métalliques, isolants ou semiconducteurs). Les effets correctifs liés à la conductivité des surfaces ou à l'empilement diélectrique des couches, pourtant essentiels, commencent seulement aujourd'hui à être étudiés. Il est alors impératif de savoir mesurer avec précision cette force et de la modéliser pour assurer une conception correct des NEMS.

Une voie expérimentale pour mesurer ces forces faibles passe par un effort instrumental soutenu à partir des microscopies de proximité comme l'AFM (Microscope à Force Atomique) qui permet d'accéder aux propriétés physiques locales. Au sein de l'équipe champ proche de l'institut Néel, il existe déjà un montage AFM à température ambiante et sous vide qui a permis de mesurer la force

de Casimir avec une méthode d'évaluation de la distance d'interaction sans contact **[2,3]**. A partir de cette expérience nous comptons développer une microscopie AFM cryogénique afin d'atteindre les sensibilités en force requises pour des surfaces structurées. La basse température permet en effet d'abaisser le bruit thermo-mécanique du micro-levier AFM, qui détermine la sensibilité de mesure de force. Des mesures préliminaires à 4K conduites pour mesurer la force de Casimir entre une micro-sphère en or collée sur un micro-levier AFM et une surface en titane, nous ont permis de vérifier que la sensibilité de mesure peut être ramenée à moins de 3 fN/Hz^{1/2}, ce qui nous permet un accès à la mesure de force de Casimir d'autant plus intéressant qu'à ces températures, la très grande stabilité des actionneurs piézo-électriques nous permet de maintenir la distance sphère-échantillon avec une précision indispensable de l'ordre du nanomètre, et qui ne pourrait être obtenue à température ambiante en raison notamment des dérives thermiques. Nous présentons ici les bases de la réalisation d'un microscope AFM ultrasensible en force pour la caractérisation de la force de Casimir. La tête du microscope est illustrée figure 1.



Bibliographie

- H. B. G. Casimir & D. Polder : "The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces", Phys Rev, 73, p. 360, 1948.
- G. Jourdan, A. Lambrecht, F. Comin, & J. Chevrier : "Quantitative non contact dynamic Casimir force measurements", arXiv : 0712.1767, 2007.
- 3. G. Jourdan, "Vers un microscope de force de Casimir : mesure quantitative de forces faibles et nanopositionnement absolu", thèse de l'Université Joseph. Fourier, Grenoble, 2007.

Etude de microfossiles par microscopie à force atomique

F. Foucher¹, F. Westall¹, B. Cavalazzi² et F. Orange¹,

¹Centre de Biophysique Moléculaire, UPR CNRS 4301

rue Charles Sadron, 45071 Orléans Cedex 2, France

²Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali, Univeristà di Bologna,

Via Zamboni 67, I-40127 Bologna, Italie

Résumé :

L'étude des plus anciennes traces de vie sur Terre se fait à partir de l'observation de microfossiles d'organismes contenus dans des roches ayant plusieurs centaines de millions d'années. Les formes de vie primitives associées à ces structures sont de taille micrométrique voire sub-micrométrique. Leur étude se fait donc en utilisant différentes techniques d'imagerie dont la microscopie à force atomique. Ces études sont une étape importante dans la compréhension de l'origine de la vie sur Terre mais également sur Mars.

L'étude des plus anciennes traces de vie dans les roches terrestres et, éventuellement, dans les roches martiennes, nécessitent l'utilisation d'instruments particulièrement sophistiqués du fait leur petite taille. Des roches datant du Protérozoïque, telles que celles issues des formations Draken (800 Ma) ou Gunflint (1.9 Ga), ou des plus anciennes comme celles de Barberton (Afrique du sud) ou Pilbara (Australie) (3.3-3.5Ga). contiennent une variété importante de microfossiles [1-4]. La morphologie de ces structures étant un critère de biogénicité leur observation est nécessaire. Cependant, même si dans les roches du Protérozoïque les colonies microbiennes sont observables par microscopie optique, l'observation des microfossiles proprement dit doit être réalisée avec des microscopes ayant une résolution plus importante, certaines structures ayant une taille sub-micrométrique. Lors de nos études, la microscopie électronique à balavage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) [4,5] sont utilisées afin d'effectuer une caractérisation précise des microfossiles. L'AFM est particulièrement utile car il possède une résolution importante (<1nm) et requière une préparation simple des échantillons (les traces de microfossiles peuvent être observées sur une surface simplement polie). Une pré-localisation est réalisée par microscopie otique et l'observation des fossiles individuels se fait par AFM (voir figure 1) puis par MEB. Les biofilms et les microfossiles qu'ils contiennent sont étudiés dans des lames minces de cherts de Barberton et de Pilbara par AFM. Des études sur des échantillons plus récents, issus de roches englobées dans de la lave en coussin, ont également été réalisées en collaboration avec B. Cavalazzi de l'université de Bologne (Italie).

La corrélation entre les observations AFM avec d'autres techniques permettant d'obtenir des informations sur la minéralogie et la chimie augmente encore l'utilité de cette technique en fournissant des indications sur la biogénicité des structures observées, telle que le couplage AFM/microscopie confocale-Raman. L'imagerie Raman a notamment été utilisée par le passé afin d'observer des microfossiles **[4,6]** et le couplage de ces deux techniques est très prometteur. L'AFM sera également utilisé dans le futur pour l'étude d'hypothétiques microfossiles martiens. En effet, des AFM ont déjà été développés pour des missions spatiales **[7]** (FaMars, MIDAS, Phoenix), même si la nécessité de préparer les échantillons et d'utiliser des méthodes complémentaires implique que l'étude de microfossiles martiens devra se faire après le retour sur Terre des échantillons. La

possibilité de trouver des formes de vie fossile dans des météorites martiennes est également à l'étude. Des observations de roches contenant des microfossiles et ayant subie l'entrée dans l'atmosphère sur une météorite artificielle (projet STONE) ont été réalisées dans ce but.

Afin de comprendre les origines de la vie, les informations fournies par des expériences de fossilisation de molécules prébiotiques, de bactéries et de virus sont également réalisées dans le but d'améliorer l'interprétation des structures observées dans les roches anciennes et les roches martiennes. L'AFM apparaît finalement comme un instrument clé lors de ces études.



Figure 1: Lame mince d'une roche de 3,5 milliards d'années de Pilbara. (a) Principe de relocalisation des structures par superposition des images AFM (carré noir 80x80 μ m²) et otique. (b) Observation à plus fort grandissement d'un microfossile de forme filamenteuse (2,5x2,5 μ m²).

Bibliographie

1. W. Altermann, "The oldest fossils of Africa – a brief reappraisal of reports from the Archean", Journal of African Earth Sciences, 2001, 33, 427-436.

2. F. Westall, M. J. de Wit, J. Dann, S. van der Gaast, C. E. J. de Ronde & D. Gerneke, "Early Archean fossil bacteria and biofilms in hydrothermally-influenced sediments from the Barberton greenstone belt, South Africa", Precambrian Research, 2001, 106, 93-116.

3. J. W. Schopf, A. B. Kudryavtsev, A. D. Czaja & A. B Tripathi, "Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils", Precambrian Research, 2007, 158, 141-155.

4. F. Westall, S. T. de Vries, W. Nijman, V. Rouchon, B. Orberger, V. Pearson, J. Watson, A. Verchovsky, I. Wright, J. N. Rouzaud, D. Marchesini & A. Severine, "The 3.466 Ga "Kitty's Gap Chert", an early Archean microbial ecosystem", Geological Society of America, 2006, Special Paper 405, 105-131.

5. A. Kempe, J. W. Schopf, W. Altermann, A. B. Kudryavtsev & W. M. Heckl, "Atomic force microscopy of Precambrian microscopic fossils", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002, 99, 9117-9120.

6. J. W. Schopf, A. B. Kudryavtsev, D. G. Agresti, T. J. Wdowiak & A. D. Czaja, "Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils", Nature, 2002, 416, 73-76.

7. T. Akiyama, S. Gautsch, N. F. de Rooij, U. Staufer, P. Niedermann, L. Howald, D. Müller, A. Tonin, H. Hidber, W. T. Pike & M. H. Hecht, "Atomic force microscope for planetary applications", Sensors and Actuators A, 2001, 91, 321-325.

Auto-assemblage de macrocycles conjugués sur or : application aux mémoires moléculaires

V. Gadenne¹, A. Merlen², L. Patrone¹, M. Mossoyan-Deneux³, L. Porte³

Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence ¹Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique, IM2NP ²Université du Sud Toulon-Var, IM2NP ³Aix-Marseille Université, IM2NP CNRS, IM2NP (UMR 6242) Maison des Technologies, Place Georges Pompidou, F-83000 Toulon, France

Résumé :

Nous avons étudié le greffage en solution de phtalocyanines et de porphyrines sur substrat d'or, à l'aide de la microscopie AFM/STM, des spectroscopies Raman en mode SERS et UV-visible ainsi que des mesures d'angles de contact et d'ellipsométrie. Pour cela nous avons regardé l'influence du solvant utilisé, du temps de dépôt et de la nature de l'ion métallique présent au sein du cycle sur la qualité de la monocouche obtenue. Les résultats montrent qu'il est nécessaire d'utiliser un solvant qui permet à la fois de solubiliser la molécule et de favoriser son transfert sur la surface. D'autre part, on observe une différence d'organisation des cycles suivant l'ion métallique. Les macrocycles portant un atome de Zinc se déposent plus massivement sur la surface contrairement à la porphyrine de Fer.

L'auto-assemblage moléculaire (adsorption de molécules sur un substrat en monocouche auto-organisée) [1] constitue à l'heure actuelle l'une des stratégies les plus prometteuses pour la réalisation de nano-composants moléculaires. Parmi les nombreuses molécules étudiées, les macrocycles conjugués tels que les porphyrines et les phtalocyanines constituent de bons candidats pour le stockage de charges, susceptibles d'être utilisés dans des domaines multiples parmi lesquels les mémoires moléculaires [2]. Au regard de ces applications il est donc important de contrôler le dépôt de ces molécules de manière ordonnée et spontanée sur une surface, par auto-assemblage.

Dans cette perspective, nous avons choisi d'étudier le greffage en solution de différents macrocycles conjugués (Fig. 1) sur un substrat d'or. Il importe en effet de mieux comprendre les mécanismes d'auto-assemblage en solution de ces molécules qui sont peu traités dans la littérature. Les fonctions carboxyliques (COOH) sont utilisées comme groupements terminaux permettant la fixation des molécules sur la surface. Ces groupements ont été introduits sur les 4 « bras » de la phtalocyanine puis sur un seul pour faciliter le greffage des cycles perpendiculaires à la surface. D'autre part les porphyrines étudiées se différencient par la nature de l'ion métallique présent au sein du cycle, nous permettant ainsi d'examiner son influence sur l'organisation des molécules sur le substrat. Des travaux portant sur la réalisation de ces films ont montré que les porphyrines de zinc sont greffées quasi perpendiculairement au substrat [3].



Figure 1 : molécules étudiées: a) protoporphyrine FePP ou ZnPP, b) phtalocyanine de zinc ZnPc

Afin d'améliorer la qualité de la couche obtenue, nous avons étudié l'influence de différents paramètres expérimentaux tels que la nature du solvant et le temps de dépôt. Les couches obtenues sont caractérisées par ellipsométrie, mesure d'angle de contact, spectroscopie Raman en mode SERS (Surface-Enhanced Raman Scaterring), spectroscopie UV-visible **[4,5]** ainsi que par microscopie champ proche AFM et STM. Ces études nous ont permis d'optimiser le protocole de dépôt. Parmi les solvants utilisés (chloroforme, éthanol, DMF) un mélange d'éthanol et de DMF permet d'obtenir des dépôts plus homogènes. En effet, ce mélange permet à la fois de solubiliser les molécules étudiées et de favoriser leur transfert sur la surface. D'autre part le temps de dépôt varie entre 1 et 3 jours.



Figure 2 : Images AFM (900nm x 900nm) des macrocycles déposée sur une surface d'or

Pour ce qui est de la nature des molécules, nous avons observé (Fig. 2) un taux de dépôt plus important dans le cas des phtalocyanines et des porphyrines de zinc. La modification de la nature de l'ion métallique semble influencer la morphologie de la couche. En effet la porphyrine de zinc semble s'orienter perpendiculairement à la surface contrairement à la porphyrine de fer. Ceci peut s'expliquer par la structure électronique de l'ion métallique. Des études complémentaires en spectroscopie Raman devraient permettre de mieux identifier la nature des interactions entre la molécule et la surface.

Bibliographie

1. Ulman, A.: "Formation and structure of self-assembled monolayers", *Chem. Rev.* 96, 1533-1554, 1996 et références qui s'y trouvent ; Schreiber, F.: "Structure & growth of self-assembling monolayers", *Progress in Surf. Sci.* 65, 151-256, 2000.

2. Liu Z., Yasseri, A.A., Lindsey, J.S. & Bocian, D.F. : "Molecular Memories that Survive Silicon Device Processing and Real-World Operation", *Science* 302, 1543-1545, 2003.

3. Zhang, Z. & Imae, T.: "Hydrogen-Bonding Stabilized Self-Assembled Monolayer Film of a Functionalized Diacid ,Protoporphyrin IX Zinc(II),onto a Gold Surface", *NanoLett.* 1, 241-243, 2001

4. Zhang, Z., Hou, S., Zhu, Z. & Liu, Z.: "Preparation and characterization of Porphyrin Self-Assembled Monolayer with a Controlled Orientation on Gold" *Langmuir* 16, 537-540, 2000

5. Li, D. & Swanson B.I. : "Porphyrin Based Self-Assembled Monolayer Thin Films: Synthesis and Characterization" J. Am. Chem. Soc. *115*, 6975-6980, 1993.

Paramètres influents sur la mesure de la DPC en vue de la mesure de température.

M. Genix, B. Cretin, P. Vairac

Laboratoire FEMTO-ST, Département LPMO 32 Avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon Cedex

Résumé :

Notre but est de mesurer localement une température de surface par une méthode peu invasive et bien résolue spatialement. Pour satisfaire ceux deux conditions, il nous faut une méthode sans contact et en champ proche. Une idée originale est d'atteindre la température à partir de la valeur de la DPC (Différence de Potentiel de Contact) entre une pointe conductrice et la surface à mesurer. La méthode utilisée pour mesurer la DPC est sur le principe du KFM (Kelvin Force Microscope) **[1,2]**. On s'est d'abord intéressé à analyser l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la valeur de la DPC. Ce poster présente le dispositif inspiré d'un microscope à forces électrostatiques mis en place pour mesurer la DPC ainsi que les variations de la valeur de la DPC en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon et de la valeur de la tension alternative (V_{ac}) appliquée. Par l'étude de ces influences, on peu déterminer la valeur optimale de chacun des paramètres afin de tenter de déceler l'effet de la température sur la valeur de la DPC **[3]**.

Le Microscope à Force Electrostatique (EFM) est basé sur les forces électrostatiques (F) qui apparaissent entre une pointe et une surface électriquement conductrices lorsque l'on applique une tension alternative entre les deux. Cette force est de la forme :

 $F = \frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C}{\partial z}$ où C est la capacité entre la pointe et la surface et ne dépend que de la

forme de la pointe et de la distance entre les deux. Si on applique une tension V de la forme : V = V_{ac} ·cos(ω t) + V_{dc} ; il apparait une force à trois composantes :

$$F_{dc} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial c} \left[(V_{dc} - V_{DPC})^2 - \frac{1}{2} V_{ac}^2 \right]$$
$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial c} V_{ac}^2 \cos(2\omega)$$
$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial c} (V_{dc} - V_{DPC}) V_{ac} \cos(\omega)$$

Si l'on s'intéresse à la composante de la force à la pulsation ω , on s'aperçoit que cette composante s'annule lorsque l'on égalise la tension continue V_{dc} à la valeur de la DPC ce qui nous donne un moyen très précis de mesurer la DPC. On peut approcher la DPC par la forme suivante :

 $V_{DPC}(T) = V_{DPC0}(T) + \int_{T_0}^{T} S(T) dT$ où V_{dpc0} dépend du travail d'extraction de chaque

matériau et S(T) dépend d'un effet thermocouple à distance et donc de la différence de température entre les surfaces en regard.

La figure 1 présente le dispositif expérimental mis en place pour faire ces mesures :



Figure 1: Dispositif expérimental de mesure de la DPC en fonction de la température.

Ce montage nous permet de contrôler la tension appliquée, la distance entre la pointe et l'échantillon ainsi que la température locale de l'échantillon. On peut ainsi quantifier l'influence de la tension V_{ac} sur la vibration du micro-levier et la valeur de la DPC (voir figure 2).



Figure 2 : Influence de la tension V_{ac} sur la vibration du micro-levier et la valeur de la DPC.

On a de plus analysé l'influence de la distance entre la pointe et l'échantillon. Ce poster apporte donc quelques détails sur le comportement des paramètres les plus influents sur la mesure de la DPC ainsi qu'une première ébauche de la mesure locale de température de surface par la mesure de la DPC à l'aide d'une pointe conductrice.

Bibliographie

1. Lord Kelvin, Philo. Mag. 46, 82 (1898).

2. W. A. Zisman, Rev. Sci. Instrum. 3, 367 (1932).

3. J. L. Remmert, Y Wu, J Lee, MA Shannon, WP King, Appl. Phys. Lett. 91, 143111 (2007).

Wetting phenomena at the nanoscale inside sharp cracks in silica glasses

M. Ciccotti, M. George, A. Grimaldi, G. Pallares,

Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux – CNRS - Université de Montpellier 2, France

Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier cedex France

E. Charlaix,

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures - Université Claude Bernard Lyon 1, France

43 boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne cedex France

C. Marlière,

Laboratoire de Tectonophysique - Université de Montpellier 2, France

Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier cedex France

Résumé :

Notre équipe étudie la propagation lente de fissure dans les verres d'oxyde dans un régime de corrosion sous contrainte. A partir d'observations réalisées in situ par microscopie à force atomique en mode tapping et d'analyse quantitative du signal de phase, nous montrons la présence d'un condensat liquide à la tête d'une fissure se propageant en mode ouvrant dans un verre de silice sous contraintes. Nous montrons que la longueur de ce condensat est déterminée par les conditions d'équilibre liquide-vapeur et que l'on peut alors déterminer la distance critique de condensation entre les surfaces de fracture de la silice. Ce type d'étude ouvre des perspectives nouvelles à la fois dans la chimie de la fracture des verres d'oxyde et dans la physique du mouillage à l'échelle nanométrique.

La propagation lente de fissure dans les verres d'oxyde est régie en grande part par un processus de corrosion chimique **[1]**. La connaissance de la chimie en pointe de fissure est donc fondamentale pour comprendre la fracture. Une telle connaissance ne peut être obtenue que par des études in situ, car les mécanismes qui prennent place dans le milieu très confiné de la tête de fissure sont différents de ceux qui vont se produire à la surface libre, ou de ceux qui peuvent être étudiés post mortem.

Notre étude démontre la présence d'un condensat liquide entre les surfaces de fracture à la tête d'une fissure se propageant en mode ouvrant dans un verre de silice sous contraintes. Les observations ont été réalisées en temps réel par microscopie à force atomique (AFM) sous atmosphère contrôlée, pour des vitesses de propagation dans le régime de la corrosion sous contrainte **[2,3]**.

Plus qu'un excellent outil d'imagerie topographique des surfaces, l'AFM peut, en effet, aussi devenir un instrument de mesure des propriétés physiques ou chimiques locales avec une résolution latérale de l'ordre de la dizaine de nanomètres. En mode « tapping », la réponse mécanique du levier AFM est fortement conditionnée par la nature des interactions entre la pointe AFM et l'échantillon. La mesure quantitative du déphasage (signal de phase) entre l'excitation et la réponse du levier AFM permet ainsi de déterminer l'énergie dissipée à chaque « rencontre » de la pointe avec la surface. De plus en plus utilisées dans le domaine de la matière molle où le signal de phase peut présenter de fortes fluctuations liées aux variations marquées des propriétés viscoélastiques locales **[4]**, les techniques de mesure quantitative de l'énergie dissipée peuvent également s'avérer efficaces pour déterminer les changements en terme d'adhésion, de mouillage ou même de propriétés chimiques liés à la présence d'eau sur des matériaux durs comme le

verre **[5,6]**. Dans ce dernier cas, des difficultés peuvent venir à la fois de la moins grande amplitude de variation des signaux et de la complexité des interactions mise en jeux. Nous montrerons comment une analyse poussée de ces signaux nous a permis toutefois de mettre en évidence et d'étudier la condensation liquide à la pointe de fissure (fig. 1).



Figure 1 : Images de phase AFM en mode IC. (gauche) Représentation de la longueur de condensation L en fonction du facteur de contrainte KI pour trois humidités relatives. La ligne noire pointillée représente le modèle à l'équilibre, la ligne bleue en continue représente le modèle à volume constant.(droite)

A partir des observations du condensat réalisées, l'évolution de la longueur de celui-ci a été étudiée pour une large gamme d'humidité relative et pour différentes vitesses de fissuration et confrontée aux prédictions obtenues en combinant modèles théoriques de condensation capillaire et de mouillage des surfaces de fracture (fig. 1). Nous montrons en particulier que la longueur du condensat est déterminée par les conditions d'équilibre liquide-vapeur et que l'on peut déterminer la distance critique de condensation entre les surfaces de fracture de la silice **[7]**.

La preuve de l'existence d'une phase liquide à la pointe de fissure et la possibilité d'atteindre expérimentalement ses dimensions nanométriques ouvrent des perspectives nouvelles dans la chimie de la fracture des verres d'oxyde ainsi que dans la physique du mouillage à l'échelle nanométrique.

Bibliographie

- 1. S.M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc. 50, 407-414, 1967.
- 2. F. Célarié, S. Prades, et al., Appl. Surf. Sci., 212, p.92 ,2003.
- 3. C. Marlière, S. Prades, et al., J. Phys.: Cond. Matt, 15, p.S2377, 2003.

4. L. Aigouy, Y. Dewilde, C. Frétigny. "Dynamic force microscopy methods" (Belin, Collection Echelles, Paris, 2006)

- 5. L. Nony, T. Cohen-Bouhacina, J.-P. Aimé, Surf. Sci. 499, 152-160, 2002
- 6. L. Zitzler, S. Herminghaus, F. Mugele, Phys. Rev. B, 66, 155436, 2002
- 7. A. Grimaldi, M. George, G. Pallares, C. Marlière, and M. Ciccotti, Submitted PRL

Pavage d'une surface de symétrie 6 avec des éléments de symétrie 5 : cas du penta-tert butyl-corannulène sur Cu(111)

O. Guillermet, S. Gauthier, D. Martrou, S. Nagarajan, A. Gourdon, E. Niemi, X. Bouju

CEMES-CNRS

29 rue Jeanne-Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4, France

Résumé :

Si le plan peut être rempli de manière complète et symétrique par des éléments possédant 3, 4 ou 6 côtés, le pavage du plan par des éléments de symétrie 5 conduit nécessairement à des pavements apériodiques. Nous avons étudié le dépôt du penta-tert butyl-corannulène (PTBC) sur la surface Cu(111) en STM basses températures.

Le corannulène est une molécule poly-aromatique carbonée et non planaire de symétrie 5 **[1]**. C'est également le plus petit fragment du fullerène C_{60} . Le PTBC correspond à un corannulène auquel ont été greffés cinq groupements tert-butyl. (fig 1).

Pour des dépôts inférieurs ou égaux à la monocouche et à température ambiante, nous observons la formation de films désordonnés. Un recuit à 100°C pendant une heure est nécessaire à l'organisation de deux phases coexistantes. La première phase est proche d'un hexagonal compact. Néanmoins, aucune relation cristallographique n'a pu être établie entre les angles de rotation de la molécule et les sites d'adsorption. La seconde maille est composée de sept molécules et résulte de la formation de trimères de PTBC (fig. 2). L'arrangement particulier des trimères est à l'origine de la formation de pièges hexagonaux dans lesquels une dernière molécule libre de tourner peut prendre place.

Des simulations d'images STM ont été réalisées à l'aide de la technique ESQC (*Elastic Quantum Chemistry Scattering*) [2], et présentent de grandes similitudes avec les résultats expérimentaux, que ce soit pour la molécule de corannulène ou le PTBC.

Les calculs d'adsorption ont été réalisés pour différentes configurations de deux ou trois molécules de PTBC sur Cu(111) à l'aide d'ASED+ (*atom superposition and electron delocalization molecular orbital* [3]). Des forces de van der Waals entre hydrogènes ont été ajoutées aux simulations ASED+ afin d'étudier les interactions entre tert-butyl. Ces interactions semblent imposer la formation de dimères et de trimères (fig. 3).



Figure 1. À gauche, molécule de corannulène vue de dessus et de côté. À droite, molécule de penta-tert-butyl-corannulène.



Figure 2. Détail des structures en « rosace » du PTBC sur Cu(111). V=0.8V, I=10pA.



Figure 3. Détail des structures en « rosace » du PTBC sur Cu(111). V=0.8V, I=10pA.

Bibliographie

- 1. M. Parschau, R. Fasel, K.-H. Ernst, O. Gröning, L. Brandenberger, R. Schillinger, T. Greber, A. Seitsonen,
- 2. Y. T. Wu, J. S. Siegel, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 8258 (2007).
- 3. P. Sautet and C. Joachim, Chem. Phys. Lett. 185,23 (1991).
- 4. F. Ample and C. Joachim, Surf. Sci. 600, 3243 (2006).

Imager les fonctions d'onde électroniques dans des anneaux quantiques par microscopie à grille locale.

F. Martins ¹, M.G. Pala ², B. Hackens ^{3,1}, T. Ouisse ¹, H. Sellier ¹, V. Bayot ^{3,1}, S. Huant ¹

- 1 Institut Néel, CNRS & Université Joseph Fourier, 25 avenue des martyrs, F-38042 Grenoble cédex
- 2 IMEP-MINATEC (UMR CNRS//INPGUJF 5130), BP 257, F-38016 Grenoble cédex
- 3 CERMIN, DICE lab, Université Catholique de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve

Résumé :

Nous avons combiné simulations et microscopie à grille locale (SGM: Scanning Gate Microscopy) pour démontrer la possibilité d'imager la densité de probabilité électronique IYI²(x,y) dans des anneaux quantiques mésoscopiques 2D. Les modulations de conductance induites par la pointe du microscope partagent la même dépendance en température que l'effet Bohm-Aharonov, ce qui montre qu'elles proviennent d'effets d'interférences électroniques. Les simulations des cartes de conductance et de IYI²(x,y) reproduisent les caractéristiques essentielles de l'expérience et permettent d'établir le lien fondamental entre les modulations observées dans les images SGM et IYI²(x,y). Ce résultat permet d'élever la microscopie SGM au rang d'outil de diagnostic nanoélectronique puissant susceptible d'assister les chercheurs dans leur conception de nouveaux dispositifs électroniques basés notamment sur la cohérence de phase.

La microscopie SGM est une variante de la microscopie AFM en mode électrique dans laquelle la conductance d'un nanodispositif électronique 2D est imagée pendant que la pointe du microscope polarisée électriquement, agissant alors comme une « nano-grille volante », est balayée à distance constante au-dessus du système électronique (Fig. 1). Cette microscopie a permis par exemple d'imager les canaux de conductance à travers des contacts quantiques ponctuels (QPC) [1] ou des interférences Bohm-Aharonov dans des anneaux quantiques lithographiés dans un gaz électronique 2D et soumis à un champ magnétique [2].

Dans cet exposé, nous nous intéressons aux modulations spatiales de conductance qui sont révélées lorsque la pointe SGM balaie directement au-dessus d'un anneau quantique. Ces modulations présentent une géométrie radiale avec l'anneau [2], voir Fig. 1. Nous décrivons un ensemble de données expérimentales SGM acquises en fonction de la température dans la gamme 4 K – 28 K et en fonction de la tension appliquée sur la pointe AFM [3]. Ces données permettent d'établir la nature cohérente (au sens de la cohérence de phase) et régulière (non chaotique) de ces modulations de conductance et établissent le régime dans lequel l'action électrostatique de la pointe sur le gaz 2D reste dans le régime faiblement perturbatif.

Ces observations sont interprétées dans le cadre de simulations quantiques de la densité locale d'états électroniques (LDOS) à l'énergie de Fermi $I\Psi I^2(x,y,E_F)$ dans un anneau réaliste (paramètres géométriques, densité électronique...), ainsi que de la conductance de cet anneau [3,4]. Un potentiel de pointe modèle avec diverses amplitudes et portées est inclus dans les simulations, ainsi qu'une distribution aléatoire d'états localisés mimant les fluctuations de potentiel inhérentes à un dispositif semi-conducteur réel. Nous montrons que dans la plupart des cas étudiés, l'image de conductance reflète essentiellement l'image de la LDOS: un exemple de simulations est donné sur la Fig. 2. En particulier, les états localisés répartis aléatoirement peuvent expliquer les dissymétries observées dans l'expérience [2,3] (Fig. 1) et, même dans ce cas, la correspondance entre images de conductance et de LDOS est maintenue [4]. Il apparaît donc que la microscopie

SGM permet de mesurer la LDOS électronique de systèmes mésoscopiques enterrés et peut, à ce titre, être considérée comme l'analogue de la microscopie STM qui image la LDOS électronique en surface ou la microscopie NSOM qui, elle, peut imager la LDOS optique dans les structures confinées [5].



Fig. 1 (a): Principe de l'expérience SGM sur un anneau quantique. Le gaz électronique 2D est enterré à 25nm de profondeur. La pointe AFM est polarisée et utilisée en « non-contact ». barre d'échelle= 500 nm. (c-d): Images de la position de la pointe pour deux températures différentes. **Fig. 2**. (d): Exemple de simulation de $I\Psi^{2}(x,y,E_{F})$ pour un anneau quantique de paramètres similaires à ceux de l'expérience [2,3]. $E_{F}=101 \text{ meV}$. On distingue ici clairement 4 franges radiales dans la densité de probabilité électronique. (e-g): Simulations de la conductance de l'anneau en fonction de la position de la pointe pour deux températures différentes.

Bibliographie

- [1] M.A. Topinka et al., Science 289, 2323 (2000); Nature 410, 183 (2001).
- [2] B. Hackens et al., Nature Phys. 2, 826 (2006).
- [3] F. Martins et al., Phys. Rev. Lett. 99, 136807 (2007).
- [4] M.G. Pala et al., Phys. Rev. B (2008), à paraître.
- [5] G. Colas des Francs et al., Phys. Rev. Lett. 86, 4950 (2001).

Modélisation par éléments finis de l'interaction élastique locale du microscope acoustique à pointe vibrante

B. Cavallier, J. Le Rouzic, S. Thibaud, B. Cretin, P. Vairac Institut FEMTO-ST, Université de Franche-Comté, CNRS, ENSMM, UTBM

Résumé :

Nous présentons ici une étude par éléments finis 3D de notre microscope acoustique à pointe vibrante. Ce modèle présente l'avantage de prendre en compte les géométries en 3D, le contact en 3D, le comportement dynamique et diverses lois de comportement. En particulier nous avons pu rendre compte du décalage fréquentiel de l'oscillateur électromécanique lorsque la pointe entre en contact avec l'échantillon.

Le microscope acoustique à pointe vibrante [1] est un microscope à sonde locale basé sur une excitation et détection en mode dynamique. Ce microscope utilise l'interaction acoustique en champ proche. Il est basé sur un oscillateur électromécanique constitué d'une poutre en silicium, d'une pointe en saphir ou diamant collée à l'extrémité de la poutre, d'un bimorphe piézoélectrique à la base de la poutre et d'une électronique spécifique. Une sonde laser interférométrique hétérodyne à très haute résolution [2] (typiquement 10^{15} m/ \sqrt{Hz}) focalisée sur l'extrémité de la poutre permet de quantifier l'amplitude et la phase du signal représentatif de l'interaction élastique locale entre la pointe et l'échantillon. La partie expérimentale est opérationnelle depuis déjà une dizaine d'années. De nombreuses images ont ainsi été obtenues montrant des structures subsurfaciques [3]. Par contre l'interprétation guantitative analytique [4] reste limitée de par la complexité physique de l'interaction : tenseur élastique, géométrie de la pointe et de l'échantillon etc. Notre objectif est donc de développer un modèle théorique complet qui permettrait dans un premier temps de décrire quantitativement les images obtenues puis dans un second temps de réaliser des problèmes inverses pour l'identification de paramètres élastiques c'est-à-dire de la caractérisation élastique locale.

Nous présentons dans ce travail la modélisation par éléments finis de la poutre, de la pointe en interaction avec l'échantillon. Ce modèle en éléments finis tient compte de la géométrie tridimensionnelle des structures mais prend aussi en compte l'interaction élastique du contact en 3D. Par conséquent, les déformations des maillages sont en 3D et de plus le comportement dynamique de la structure peut être analysé. En outre, puisque le rayon de contact est déterminé par la position du dernier nœud en contact, il faut être particulièrement vigilant sur le raffinement du maillage de cette zone. Nous avons raffiné le maillage de façon à ce que le plus petit élément ait une taille égale à 0,5 % du rayon de pointe. De plus nous avons réalisé les maillages en hexaèdres afin d'obtenir des résultats numériques plus cohérents qu'avec des tétraèdres. En effet, il est connu des numériciens que des maillages réalisés en tétraèdres conduisent généralement à des réponses plus dures des structures.



Figure 1 : Vue d'ensemble du maillage

Figure 2 : Raffinement du maillage au bout de pointe

Nous avons développé des programmes qui permettent de générer automatiquement les maillages et les simulations ont été réalisées sous le code LS-DYNA. Ce code offre une multitude d'algorithmes de contact et de loi de comportement. La résolution est basée sur des algorithmes explicites (méthode aux différences finies avec discrétisation temporelle) et implicites.

Les résultats obtenus montrent un aperçu des possibilités du code LS-DYNA pour la modélisation 3D du contact à des échelles microscopiques. Nous avons par exemple pu mettre en évidence le décalage fréquentiel qui apparaît lorsque la pointe entre en contact avec l'échantillon. En outre, l'analyse de l'évolution des énergies constitue un outil de vérification très puissant qui permet d'apprécier la pertinence des résultats. Ce modèle par éléments finis peut également être appliqué à d'autres microscopes à sondes locales tels que UFM ou UAFM car la génération du maillage est paramétrique et automatique. Les principales perspectives de ces travaux concernent l'analyse inverse pour la caractérisation de paramètres élastiques locaux à partir de notre microscope acoustique à pointe vibrante.



Bibliographie

1. Sthal, F. & Cretin, B. : "Scanning microdeformation microscopy". Appl. Phys. Lett. 62, 829-831, 1993.

2. Vairac, P. & Cretin, B. : "New structures for heterodyne interferometric probes using double-pass". Opt. Commun. 132, 19-23, 1996.

3. Vairac, P. & Cretin, B. : "Scanning Microdeformation Microscopy: Subsurface imaging and measurement of elastic constants at mesoscopic scale", Applied Scanning Probe Methods Vol. II, ed B. Bhushan and H. Fuchs (Springer), pp. 241-279, 2006.

4. Vairac, P. & Cretin, B. : "Electromechanical resonator in scanning microdeformation microscopy: Theory and experiment" Surface and Interface Analysis, 27, pp. 588-591, 1999

Polarisation de spin d'un atome individuel

L. Limot, B.W. Heinrich, C. Iacovita, M.V. Rastei, J.P. Bucher

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504, Université Louis

Pasteur, F-67034 Strasbourg, France

P.A. Ignatiev, V.S. Stepanyuk, P. Bruno

Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, D-06120 Halle/Saale, Allemagne

Résumé :

La spectroscopie tunnel polarisée en spin est employée à basse température afin de sonder la polarisation de spin d'atomes individuels adsorbés sur une surface magnétique. Nos résultats, appuyés par des calculs KKR, permettent de cerner l'origine de la polarisation, et montrent comment modifier cette dernière via la tension de la jonction et par le choix de l'atome.

La lecture et l'écriture d'un bit de taille nanométrique sont indispensables dans la quête d'un stockage de l'information de haute densité. A cette échelle, cependant, ces actions deviennent un véritable défi. La tête de lecture doit en effet avoir une taille comparable à celle du bit d'information et en même temps sa sensitivité doit être considérablement améliorée afin de compenser la perte de signal liée à sa taille réduite. Les avancées récentes obtenues dans ce domaine reposent sur celles de l'électronique de spin et du nanomagnétisme, ce dernier ayant grandement bénéficié des techniques de champ proche, notamment la microscopie et la spectroscopie à effet tunnel (STM et STS) polarisée en spin (SP) [1]. Cependant beaucoup reste à faire car nous connaissons mal les lois qui régissent le transport de spin dans des dimensions extrêmement réduites. D'un point de vue fondamental, l'étude du transport à travers des objets uniques tels les molécules et les atomes est donc tout à fait incontournable. En pratique, ces études se révèlent ardues. A titre d'exemple on peut rappeler les mesures de magnétorésistance sur des constrictions magnétiques constituées de guelques atomes. La magnétorésistance balistique (BMR) que l'on mesure est en effet très variable et s'étale sur plusieurs ordres de grandeurs, de 40% à jusqu'à 3000% [2]. Ces résultats, qui sont sujets a controverse, témoignent de la nécessité de mieux connaître la géométrie de la constriction. Cette dernière s'avère cruciale aussi dans l'électronique moléculaire, ou plus particulièrement dans l'électronique de spin moléculaire [3].

Motivés par ce contexte, nous avons couplé des études SP-STM et SP-STS basse température (4.7 K) avec des calculs théoriques afin d'étudier le transport de spin à travers un atome magnétique individuel reposant sur une nanoîlot magnétique. Cette jonction comprend donc une barrière tunnel et deux électrodes magnétiques – une pointe d'un coté et un atome adsorbé sur un nanoîlot de cobalt de l'autre (Fig.1a). Les nanoîlots sont obtenus par croissance de cobalt sur une surface propre de Cu(111). Si on joignait ces deux électrodes bout à bout on obtiendrait une constriction magnétique de largeur un atome, de sorte que ce système peut être considéré comme l'étape préalable d'une mesure BMR. C'est aussi une vanne de spin prototypique étant donné que l'environnement expérimental est très contrôlé. En effet, grâce à l'ultravide (<10⁻¹⁰ mbar) les impuretés susceptibles de détériorer le transport de spin **[4]** sont absent de la jonction. La géométrie de la jonction est bien maîtrisée car la résolution subatomique du microscope permet de caractériser spatialement l'atome sur la surface, mais aussi



Figure 1: a) Image pseudo 3D $(25 \times 25 \text{ nm}^2)$ d'un atome de Co sur un nanoîlot de cobalt sur Cu(111). b) Spectres dl/dV d'atomes de Ni, Co et Cu sur un nanoîlot. Le spectre de Ni et de Co sont déplacés verticalement de 7 et 14 nS, respectivement.

indirectement le sommet de la pointe. Un sommet qui n'est pas pyramidal ou tétragonal donne en effet une image STM peu résolue ou multiple. Mentionnons enfin que la structure électronique des nanoîlots a été finement caractérisée **[5]**.

En enregistrant la conductance différentielle (dl/dV) polarisée en spin au-dessus d'atomes individuels de Ni, Co et Cu adsorbés sur des nanoîlots nous avons montré que leur densité d'états est gouvernée par une résonance polarisé en spin située à -0.27 V en dessous du niveau de Fermi (Fig.1b). Puisque celle-ci est commune au trois atomes, on peut anticiper qu'elle ne résulte pas d'une résonance de type *d* atomique. Cette structure évoque plutôt celle observé sur des atomes adsorbés sur des surfaces possédant un gaz d'électrons quasi-bidimensionnel (2DEG) **[6]**. Lorsqu'un atome interagit avec un 2DEG, ce dernier est localisé sur le site de l'atome – on parle alors d'état lié, et une résonance apparaît dans la densité d'états de l'atome à une énergie proche du bas de bande du 2DEG. Dans le cas présent, les nanoîlots de cobalt possèdent effectivement un 2DEG polarisé en spin dont le bas de bande est estimé à -0.22 V **[7]**. Tout en démontrant que le 2DEG est de nature majoritaire, les calculs KKR (« full potential ») soulignent aussi que la polarisation de la jonction peut être piloté par le choix de l'atome ou de la tension.

Bibliographie

1. Bode, M. :" Spin-polarized scanning tunneling microscopy". Rep. Prog. Phys. 66, 523 (2003).

2. Chopra, H.D. & Hua, S.Z. :" Ballistic magnetoresistance over 3000% in Ni nanocontacts at room temperature". Phys. Rev. B **66**, 020403R (2002).

3. Rocha, A.R., García-Suárez, V.M., Bailey, S.W., Lambert, C.J., Ferrer, J. & Sanvito S. : "Towards molecular spintronics". Nature Materials **4**, 335 (2005).

4. Zhuravlev, M.Ye., Tsymbal, E.Y. & Vedyayev, A.V. :"Impurity-assisted interlayer exchange coupling across a tunnel barrier". Phys. Rev. Lett. **94**, 026806 (2005).

5. Rastei, M.V., Heinrich, B., Limot, L., Ignatiev, P.A., Stepanyuk, V.S., Bruno, P. & Bucher, J.P. : "Size-dependent surface states of strained cobalt nanoislands on Cu(111)". Phys. Rev. Lett. **99**, 246102 (2007).

6. Limot, L., Pehlke, E., Kroger, J. & Berndt R. :"Surface-state localization at adatoms". Phys. Rev. Lett **96**, 94, 036805 (2005).

7. Pietzsch, O., Okatov, S., Kubetzka, A., Bode, M., Heinze, S., Lichtenstein, A. & Wiesendanger, R. :"Spinresolved electronic structure of nanoscale cobalt islands on Cu(111)". Phys. Rev. Lett **96**, 237203 (2006). Etude théorique de l'auto-assemblage moléculaire de dipôles zwitterioniques guidé par l'effet « template » de Si(111)-7x7 à température ambiante.

Younes Makoudi, [1] Mohamed El Garah, [1] Madjid Arab, [1,3] Frank Palmino, [1] Eric Duverger, [1] Christophe Ramseyer, [2], Fabien Picaud [2] et Frédéric Chérioux, [1]

[1] Institut FEMTO-ST, UMR CNRS 6174, Université de Franche-Comté 32 Avenue de l'Observatoire, F-25044 Besançon cedex, France

[2] Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray, F-25030 Besançon cedex

[3] Nouvelle adresse, L2MP, Université de Sud TOULON-VAR, Bâtiment R, BP 132, F-83957 La GARDE Cedex, France

L'étude de l'adsorption de molécules fonctionnelles sur des surfaces joue un rôle vital dans le développement futur de la nanoélectronique. Dans ce contexte, la maîtrise des assemblages moléculaires et supramoléculaires est une étape clé pour le développement d'architectures complexes. En effet, ils sont contrôlés par un équilibre entre les forces intermoléculaires et des interactions molécule-substrat. De nombreuses études ont été réalisées sur des métaux mais à basse température car l'énergie d'interaction molécule/substrat est très faible.¹ Quelques travaux ont été menés sur des substrats semiconducteurs mais les molécules utilisées ne sont pas stables à température ambiante car elles subissent des réactions de dissociations, de cyclo-additions voire la formation de liaisons datives.²

Récemment, nous avons étudié par STM, l'auto-assemblage de molécules organiques zwitterioniques sur Si(111)-7x7 à température ambiante (voir figure 1).³



Figure 1: Images STM dans les deux polarités en fonction de la tension (à gauche) et le modèle montrant les atomes de la 7x7 et l'emplacement exacte des molécules auto assemblées.

Afin de mieux comprendre la nature de l'interaction entre les molécules zwitterioniques et le substrat, nous avons effectué des calculs DFT afin de déterminer les densités d'état du système molécule-substrat (figure 2).



Figure 2 : Energie d'adsorption des molécules sur la surface en fonction de la hauteur (gauche) et diagramme schématisant les interactions entre les orbitales moléculaires de la MSPS et les bandes électroniques de Si(111)-7x7 (droite).

Ces calculs sont interprétés à l'aide du formalisme proposé par Hoffmann.⁴ Ainsi, l'interaction entre les molécules et la surface est du type « 2 orbitales 4 électrons » c'est-àdire répulsive. Il n'y a pas de liaison covalente entre les molécules et le substrat mais l'interaction est suffisamment forte pour conserver la stabilité de l'auto-assemblage à température ambiante.

1. J.V. Barth, G. Costantini, K. Kern, Nature 437, 671-679 (2005).

2. F. Tao, G. Q. Xu, Acc. Chem. Res. 37, 882-893 (2004).

3. Y. Makoudi, M. Arab, F. Palmino, E. Duverger, C. Ramseyer, F. Picaud and F. Chérioux, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 9287-9290 (2007).

4. R. Hoffmann, Rev. Mod. Phys. 60, 601-628 (1988).

5. Y. Makoudi, C. Didiot, M. El Garah, M. Arab, F. Palmino, E. Duverger, B. Kierren, C. Ramseyer, F. Picaud and F. Chérioux, Angew. Chem. Int. Ed. (2008) soumis.

Images STM à haute résolution et modélisation moléculaire de l'adsorption de 2,4,6-Tri(2'-thienyl)-1,3,5-trizaine sur l'interface SiB

Younes Makoudi [1], Madjid Arab [1,3], Mohamed El Garah [1], Frank Palmino [1], Eric Duverger [1], Christophe Ramseyer [2], Frédéric Chérioux [1]

[1] FEMTO-ST - Dpt MN2S, UMR CNRS 6174, 32 Avenue de l'Observatoire, F-25044 BESANCON Cedex, France

[2] Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray, F-25030 Besançon cedex

[3] Nouvelle adresse, L2MP, Université de Sud TOULON-VAR, Bâtiment R, BP 132, F-83957 La GARDE Cedex, France

Résumé :

Les interfaces fonctionnalisées sont des très étudiées car elles apparaissent comme étant des candidats très prometteurs pour le développement des nanotechnologies. Le dépôt parfaitement contrôlé de molécules organiques π -conjuguées sur des surfaces semiconductrices est un encore un défi. Nous proposons dans ce travail d'utiliser une interface semi-conductrice de type SiB, qui diffère de la surface de Si(111) par un dopage en atomes de bore. Ce dopage devrait limiter la réactivité des liaisons pendantes des atomes de silicium de surface vis-à-vis des molécules organiques π -conjuguées. Pour démontrer cet effet, nous avons étudier l'adsorption de 2,4,6-tri(2'-thienyl)-1,3,5-triazine sur SiB. Cette molécule a été synthétisée par une méthode de cyclotrimérisation à l'échelle du gramme. Ces molécules ont été adsorbées sous ultra-haut vide à température ambiante. Des images STM à très haute résolution ont été obtenues à température ambiante. Une étude en fonction du taux de couverture a permis de montrer que les molécules étaient adsorbées sur des sites spécifiques : Le centre triazine et deux groupements thiényles se placent au-dessus d'un atome de silicium.



Image STM de 2,4,6-tri(2'-thienyl)-1,3,5-triazine sur SiB (Vs = 1,2 V)

Des études théoriques ont été réalisées pour modéliser le système complet molécule +surface par la théorie de densité fonctionnelle (DFT, code VASP). Les résultats justifient les images STM et mettent en exergue la présence de sites spécifiques d'adsorption ainsi qu'une orientation particulière de la molécule sur la surface. Les images STM simulées sont en accord parfait avec les images expérimentales. Cette étude théorique a démontré également la nature de l'interaction entre la surface et les molécules.¹

1. Y. Makoudi, F. Palmino, E. Duverger, M. Arab, F. Chérioux, C. Ramseyer, B. Therrien, M. J.-L. Tschan, G. Süss-Fink, G. Phys. Rev. Lett. 2008, sous presse.

Observations à l'échelle atomique de la surface KBr(001) par microscopie à force dynamique en mode non contact

M A Venegas de la Cerda, J Abad, A Madgavkar, D Martrou and S Gauthier

¹ CEMES-CNRS, 29 rue J. Marvig, BP 94347 31055 Toulouse (France)

Résumé :

Nous présentons des images à résolution atomique de la surface KBr(001) obtenue par microscopie à force dynamique en mode non contact. Dans certaines conditions expérimentales, nous avons observé une modification systématique et réversible du contraste quand la pointe monte ou descend une marche atomique. Ce changement de contraste est expliqué par l'inversion de polarité de la pointe sous l'influence des interactions pointe-substrat au voisinage immédiat du bord de marche. Cette inversion de polarité, liée à la structure atomique de la pointe, est décrite par une système à deux niveaux. Le cas de deux marches imagées successivement par la pointe nous permet de valider ce modèle et de décrire précisément l'évolution des puits de potentiels du système à deux niveaux au voisinage d'un bord de marche.

La microscopie à force dynamique en mode non contact (NC AFM) [1] est la seule technique connue qui permet d'imager à l'échelle atomique des surfaces de matériaux isolants. Pendant l'imagerie de la surface en mode non contact. la distance pointe surface est ajustée de telle sorte que la fréquence de résonance du cantilever suive une valeur consigne « f_0 - Δfc », f_0 étant la fréquence d'oscillation libre du cantilever. En même temps, une seconde boucle d'asservissement maintient l'amplitude d'oscillation à une seconde valeur consigne A₀. Le balavage de la surface dans ce mode produit alors deux types d'images : l'image topographique obtenue par la mesure de la distance pointe surface, et l'image produite à partir du signal d'excitation qui maintient l'amplitude du cantilever à sa valeur consigne. Ce signal peut être relié, dans certaines conditions, à l'énergie dissipée par le système pointe-surface. L'analyse détaillée des résultats obtenues sur les surfaces d'isolants ioniques tel que CaF2 [2] ont clairement montré que le contraste topographique est dominé à l'échelle atomique par les interactions électrostatiques à courte portée entre une pointe polaire et la surface. Le signe de l'ion à l'extrémité de la pointe détermine deux

types de contraste atomique [3,4]. Les images présentées ici ont été obtenues

avec une tête RT AFM/STM Omicron dont la partie détection optique a été modifiée afin d'augmenter la sensibilité [5]. La figure 1 présente les deux types d'images obtenues sur KBr(001) en fonction de la polarité de la pointe : 1(a) correspond à une pointe terminée Br- et 1(b) à une pointe terminée K +. Sur la figure 1(a). la pointe Br- est attirée par les ions K+ de la surface, qui apparaissent alors comme des points blancs. et est repoussée par les ions Br- qui apparaissent comme des disques noirs. La situation est inversée pour la pointe K+.



Figure 2 images topographiques NC AFM de KBr (001). Taille : 3 nm x 3 nm (a) Δf =-340 Hz, A_{p-p} =5 nm (y=-4.7 fN m^{1/2}), (b) Δf =-230 Hz, A_{p-p} = 7 nm (γ =-5.3 fN m^{1/2}).



La figure 2 présente les images topographiques aller retour lors du passage d'une marche mono atomique sur KBr(001). Dans les conditions expérimentales d'obtention de ces images, la polarité de la pointe change de Br- sur le plan inférieur (à gauche) à K+ sur le plan supérieur (à droite). Ce changement, induit par le bord de marche, est systématique et réversible : la pointe commute à l'aller de Br- à K+, et au retour de K+ à Br-. Les profils topographiques (c) et (d) sont extrémement similaires, ce qui nous permet d'affirmer que le changement de la polarité n'est pas induit par un accident en bord de marche du à une vitesse de balavage excessive. L'étude des profils montre que la pointe monte de 0.03 nm entre le plan inférieur et le plan supérieur, alors que la distance cristallographique entre ces deux plans est de 0.33 nm. Cet écart montre que la structure de la pointe a effectivement bougé : le passage de Br- à K+ diminue la pointe de 0.3 nm.

La commutation de la polarité de la pointe en bord de marche peut être schématiquement modélisé par un système à deux niveaux. La figure 3 présente la déformation des puits de potentiels au voisinage de la marche. L'analyse détaillée des images NC-AFM nous a permis de montrer que la bascule entre K+ et Br- est localisée sur quelques Å autour du bord de marche. Ce modèle étendu à un système de doubles marches nous a permis d'expliquer le phénomène d'hvsteresis observé expérimentalement.



Figure 4 Schéma de principe de la déformation des courbes d'énergie du double puits de potentiel au voisinage du BdM

Bibliographie

1. Morita S, Wiesendanger R and Meyer E 2002 Noncontact Atomic Force Microscopy (Berlin: Springer)

2. Reichling M and Barth C 2002 Noncontact Atomic Force Microscopy ed Morita S. Wiesendanger R and Meyer (Berlin: Springer) ch 6

3. Pakarinen O H, Barth C, Foster A S, Nieminen R M, Henry C R 2006 Physical Review B 73 235428

4. Livshits A I. Shluger A L. Rohl A L. Foster A S 1999 Physical Review B 59 2436

5. M A Venegas de la Cerda, J Abad, A Madgavkar, D Martrou and S Gauthier Nanotechnology 19 No 4 (30 January 2008) 045503.

Paramètres d'adsorption sur muscovite d'une protéine hexamérique à activité GTPase et imagerie à haute résolution

M. Odorico, O. Pible, J. Armengaud CEA-Marcoule, DSV-iBEB-SBTN, BP 17171, Bagnols-sur-Cèze 30207, France.

Nous avons entrepris l'étude de la fixation sur de la muscovite, d'une protéine hexamérique présentant une activité GTPase. La protéine étudiée, PAB0124 de l'archée hyperthermophile *Pyrococcus abyssi*, est homologue de la protéine humaine Clp1 impliquée dans la maturation des ARNs. En solution, par chromatographie couplée à un détecteur de diffusion de lumière, cette protéine est majoritairement vue sous forme hexamérique. Les dépôts imagés par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisés à différentes concentrations protéiques, ainsi que pour différents pré-traitements du mica par du NiCl2. Nous avons recherché les meilleures conditions d'imagerie en mesurant la hauteur des objets observés sur la surface.

Comme rapporté précédemment par Czajkowsky et al. (1), nous avons observé que pour une concentration saline donnée en cations monovalents, il existe une concentration limite en protéines en deçà de laquelle on observe une inhibition de leur fixation sur la surface.

L'enregistrement des hauteurs mesurées en fonction de la concentration protéique indique que les protéines sont fixées à la surface par des interactions de nature différente : i) une interaction protéine-mica pour les faibles concentrations (objets isolés) et, ii) des interactions protéines-protéines pour les fortes concentrations (surface saturée). La mesure de hauteur caractérise la force d'adhésion des protéines au substrat. Nous montrons dans ce cas particulier que l'interaction entre les GTPases PAB0124 et le mica est beaucoup plus forte que l'interaction protéine-protéine.

A faible concentration de GTPASEs on observe des fragments de différentes tailles de la protéine, tandis qu'à saturation (>500 nM) la structure en hexamère des GTPases est conservée comme le montre les images de haute résolution présentées dans cette communication.

1 Journal of Microscopy (2003) 211: 1-7

Monocouches de Molécules Aromatiques Conjuguées sur Si : auto-assemblage, interactions moléculaires et nanostructuration

V. Gadenne, S. Desbief, L. Patrone

Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique, IM2NP CNRS, IM2NP (UMR 6242) Maison des Technologies, Place Georges Pompidou, F-83000 Toulon, France

Résumé :

Nous présentons d'abord l'étude de l'auto-assemblage de différentes molécules conjuguées de type phénylalkylsilane avec et sans fluor dans leur cycle, adsorbées à partir d'une phase liquide sur Si/SiO₂ afin d'obtenir une monocouche auto-assemblée. Nous avons ensuite étudié la séparation de phases obtenue par coadsorption de ces molécules avec de l'octadécyltrichlorosilane (chaîne alkyle de 18 atomes de carbone). L'efficacité de la séparation de phases régie par les différentes interactions moléculaires (van der Waals, π stacking, interactions dipôle-dipôle) a été étudiée en fonction des paramètres de préparation (ratio de concentration des deux molécules, température) à l'aide de la microscopie à force atomique, l'ellipsométrie, la mesure d'angles de contact et la spectroscopie infrarouge. Les résultats montrent en particulier que les molécules de phényles fluorés permettent d'obtenir une meilleure séparation de phases avec les chaînes alkyles. Ce travail permet de mieux connaître et maîtriser les paramètres régissant la formation de monocouches de molécules conjuguées et de nano-domaines moléculaires. Il montre que les interactions moléculaires sont un outil important de contrôle de la morphologie et de la composition des couches mixtes.

La préparation de monocouches auto-assemblées (SAM) [1] de molécules constituées de cycles aromatiques conjugués potentiellement conducteurs est un point-clé de l'électronique moléculaire [2]. Dans ce type d'assemblage, les molécules sont greffées quasi-perpendiculairement à la surface du substrat. L'ordre de la monocouche est alors déterminé par les interactions intermoléculaires et par la température. Afin d'obtenir des petits domaines moléculaires applicables à la réalisation de nano-composants, il convient de pouvoir réduire l'extension latérale de la SAM. Parmi les différentes approches, il est possible d'utiliser la séparation de phases entre deux molécules différentes, par exemple des chaînes alkyles (« isolantes ») et des cycles conjugués (« conducteurs ») [3]. Dans cette approche, on dispose alors de divers paramètres tels que le ratio des deux molécules, la nature des groupements moléculaires qui va déterminer les interactions intermoléculaires mises en jeu, la nature de la tête greffante qui va influer sur la cinétique de greffage. Dans cette étude, nous avons travaillé sur l'auto-assemblage à partir d'une phase liquide et utilisé comme substrat le silicium qui possède un avantage stratégique en termes d'application en électronique. La croissance des SAMs a été analysée en couplant la microscopie à force atomique AFM à des techniques d'analyse plus globales telles que l'ellipsométrie, la mesure d'angles de contact et la spectroscopie IRTF.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la croissance des SAMs de diverses molécules conjuguées de type phényl-alkylsilane sur Si/SiO₂ [4] en fonction de paramètres tels que le solvant, la température, la nature de la molécule (cycles phényles avec ou sans fluor, avec ou sans chaîne alkyle). Cette étude a révélé que la croissance des monocouches se faisait en deux étapes. Dans un premier temps on observe la chimisorption des molécules sur la surface de l'échantillon. Cette étape est thermiquement activée et caractérisée par une constante de temps qui ne dépend pas des interactions entre les cycles phényles. Dans un deuxième temps se produit le réarrangement des molécules par densification de la monocouche. Cette étape ne dépend pas de la température de dépôt. En revanche, elle se révèle plus rapide pour les molécules fluorées, ce qui peut être expliqué par l'existence d'interactions quadrupolaires entre les cycles fluorés. Elle est encore plus rapide pour les SAMs constituées d'un

mélange de cycles fluorés/non fluorés, supportant ainsi l'existence de liaisons hydrogènes CH…FC **[5-7]** intervenant dans l'étape de structuration de la SAM. Par ailleurs, on n'observe pas cette étape de réarrangement pour les SAMs de molécules de phényle qui ne comportent pas de chaînes alkyles, ainsi privées de la flexibilité nécessaire à la réorganisation au sein de la SAM.

A partir des résultats obtenus sur les SAMs de molécules conjuguées, nous nous sommes intéressés aux SAMs mixtes obtenues en mélangeant ces molécules à des chaînes alkyles d'octadécyltrichlorosilane (OTS). Les observations par microscopie AFM révèlent deux types d'arrangements suivant la nature des groupements de greffage des molécules conjuguées.

Lorsque les deux molécules constituant la monocouche ont le même groupement de greffage trichlorosilane, nous obtenons des îlots d'OTS dans une phase mixte constituée essentiellement de molécules conjuguées (cf Fig.1A). Nous montrons que le taux de couverture des îlots et la composition de la phase mixte dépendent du type de molécules conjuguées utilisées. En effet, plus les interactions entre cycles phényles sont importantes (e.g. hydrogène dans le cas d'un mélange de cycles fluorés et non fluorés) plus les îlots d'OTS sont petits et meilleure est la séparation de phases avec moins d'OTS dans la phase mixte. En revanche, avec des molécules aromatiques possédant une tête réactive à cinétique de greffage plus lente, la monocouche comporte des trous de diamètre 40-100nm composés de molécules conjuguées dans une phase mixte constituée essentiellement de molécules d'OTS (cf. Fig.1B).



Fig. 1 : Images (10μm x 10μm) AFM de monocouches mixtes OTS/molécules conjuguées

1. Schreiber, F. : "Structure & growth of self-assembling monolayers" *Progress in Surf. Sci.*, 65, 151-256, 2000 2. Akkerman, H.B., Blom, P.W.M., de Leeuw, D.M. & de Boer, B. : "Towards molecular electronics with largearea molecular junctions", *Nature* 441, 69-72, 2006

3. Fan, F., Maldarelli, C. & Couzis, A. : "Fabrication of surfaces with nanoislands of chemical functionality by the phase separation of self-assembling monolayers on silicon" *Langmuir* 19, 3254-3265, 2003

4. Moineau, J., Granier, M. & Lanneau, G.F. : "Organised SAMs from organosilanes containing rigid π conjugated aromatic segments" *Langmuir* 20, 3202-3207, 2004

5. Thalladi, V.R., Weiss, H.C., Bläser, D., Boese R., Nangia, A. & Desiraju, G.R.: "C-F...H interactions in the crystal structure of some fluorobenzenes" *J. Am. Chem. Soc.* 120, 8702-8710, 1998

6. Dunitz, J.D. : "Organic fluorine : odd man out" ChemBioChem 5. 614-621, 2004

7. Zhu, S., Zhu, S., Jin, G. & Li, Z. : Tetrahedron Lett. 46, 2713-2716, 2005.

Bulles piégées dans des microstructures

A. Piednoir, S. Ramos, E. Charlaix

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures UMR 5586 Université Lyon 1, F-69622 VILLEURBANNE cedex

Résumé :

Nous présentons les résultats préliminaires d'une étude par AFM du piégeage de bulles d'air à l'interface eau surface micro-structurée à très forte hydrophobicité. Nous nous sommes notamment intéressées aux deux aspects suivants du problème expérimental : l'influence des conditions de balayage sur l'imagerie de ces interfaces (qui sont par ailleurs molles) et aux courbes de force réalisées sur les bulles.

Dans la nature, sur les feuilles de certaines plantes (comme le Lotus), l'eau se met sous forme de goutte presque sphérique avec un angle de contact supérieur à 150° (voir figure 1). De plus, ces gouttelettes roulent dès que les feuilles sont légèrement inclinées (en collectant les saletés et les bactéries), comportement qui illustre l'absence d'effets dissipatifs à interface liquide - solide.



Figure 1 : a) photo d'une goutte d'eau sur une feuille de lotus, goute qui garde une forme sphérique, b) angle de mouillage supérieur à 90°, surface hydrophobe, c) angle de mouillage inférieur à 90°, surface hydrophile.

Ce phénomène, dénommé "Effet Lotus", résulte de l'effet combiné de la cire induisant l'hydrophobicité et de la rugosité de surface résultant de micro textures trouvées sur ces éléments **[1]**. Le contact est minimisé par un coussin d'air piégé sous la goutte d'eau, à l'intérieur des rugosités. Ces observations ont stimulé de nombreuses recherches en vue de fabriquer des surfaces super-hydrophobes, soit en rendant rugueuse la surface d'un matériau hydrophobe soit en modifiant chimiquement une surface rugueuse **[2]**. Les applications dans l'industrie sont nombreuses et très variées, elles concernent aussi bien la réalisation des matériaux auto-nettoyants et imperméables que les systèmes biomédicaux. Ces surfaces sont aussi un espoir en microfluidique pour réduire la friction lors de l'écoulement d'un liquide dans un micro-canal **[3,4]** si l'eau ne remplit pas les espaces occupés par les bulles.

Le glissement d'un fluide sur une surface super-hydrophobe a fait l'objet d'études expérimentales et théoriques dans notre équipe **[4,5]**. Il a été proposé d'utiliser des microbulles coincées dans des micro ou nano-structures comme lubrifiant pour l'écoulement des fluides Cependant, Steinberger et al. **[5]** ont montré que des surfaces micro-structurées hydrophobes pouvaient induire du frottement alors que le glissement est attendu en raison des bulles d'air présentes dans les trous.

Dans une première étape de ce travail nous nous sommes proposé de caractériser, par microscopie à force atomique, ces bulles d'air piégées à l'interface eau/structure. Pour ce faire, nous avons utilisé des surfaces de silicium fabriquées au LENAC **[6]** structurées à l'échelle micrométrique par un réseau soit de trous (largeur 1,3 µm, période 1,4 µm) soit

de piliers (largeur 0,6 µm, période 1,6 µm). Ces surfaces ont été par la suite rendues hydrophobes à travers le greffage d'un organo-silane (OTS). De la combinaison microstrucutre et OTS ont résulté des surfaces dites super-hydrophobes. Nous les avons imagées dans l'eau en mode contact et en mode "tapping".



Figure 2 : a) Image AFM de 5x5 μ m² d'un réseau de trous en mode tapping. b) Image AFM de 10x10 μ m² d'un réseau de plots en mode contact.

Avec des pointes en Si₃N₄ non traitées, nous avons imagé la surface des bulles piégées dans les trous ou entre les plots. La sonde suit la topographie du réseau lorsque l'eau s'est infiltrée dans la structure (zones sombres sur la figure 2) et peut induire le remplissage des trous d'air lors du balayage (comme sur la figure 2a, le sens du balayage lent est vers le bas). La hauteur du ménisque (interface eau/air) par rapport à la structure de silicium dépend de la consigne de balayage, de la pression exercée sur la bulle par la pointe. Le ménisque est déformé par la pointe, les profils enregistrés parallèlement ou perpendiculairement au balayage n'ont pas la même allure. En faisant l'hypothèse d'une dérive nulle de la pointe par rapport à la surface après imagerie, les courbes de forces réalisées sur les différentes interfaces montrent un comportement mou de l'interface eau/air et la présence probable d'air au sommet des plots.

Bibliographie

1. Quere, D. "Non sticking drops" Rep. Prog. Phys. 68, 2495-2532, 2005.

2. Neinhuis, C., Barthlott, W. : "Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surface" *Ann. Bot. (London)* 79, 667-677, 1997.

3. de Gennes, P.-G. : "On fluid/wall slippage" Langmuir 18, 3413–3414, 2002.

4. Cottin-Bizonne, C., Barrat, J.-L., Bocquet, L., Charlaix, E. : "Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces" *Nature Materials* 2, 237–240, 2003.

5. Steinberger, A., Cottin-Bizonne, C., Kleimann, P., Charlaix, E. : "High friction on a bubbles mattress" *Nature Materials* 6, 665-668, 2007.

6. LENAC : Laboratoire d'Electronique Nanotechnologie et Capteurs de Lyon.

Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices hybrides hors équilibre

T. Quaglio, S. Rajauria, F. Dalhem et H. Courtois

Institut Néel, CNRS/Université Joseph Fourier

25 Avenue de martyrs, BP166, 38042 Grenoble cedex 9, FRANCE

Résumé :

La microscopie combinant AFM et STM permet d'étendre l'observation STM à une très grande variété d'échantillons. L'objectif de nos recherches est de sonder localement les propriétés électroniques de jonctions hybrides supraconducteur / métal normal / supraconducteur hors équilibre à très basse température. Ces jonctions ont la propriété de refroidir les électrons de la partie normale lorsqu'elles sont polarisées en tension. L'utilisation de pointes supraconductrices est nécessaire afin d'étendre la résolution en énergie et de pouvoir mesurer la fonction de distribution des électrons.

Un microscope combinant AFM et STM à basse température a récemment été développé à l'institut Néel **[1]**. La sonde de ce microscope est constituée d'une pointe STM collée sur un diapason en quartz (figure 1). Ce système permet de faire de la topographie AFM en mode non contact pour localiser un échantillon lithographié sur un substrat éventuellement isolant. Ensuite, il est possible de positionner la pointe avec une stabilité suffisante pour effectuer une spectroscopie locale de l'échantillon en mode STM. L'ensemble est refroidi dans un cryostat à dilution pouvant atteindre 100 mK. Ce type d'expérience a déjà été réalisé sur ce microscope sur des fils supraconducteurs de niobium polarisés en courant **[2]**.



Figure 1: (a) Microscope combinant AFM et STM à très basse température et (b), détail

du diapason et de la pointe.

Nos efforts se portent actuellement sur des jonctions hybrides supraconducteur / métal normal / supraconducteur. Du fait de la présence d'une bande interdite dans la densité d'états électroniques du supraconducteur, la polarisation de la jonction à une tension inférieure au gap provoque l'injection d'électrons de basse énergie dans le métal normal, et l'extraction des électrons de plus haute énergie (figure 2). Il en résulte un refroidissement des électronique à basse température. Ce phénomène thermique particulier soulève également de nombreuses questions fondamentales sur les transferts d'énergie à cette échelle telles que le couplage électron-électron, électron-phonon, les réflexions d'Andreev ou la recombinaison des quasiparticules dans le supraconducteur. L'étude de ces nanoréfrigérateurs à l'aide de notre microscope sera l'occasion de mieux comprendre ces phénomènes.



Figure 2: (a) détail d'un nanoréfrigérateur constitué d'une jonction AI / Cu / AI et (b) schéma des distributions d'électrons dans le nanoréfrigérateur lorsque celui ci est polarisé en tension.

L'utilisation de pointes supraconductrices augmenterait significativement la résolution en énergie du mode STM. Elles permettraient en particulier d'accéder localement à la fonction de distribution des électrons. Nous travaillons actuellement sur la fabrication de pointes de niobium par électrochimie. L'objectif est d'obtenir des pointes ayant un rayon de courbure suffisamment faible pour être utilisable en mode AFM et une densité d'état supraconductrice pour le mode STM.

Bibliographie

1. J. Senzier : "Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices par microscopie combinée AFM-STM à très basse température", thèse de l'université Joseph Fourier (Grenoble), (2007)

2. J. Senzier *et al.* : "Combined Scanning Force Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy of an electronic nano-circuit at very low temperature", Applied Physics Letters 90, 043114 (2007)

3. F. Giazotto *et al.* "Opportunities for mesoscopics in thermometry and refrigeration: Physics and applications", Rev. Mod. Phys. 78, 217 (2006)

4. S. Rajauria *et al.* : "Phonon Cooling in a Superconductor - Normal Metal - Superconductor Tunnel Junction" Physical Review Letters 99, 047004 (2007)

Auto-assemblage de nanocristaux d'oxalate de cuivre (II) Contrôle de l'organisation et réversibilité

J. Romann, V. Chevallier, A. Merlen et J.-C. Valmalette

Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence - UMR CNRS 6242, Université du Sud Toulon-Var, BP 132, F-83957 La Garde Cedex, France

Résumé :

L'auto-assemblage de nanocristaux d'oxalate de cuivre synthétisés par précipitation en phase aqueuse est étudié par AFM, MEB et spectrométrie Raman. La coexistence de nanocristaux assemblés et non-assemblés, ainsi que la supracristallinité des assemblages sont mises en évidence par AFM. Des motifs d'organisation spontanée des nanocristaux peuvent être observés selon la polarité du substrat. L'utilisation d'additifs permet de contrôler le mécanisme d'auto-assemblage et ainsi la géométrie des supracristaux. Le désassemblage des nanocristaux semble modifier l'intensité de certains modes de vibration caractérisés par spectroscopie Raman.

L'étude de l'oxalate de cuivre (CuC₂O₄. ^x H₂O) menée ici s'inscrit dans l'intérêt grandissant suscité dans de nombreux domaines par l'élaboration de nanostructures, et plus particulièrement par les mécanismes d'auto-assemblage contrôlé de nano-objets. Ce composé, précipité en phase aqueuse, présente une structure particulièrement originale issue de l'auto-assemblage de nanocristaux en assemblées parallélépipédiques. Une différenciation des faces en polarité au niveau de chaque cristallite élémentaire a déjà été avancée afin d'expliquer ce phénomène d'auto-organisation anisotrope [1]. L'effet d'un dérivé cellulosique, l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), sur le facteur de forme des assemblages a également été observé [1], ainsi que l'évolution de la géométrie de ces assemblages au cours du temps [2].

La microscopie à force atomique (AFM) est utilisée ici afin de mettre en évidence la coexistence des nanocristaux d'oxalate de cuivre à l'état assemblé et non-assemblé, ainsi que le caractère supracristallin des assemblages microniques. Cette propriété de supracristallinité est définie par une orientation commune des nanocristaux à l'intérieur de chaque assemblage. La présence de textures distinctes au niveau des faces de ces assemblages constitue un signe d'orientation à l'échelle nanométrique et met en évidence la supracristallinité des assemblées de nanocristaux.



Figure 1 : images AFM de nanocristaux (a) et de supracristaux (b) de CuC_2O_4 .

Deux types de faces sont en effet systématiquement observés sur les assemblées de 175 / 208

nanocristaux d'oxalate de cuivre. Deux faces opposées, notées α , apparaissent bombées et ont une texture rugueuse. Les quatre autres faces, notées ϵ , ont un aspect plus lisse et de légères stries parallèles sont visibles sur les clichés d'AFM.

Des motifs fractals d'organisation spontanée sont également observés au niveau des nanocristaux lorsque les particules d'oxalate de cuivre sont déposées sur des substrats hydrophobes. Ces motifs sont clairement mis en évidence par AFM en image de phase.



Figure 2 : image AFM (NT-MDT) de nanocristaux de CuC_2O_4 sur un substrat greffé C_{18}

Le mécanisme d'auto-assemblage des nanocristaux d'oxalate de cuivre est étudié par un suivi (MEB et AFM) de la géométrie des supracristaux au cours de leur formation. Ce mécanisme semble se dérouler en étapes distinctes, chacune caractérisée par un processus d'assemblage s'opérant selon des directions particulières. De plus, certains additifs (glycérol, HPMC, ...) semblent modifier la cinétique de certaines de ces étapes. L'utilisation de ces additifs lors de la synthèse de l'oxalate de cuivre permet ainsi d'obtenir des supracristaux de formes choisies (plaquettes, bâtonnets, cubes, lentilles...).

L'assemblage des nanocristaux devant être régis par des interactions faibles, les conditions permettant le désassemblage de ces nanocristaux sont également étudiées. Des nanocristaux non-assemblés ont récemment été obtenu à partir de supracristaux en variant les conditions de pH du milieu environnant. Le processus de désassemblage s'accompagne notamment de modifications d'intensité au niveau des modes vibrationnels observé par spectrométrie micro-Raman. Une étude approfondie des spectres Raman de l'oxalate de cuivre obtenu dans différentes conditions expérimentales devrait permettre d'interpréter ces modifications d'intensité.

Bibliographie

1. Jongen, N.; Bowen, P.; Lemaître, J.; Valmalette, J.-C.; Hofmann, H. J. Colloid Interface Sci. 2000, 226, 189-198

2. Soare, L. C.; Bowen, P.; Lemaître, J.; Hofmann, H. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 17763 - 17771

High-Resolution Imaging and Chemical Characterization of Polymer Blends with the Confocal Raman AFM

Ute Schmidt

WITec GmbH Hoervelsinger Weg 6, Ulm 89081, Germany, www.witec.de

Résumé :

The combination of an atomic force microscope (AFM) and a Confocal Raman Microscope (CRM) has been used to study various thin films of polymer blends. The high spatial resolution of the AFM enables the morphological characterization of the blends. Raman spectroscopy provides additional information on the chemical composition of blends. In combination with a confocal microscope, the spatial distribution of the various phases can be determined with a resolution down to 200 nm. Therefore, the topographically different structures observed in AFM images can be associated to the chemical composition by using the CRM.

The characterization of heterogeneous systems on the microscopic scale continues to grow in importance and to impact key applications in the fields of materials science, nanotechnology and catalysis. The development of advanced polymeric materials for applications such as these requires detailed information about the physical and chemical properties of these materials on the nanometer scale. However, some details about the phaseseparation process in polymers are difficult to study with conventional characterization techniques due to the inability of these methods to chemically differentiate materials with good spatial resolution and without damage. staining or preferential solvent washing.

One technique that has been used successfully in the characterization of heterogeneity in polymers is Atomic Force Microscopy (AFM) [1.2.3.4]. AFM can provide spatial information along and perpendicular to the surface of a polymer film with resolution on the order of 1 nm. Fig. 1 shows the topography (a) and phase (b) image of a spin coated thin film of polystyrene (PS) and 2-ethyl-hexyl-acrylate (EHA). The topography image of this heterogeneous blend reveals elevated circular islands with diameters ranging from 100 -1500 nm. The simultaneously recorded phase image shows a high phase contrast between the two materials, brighter areas can be assigned to the harder (glassy) polystyrene, whereas the soft (rubbery) EHA appears darker. Within the EHA phase a netlike fine-structure becomes visible in the phase image.

By simply turning the microscope turret, the AFM can be converted into a CRM. Raman spectroscopy, a chemical sensitive measuring technique, combined with a confocal microscope enables the unique chemical characterization of thin films of polymer blends with a lateral resolution down to 200 nm. In the Raman spectral imaging mode a complete Raman spectrum is acquired in every imaging point. The analysis of distinct spectral features such as peak intensity, peak width, etc lead to Raman images. Fig. 2a shows the unique Raman spectra of PS and EHA. Both. PS and EHA show characteristic band structures in the range 2800-3000/cm. which are associated to C-H stretching and the peak at 1454/cm characteristic for C-H bending. EHA shows a Raman peak at 1735/cm characteristic for C=O stretching, whereas PS shows the additional Raman bands associated to the benzene ring modes [5, 6].



⁽a)

Fig. 1. High resolution AFM AC Mode image of the polymer blend PS-EHA: topography image (a) and simultaneously recorded phase image (b).

In Fig. 2b the distribution of PS and EHA is presented. Each polymer of the blend forms well defined domains in the film. An overlap of the individual components was not detected, indicating that both polymers have formed an interface with the glass substrate while dewetting.

To determine the overall thickness of the thin film of the polymer blend, the film was scratched with a razor blade and imaged with the AFM. Fig. 3a shows the topography of the scratch and the corresponding height histogram of the image is presented in Fig. 3b. The measured height of the EHA phase of only 30 nm together with the focus spot size of 340 nm, shows that only a very small sample volume of less than 0.004 µm³ is enough to identify the chemical species with the confocal Raman microscope in less than 100 ms/spectrum.



Fig. 2. Single Raman spectra of pure PS and EHA (a) and color coded Raman spectral image of the polymer blend PS-EHA.



Fig. 3. AFM AC mode topography image of the scratched film of PS-EHA (a) and histogram of height distribution on the surface (b).

1. W. Stocker, J. Beckmann, R. Stadler, J. Rabe, Macromolecules 29, 7502, 1999.

- 2. N. Koneripalli, R. Levicky, F. S. Bates, J. Ankner, H. Kaiser, S. K. Satija, Langmuir 12, 668, 1996.
- 3. T. J. Morkved, H. M. Jaeger, Europhys. Lett. 40, 643, 1997.
- 4. R. S. McLean, B. B. Sauer, J. Polym. Sci., Part B, 37, 85, 1999.
 - 5.G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies", Wiley, Chichester, 2001. 6. Z. O. Oyman et al, Polymer, 45, 7431, 2004.

Imagerie AFM de cristaux d'un transporteur membranaire de type ABC après transfert sur support hydrophobe

B. Seantier¹, A. Di Cicco², D. Lévy² et P.-E. Milhiet¹

¹Centre de Biochimie Structurale, UMR 5048 CNRS, UMR 554 INSERM, UM1, UM2

29, rue de Navacelles, 34090 Montpellier, France

² Institut Curie, UMR 168 CNRS

11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

Les ABC transporteurs sont l'une des plus grandes familles de protéines et sont présents dans tous les organismes vivants [1]. Ces protéines sont impliquées dans un grand nombre de processus de transports de substances à travers la membrane cellulaire [2]. Au sein de cette famille, BmrA, un homologue bactérien de la P-glycoprotéine (Pgp) humaine, est impliquée dans la résistance à certains médicaments. Comprendre sa structure et son mode de fonctionnement suscite donc un grand intérêt.

Pour étudier les structures possibles de protéines transmembranaires, une méthode de formation de cristaux 2D a été développée à l'Institut Curie à Paris chez nos collaborateurs. Déjà utilisée depuis longtemps sur les protéines solubles, elle a été adaptée aux protéines transmembranaires [3]. Elle permet de former facilement des cristaux de protéines transmembranaires dans un format compatible avec les études par microscopie électronique (EM) réalisées à Paris.

Cependant, il arrive que la cristallinité des échantillons ne permette pas à la microscopie électronique d'être assez résolutive. Il est alors possible de transférer les protéines sur un autre support atomiquement plat, compatible avec les exigences de l'imagerie AFM. Le carbone graphite hautement orienté (HOPG) a été utilisé pour transférer les protéines (Figure 1a). Nous verrons que ce type de transfert permet d'obtenir une résolution suffisante pour observer les cristaux de BmrA (Figure 1b). Une étude réalisée sur les NBDs seuls, sites de BmrA capables produire l'énergie nécessaire à son fonctionnement, nous a permis d'identifier les faces observées de cette protéine.



Figure 3: a) Transfert des cristaux 2D sur un support hydrophobe de type HOPG (Carbone hautement orienté). 1) le support est déposé sur la monocouche de lipides. 2) le système est prêt à être imagé par AFM.

b) Image AFM de BmrA. A gauche, une image en hauteur des cristaux de BmrA et à droite une vue 3D après transformée de Fourrier inverse.

Bibliographie

1. Dassa, E. & Bouige P.: "The ABC of ABCs: a polygenetic and fubctional classification of ABC systems in living organisms". Res. Microbiol. 152, 211-229, 2001.

2. Davidson, A.L.: "Mechanism of coupling of transport to hydrolysis in bacterial ATP-binding cassette transporters". J. Bacteriol. 184, 1225-1233, 2002.

3. Levy, D., Chami, M. & Rigaud J.L. : "Two-dimensional crystallization of membrane proteins: the lipid layer strategy". FEBS Lett 504, 187-193, 2001.

Caractérisation dynamique de NEMS en champ proche optique

A. Siria ^{1,2}, W. Schwartz ¹, H. Grange ², S. Huant ¹, J. Chevrier ¹

1: Institut Néel, CNRS - Université Joseph Fourier

25, avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

2 : CEA –LETI

17, avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

Résumé :

L'objet de ce travail est la mesure dynamique du mouvement de NEMS et de leurs caractéristiques (fréquence de résonance, facteur de qualité,...) en combinant les techniques de métrologie optique pour la détection de faibles déplacements et les techniques de champ proche optique qui permettent de sonder localement les propriétés de l'échantillon.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre Institut Néel et CEA/LETI-MINATEC financé par le dispositif « Carnot » mis en place par le Ministère de la Recherche et l'ANR. Il vise au développement d'outils de caractérisation de NEMS, nanostructures vibrantes à des fréquences de plusieurs mégahertz.

Ces NEMS (nano-electro-mechanical systems) suscitent un intérêt grandissant sur le plan scientifique car ils permettent l'étude des propriétés et des phénomènes physiques à l'échelle nanométrique : interactions [1], pesée de molécules uniques [2,3,4] détection de charges uniques [5] et de spin [6]. Au niveau industriel, leurs spécificités laissent présager un grand nombre d'applications dans des domaines très variés.

La caractérisation de ce type de structure passe d'abord par une étape de localisation du NEMS sur la surface de l'échantillon.

En effet, ces structures dont les dimensions descendent couramment en dessous du micromètre compromettent l'utilisation des techniques de visualisation classiques limitées en terme de résolution à plusieurs centaines de nanomètres.

Les techniques de champ proche optique et de SNOM (Scanning Near Field Optical Microscope) en particulier apportent une réponse à cette difficulté puisqu'elles donnent accès à des détails dépendant non plus de la longueur d'onde d'observation mais des caractéristiques géométriques de la sonde de mesure.

L'instrument que nous développons est constitué d'une sonde obtenue par la gravure de l'extrémité d'une fibre optique et dont la dimension de la pointe est de l'ordre de 20nm. Cette sonde est solidaire d'un diapason excité à sa fréquence de résonance. Le contrôle par une électronique adaptée, de l'amplitude de vibration de ce diapason permet d'approcher la sonde de la surface et de la maintenir dans le domaine du champ proche. Dans ce régime, la vibration du diapason est atténuée par la présence de la force de cisaillement ou « shear force ».

A ce stade, nous sommes capables de placer la sonde à quelques dizaines de nanomètres de l'échantillon puis de cartographier la surface avec une résolution sub-longueur d'onde pour un repérage et un positionnement sur la zone d'intérêt.

Pour en faire la caractérisation dynamique, nous utilisons la sonde en mode d' illumination et collection, ce qui nous permet de récolter un signal interférométrique modulé par la distance sonde/NEMS : les interférences résultent de la superposition du champ renvoyé par l'extrémité de la sonde et du champ réfléchi par le NEMS puis recueilli par cette même sonde.

Cette technique, largement utilisée avec des dispositifs de détection fibrés, est capable de fournir des mesures avec une résolution inférieure à l'angström **[5,6]**. Nous avons déjà mis en oeuvre ce principe pour des mesures en régime de champ lointain et nos efforts se portent aujourd'hui sur l'implantation de cette technique à notre instrument SNOM.

Bibliographie :

1. H. B. Chan, V. A. Aksyuk, R. N. Kleiman, D. J. Bishop, F. Capasso: "Quantum Mechanical Actuation of Microelectromechanical Systems by the Casimir Force". *Science* **291**, 1941-1944, 2001.

2. Y. T. Yang, C. Callegari, X. L. Feng, K. L. Ekinci and M. L. Roukes:"Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing". *Nano Lett.* **6**, 583-586, 2006.

3. H. J. Mamin and D. Rugar: "Sub-attonewton force detection at millikelvin temperatures". Appl. Phys. Lett. 79, 3358-3360, 2001.

4. T. P. Burg, M. Godin, S. M. Knudsen, W. Shen, G. Carlson, J. S. Foster, K. Babcock and S. R. Manalis: "Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticule in fluid". *Nature* **446**, 1066-1069, 2007.

5. A. N. Cleland and M. L. Roukes: "A nanometre-scale mechanical electrometer". Nature 392, 160-162, 1998.

6. D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin and W. Chui:"Single spin detection by magnetic resonance force microscopy". *Nature* **430**, 329-332, 2004.

Tip-Enhanced Raman Scattering induced by gold coated tips on Si (100) crystals

J. C. Valmalette¹, P. G. Gucciardi², A. Merlen¹ and V. Chevallier¹

- (1) IM2NP CNRS UMR-6137, Université du Sud Toulon Var, *BP 20132 83957 La Garde Cedex (France)*
- (2) CNR Istituto per i Processi Chimico-Fisici, sez. Messina, *Salita Sperone Contrada Papardo, I-98158 Messina, Italy*

Résumé :

The rising interest in Tip Enhanced Raman Scattering (TERS) is both related to its promising imaging resolution and to the increased sensitivity required for bio- and nanotechnologies. An increasing number of materials and molecules are being studied by this technique but the prediction of this effect is still partially understood. The contribution of plasmonic, electronic and depolarization effects can be simultaneously involved, leading to a quite different distance range interaction. The spatial resolution of TERS will result from the contribution of each effect.

Among all spectroscopic approaches, near field Raman spectroscopy is one of the most promising techniques concerning its spatial resolution. Some surface Enhancement Raman experiments have demonstrated the possibility of single molecule detection [1] and the recent development of TERS leads to nanometer scale resolution [2].





Figure 1: Schematic representation of the excitation vs sample orientation (left) and lateral view of the laser excitation at the end of the gold coated tip (right)

A recent paper has reported the influence of the tip on the depolarization of the excitation laser **[3]**. the This work is focused on the influence of the wavelength of the excitation from NUV to NIR (from 364 to 785 nm) and the tip-sample distance on the enhancement of the Raman signal. Our TERS setup, suitable for application on opaque samples, consists of a Raman spectrometer (Labram HR800 Jobin-Yvon) equipped with a double-notch filter coupled with Atomic Force Microscope (XE100 – PSIA). A camera placed in the coupling system is used to facilitate the alignment of the laser excitation at the end of the tip. AFM tips are gold coated and a LWD objective 50x collects the scattered light at angle of 60°.



Figure 2: Experimental setup used at IM2NP

Calculations of the local field predict enhancements up to 10^7 of the Raman scattering and spatial resolution of 10nm **[3,4]**. But experiments are still poorly reproducible and one of the main reasons is related to the difficulty in controlling the nanoscale morphology and the position of the tip at the surface of samples. Their design and preparation are probably one of the great challenges for a better understanding of the physical effects localized at the end of the tip.



Figure 3: Approach curves of the 520 cm-1 peak (black symbols) and of the 980 cm-1 band (red symbols). The green line is a 1-exponentials decay fit of the 520 cm-1 approach curve showing a single decay (t2 = 486 nm).

- [1] K. Kneip et al. Chem. Rev. 99, 2957-2975 (1999)
- [2] R. M. Stökle et al. Chem. Phys. Lett., 318, 131-136 (2000)
- [3] R. Ossikovski, Q. Nguyen and G. Piccardi, PRB B75, 045412 (2007)
- [3] Miner and Richards, J. Microscopy 202, 66 (2001)
- [4] Demming et al. J. Chem. Phys. 122, 184716 (2005)

Low loss polymer probe fabrication for near field optical applications

X.H. Zeng, M. Juan, J. Plain, R. Bachelot and P. Royer

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, ICD CNRS FRE 2848, Université de technologie de Troyes 12, rue Marie Curie - BP 2060, 10010 Troyes, France

Abstract :

Manufacturing a micro or nano probe at the end of a fiber is an interesting but complex work. Many attentions have been paid to achieve this by a variety of research groups. We hereby fabricate a polymer probe at the end of a single or multimode optical fiber by a free-radical photopolymerization method. The polymer probes are typically about 30 microns in length and their top end radius can reach 200 nm as a minimum. By using a modified method, the length of the polymer probe can be tuned under control between 30 μ m and 300 μ m, which is expected by applying different exposure time or intensity. Compared to the optical fiber probe fabricated by the pulling method, a smaller loss in transmission may be attained. In our experiments, a very low loss of 0.31 dB for a long polymer probe has been achieved (see figure 1).

After functionalizing its surface, we have successfully adsorbed a single gold nano particle to the extrememity of the polymer probe by two different methods (see figure 2). Some far field optical images are presented by using this kind of single mode fibre polymer probe with and without nano particle on its top.

Finally, first results obtained using these polymer probes for the near field applications are shown figure 3. These topographic and near field optical images have been obtained by using shear force mode in a home-made SNOM.



Figure 2. The absorption of gold nano particles at the end of the polymer probe by two different methods is illustrated on the top and corresponding results are showed below them.



Figure 3. Two gold nanoparticles of approximate 60 nm in diameter have been imaged in shear force mode. We obtained simultaneously the topographic image (left) and optical image (right) in a region of 6×6 um².



Figure 1. A long polymer fibre of 175 um in length obtained by a modified free-radical photopolymerization method shows a very low loss in transmission (λ = 532 nm, I_0 =120 nw).

Sessions du Rocher des deux Frères



Journées Thématiques

nc-AFM

Pédagogies et microscopies à Sonde Locale





Objectifs



Cet atelier thématique a pour objectif d'introduire pédagogiquement les points fondamentaux de la technique dite "d'AFM non-contact" (NC-AFM : *Non-Contact Atomic force Microscopy*). Un aspect important de cet atelier sera d'apporter des éléments de jugement aux personnes désireuses de débuter une activité scientifique en NC-AFM en présentant les points clefs de la technique et en discutant ses avantages par rapport aux modes plus répandus de «contact AFM» ou de «Tapping AFM». Les points délicats seront également détaillés, de façon à permettre d'éviter certains «écueils». L'atelier sera découpé en deux demi-journées organisées autour des points:

- -Motivations du NC-AFM et introduction historique
- -Principe de fonctionnement
- -Eléments théoriques: interaction pointe-surface...
- -Technique expérimentale: résolution, régulateurs, obtention d'une image...
- -Extensions de la technique: tuning fork, microscopie de sonde Kelvin -Applications:
- Imagerie de surfaces propres (résolution atomique)
- NC-AFM en nanotechnologie: molécules sur surfaces...
- -"Témoignages" d'utilisateurs ayant récemment développé une activité en NC-AFM

Les organisateurs prévoient la distribution d'un fascicule de synthèse qui contiendra les publications ainsi que les coordonnées des personnes les plus engagées dans le domaine. D'autres informations pratiques (liste de revendeurs...) seront incluses. Les présentations des intervenants seront également disponibles au format électronique.

Programme de l'atelier nc-AFM

Jeudi 20 Mars

- 1. Introduction Clemens Barth
 - Introduction
 - Programme
 - Présentation et organisation de l'atelier
 - Présentation historique du NC-AFM et principe
 - Émergence du NC-AFM et principe.
 - En quoi cette technique apporte-t-elle des informations complémentaires aux autres techniques de champ proche (STM, autres modes d'AFM) ?
 Contexte international et national
 - Vue d'ensemble : Exemples de ce qui peut être fait en NC-AFM
 - Imagerie des surfaces planes et propres, résolution atomique (métaux, semiconducteurs, isolants)
 - Spectroscopie de force (à basse température)
 - o Imagerie de nano-objets : molécules, nano-agrégats métalliques
 - Sonde de Kelvin (métaux, semi-conducteurs, isolants)

2. Partie I : Approche théorique et instrumentale - Sébastien Gauthier

- Introduction
- But de l'exposé
- Les forces en AFM
 - Forces chimiques, de Van der Waals, électrostatiques, magnétiques :
 Ordre de grandeur, portée
- Comment mesure t-on une force ?
 - Dynamomètre (AFM statique)
 - Constante de raideur, mécanisme jump-into-contact
 - o AFM dynamique
 - Oscillateur harmonique (décalage en fréquence : Δf), bruit thermique
 - Tapping-AFM versus Noncontact-AFM
- Le NC-AFM étape par étape
 - Construction de l'oscillateur (importance du réglage de la phase)
 - Contrôle de distance
- Introduction de l'interaction : $\Delta f \leftrightarrow F$
 - Expression du décalage en fréquence $\Delta f/f_0$ en fonction de la force F
 - Problème inverse (Force réduite γ (Giessibl, extraction de la force à partir du Δf)
- Quels sont les paramètres optimaux ?
 - Bruit thermique, influence du facteur Q
 - Bruit de mesure pour différents détecteurs : "beam deflection", interférométrie, piezoresitif
 - Rôle de l'amplitude
- Quelques exemples :
 - Si(111)-7x7
 - CaF₂(111)
 - o KBr(001)
- Conclusion

Vendredi 21 mars

- 3. Partie II: Application et extensions Laurent Nony
 - Résume des éléments importants de la technique NC-AFM présentés auparavant
 Principe du NC-AFM
 Points forts de la technique
 - L'imagerie de molécules organiques sur des substrats isolants
 - Intérêt de tels systèmes dans la recherche
 - Exemples de résultats : PTCDA et SubPc sur KBr(001) et KCl(001)
 - Propriétés de ces systèmes
 - Difficultés de l'imagerie
 - Perspectives
 - La sonde Kelvin : extension de la technique NC-AFM
 - o Principe
 - Modulation de fréquence versus modulation d'amplitude
 - Exemples : systèmes métalliques et isolants, molécules et *cluster* Ambiguïté de l'information
 - Conclusion

4. Partie III: tuning fork AFM - Laurent Pham Van

- Introduction TF-AFM
 - Intérêt du tuning fork AFM
- Principe du microscope
 - Setup d'un tunink fork AFM et mode(s) de fonctionnement
 Résolution, bruit
 - La pointe
- Applications
 - o UHV : Résolution sub-atomique sur Si(111) 7x7
 - o Imagerie à l'air et dans le liquide
- Conclusion

5. Résume de l'atelier - Clemens Barth

- Les points fondamentaux
- Perspectives:
- Quels résultats récents ?
- Quelles perspectives ?
- Commentaires de clôture

L'ATELIER : Pédagogies et microscopies à sonde locale

Les microscopies de champ proche se sont tellement développées au cours de ces dernières années qu'elles trouvent naturellement une place grandissante dans les programmes d'enseignement aussi bien à l'université que dans les écoles d'ingénieurs. Il nous est apparu intéressant de **confronter nos expériences pédagogiques** au cours d'une journée thématique au cours de laquelle on abordera aussi bien les aspects expérimentaux et théoriques



Programme de l'atelier pédagogies et microscopies à sonde locale

Jeudi 20 Mars (après midi) :

1^{ère} partie Aspects expérimentaux

Florence Marchi

UFR de Physique de l'UJF et CIME-Nanotech à Grenoble La plateforme Nanomonde : un espace privilégié pour la formation pratique en Nanosciences et Nanotechnologies

Laurence Ressier

INSA département de Physique et AIME Micro-Nano, Toulouse Enseignements pratiques en microscopie à sonde locale à l'INSA de Toulouse

Philippe Dumas

CINaM Université Aix-Marseille 2 Leçon de gones ou l'épopée de lycéens Lyonnais

Table Ronde animée par Jean-Marc Themlin

Expérimentalement, quels sont les travaux pratiques ou projets tutorés qui ont bien fonctionné avec les étudiants (niveau des étudiants, matériel utilisé, échantillons, temps consacré au TP, notes d'introduction au TP) ? Quelles ont été les difficultés rencontrées et comment les avez-vous résolues ?

Vendredi 21 Mars (matin) :

2^{eme} partie Aspects théoriques

Louis Porte

IM2NP Université Paul Cézanne, Marseille Quelle méthode choisir pour enseigner les bases d'une technique? Un point d'interrogation après quelques tentatives relatives aux techniques de champ proche.

Gaston Nicolessi

NanoTimes, Toulouse Utilisation des outils de simulation pour l'enseignement des microscopies à effet tunnel

Laurent Nony

IM2NP Université Paul Cézanne, Marseille Apport de la simulation pour l'enseignement de l'AFM

La plateforme Nanomonde : un espace privilégié pour la formation pratique en Nanosciences et Nanotechnologies

Atelier pédagogies et microscopies à sonde locale

Florence MARCHI

UFR de Physique de l'UJF et CIME-Nanotech1 à Grenoble http://www.cime.inpg.fr/

Depuis 2004, la plateforme Nanomonde a accueillit environ 1000 étudiants du niveau L3 au doctorat pour des travaux pratiques de 4h ou 8h orientés nanosciences et nanotechnologies autour de plusieurs postes de travail : deux AFM, un STM, un profilomètre/vibromètre optique FOGAL et un nano-manipulateur à retour d'effort. La plupart des équipements sont similaires à ceux rencontrés en laboratoire ou en industrie. Ce choix est lié à l'environnement de la plateforme située au CIME-Nanotech (Centre Inter-universitaire en MicroElectronique), espace prioritaire dédié à l'enseignement des micro et nano-technologies qui comporte plusieurs plateformes dont entre-autre une salle blanche.

Plusieurs niveaux de TP sont proposés : initiation, perfectionnement et expert. Ces TP sont généralement intégrés dans une UE de type généraliste sur les nanosciences et/ou nanotechnologie ou une UE de type plus spécifique sur la microscopie en champ proche. Des TP initiation sont proposés sur chacune des techniques présentes sur la plateforme. Par exemple un TP sur l'étude du graphite par STM : (1) Observation et mesures des terrasses puis résolution atomique, (2) Spectroscopie tunnel (courbes I(V) et I(Z)) pour l'étude des propriétés électronique ainsi que des limites de l'appareillage.

Les TP 'perfectionnement' sont proposés sur tous les postes à l'exception du STM. Un des TP phare de cette section, outre les classiques AFM en mode dynamique à l'air ou celui plus récent d'AFM dynamique en milieu liquide, est celui portant sur la manipulation de nanoobjets grâce au nano-manipulateur à retour d'effort. Ce TP a pour objectif de mettre en lumière les phénomènes physiques dominant à cette échelle et qui conditionnement des stratégies de manipulation très spécifique et non-intuitive par rapport à l'échelle humaine. Les TP 'experts' concernent principalement les modes électriques de l'AFM. Par exemple un TP autour de l'injection et la détection de charges électriques dans des clusters de silicium. Un TP concernant la nano-lithographie par oxydation locale du silicium est aussi dispensé. Grâce à l'étendu des possibilités offertes par la plateforme Nanomonde, des étudiants d'origines diverses y suivent des TP à savoir : des étudiants des écoles d'ingénieurs de l'INP Grenoble, ceux de l'UFR de physique et UFR de Chimie de l'UJF ainsi que ceux suivant l'école européenne ESONN.

Jusqu'à présent, l'activité de la plateforme n'a pas cessé de croitre d'année en année. Régulièrement l'offre de TP s'enrichie sur la base des progrès effectués en recherche ainsi que sur les demandes des industriels du bassin grenoblois mais aussi sur la base d'enquête effectuée auprès des anciens étudiants.

Fort de ce succès, le CNFM (Centre National de Formation en MicroElectronique) a décidé en 2006 de créer des plateformes similaires dans ses principaux centres (Lille, Paris, Toulouse). De cette volonté est née au sein du CNFM le groupe d'enseignement des nanotechnologies qui a pour objectif la mise en commun des expériences pédagogiques ainsi des TP.

Enseignements pratiques en microscopie à sonde locale à l'INSA de Toulouse

Atelier pédagogies et microscopies à sonde locale

Laurence RESSIER

INSA département de Physique et AIME Micro-Nano, Toulouse

Depuis 2004, un gros effort a été réalisé à l'INSA de Toulouse pour développer les enseignements pratiques de microscopie à sonde locale, technique de nanocaractérisation devenue incontournable avec l'explosion des nanotechnologies. Deux opérations complémentaires ont été conduites :

: l'implantation en 2004 d'un AFM *EasyScan E-line* en mode contact et d'un STM *EasyScan2* de Nanosurf sur la plateforme microcaractérisation du département de Physique de l'INSA. Deux travaux pratiques de longue durée (sur 2 journées de 8 heures) ont été mis en place pour les élèves ingénieurs de 4^{eme} année INSA département Physique (niveau M1) soit 50 étudiants par an environ : le premier TP a pour objectif de caractériser en AFM mode contact et spectroscopie de force divers supports optiques d'enregistrement (CD, CD-R, CD-RW, DVD...). Le deuxième TP sur le STM est centré sur la visualisation des terrasses, la résolution atomique et la spectroscopie I(V) et I(z) sur des surfaces de HOPG (High Oriented Pyrolitic Graphite) et des couches minces d'or.

e la création d'une plateforme AFM au sein de l'Atelier Inter-universitaire de Micro et nano-Electronique (AIME *micro-nano*), pôle Toulousain du CNFM (Centre National de Formation en Microélectronique). Cette plateforme, entièrement dédiée à la formation pratique en microscopie à sonde locale, a officiellement démarré en octobre 2007. La mise en place d'un groupe de réflexion sur l'enseignement des nanotechnologies au sein du CNFM permet de partager les expériences pédagogiques et les TP de base en microscopie à sonde locale entre les plateformes similaires des principaux centres CNFM (Grenoble, Lille et Paris) mais également de proposer des enseignements spécifiques et complémentaires dans chaque pôle.

La plateforme toulousaine est constituée de trois AFM *di-Caliber* de Veeco Instruments permettant de réaliser :

-des caractérisations topographiques en *AFM mode contact* et *tapping* à l'air ou en milieu liquide -des spectroscopies de force à l'air ou en milieu liquide

- -de la nanolithographie par oxydation anodique ou scratching
- -des caractérisations électriques en mode EFM (Electric Force microscopy)
- -des caractérisations magnétiques en mode MFM (Magnetic Force microscopy)

Depuis la rentrée 2007, les étudiants travaillent en binôme par microscope sur deux types de travaux pratiques :

- un TP d'initiation en AFM mode contact d'une durée de 4 heures dispensé aux élèves ingénieurs INSA de 3^{eme} année (niveau L3) des pré-orientations IMACS et MIC (soit environ 200 étudiants par an). Les étudiants caractérisent des échantillons très variés : composants de microélectronique, polymères, staphylocoque doré, peau, cheveux, nanoparticules... Ils sont particulièrement sensibilisés au traitement d'images.

- un TP de perfectionnement de 8 heures proposé aux étudiants physiciens de 5^{ème} année (niveau M2) orientation microsystèmes (15 étudiants par an). Ce TP, complétant un cours magistral, se propose de donner aux élèves ingénieurs un aperçu des principaux modes topographiques et

dérivés de l'AFM : caractérisation de MEMs (élaborés par les étudiants eux-mêmes lors d'un stage de microfabrication en salle blanche à l'AIME) en mode contact, tapping, friction et imagerie de phase, réalisation de nanofils de SiO₂ par nanolithographie par oxydation de silicium, EFM sur des peignes interdigités polarisés, MFM sur des bandes magnétiques et des disques durs. Plusieurs autres TP, inspirés des activités de recherche des intervenants, sont en gestation : observation de bactéries en liquide, caractérisation de la corrosion localisée d'alliages d'aluminium en AFM-KFM, dépôt de nanoparticules par nanoxérographie par AFM... Comme pour ses autres formations en salle blanche et CAO, l'AIME ouvrira dès la rentrée prochaine l'ensemble des TP proposés sur sa plateforme AFM à toutes les formations universitaires toulousaines et extérieures. Une formation continue est enfin proposée aux ingénieurs, chercheurs et techniciens supérieurs désirant s'initier à l'AFM et à ses modes dérivés (EFM, MFM, nanolithographie...).

Leçon de gones.

Atelier pédagogies et microscopies à sonde locale

racontée par Philippe Dumas

Aix-Marseille Université, CINaM CNRS & ESIL, Marseille

Tout à commencé début 2003 par un de ces innombrables courriels.

Son toupet m'avait empêché de le jeter. Imaginez : un lycéen qui prétend construire un STM avec une bande de copains de classe de première. De surcroît : sans moyens ! Rien que ça ! Mérite une réponse. Mais alors plus tard quand j'aurai fini mon urgence du moment...

Mais l'urgence du lycéen c'est son projet de STM. Une semaine après son premier courriel, il me relance. Le contact est établi. Tenté, j'accepte de les "parrainer" dans l'aventure.

On ne résiste pas à un tel enthousiasme, on l'accompagne.

Ce ne sera pas un STM mais un AFM. Moins exigeant expérimentalement certes mais surtout capable d'accepter une palette plus large d'échantillons.

Reste tout à faire. De la pointe à l'échantillon, du capteur de force à l'électronique, de la régulation au logiciel, du piézo de balayage à la mécanique du microscope, ils

s'attaqueront à tout, trouveront des solutions économiques à toutes les fonctions. Et leur appareil imagera effectivement toutes sortes de surfaces.



Image d'une feuille d'aluminium. L'ordre de grandeur de la surface balayée est de 400nmx400nm

Cet exposé montrera l'évolution de cet audacieux défi dans lequel un enseignant du lycée Charlie Chaplin à Décines (69) a entraîné (à moins que ce ne soit le contraire !) 5 élèves de première. Défi qui les amènera bien au delà des Olympiades de la Physique 2004, bien au delà de leur Bac de Dublin à Moscou en passant par Genève.

On s'intéressera aux solutions techniques envisagées (beaucoup d'idées sont passées par le Forum). A celles finalement mises en oeuvre. Aux raisons des choix. On discutera des compromis. On examinera d'un oeil critique le résultat technique mais aussi humain de cette aventure. Pour moi, les suivre, même de loin, a été un réel plaisir et une leçon.

Et si c'était à refaire, à élargir à la formation universitaire ?

Apport de la simulation pour l'enseignement de l'AFM Atelier pédagogies et microscopies à sonde locale Laurent NONY

En mode non-contact AFM (nc-AFM), le cantilever qui supporte la pointe à son extrémité est continuellement excité à la fréquence $\tilde{f_0}$ qui est celle du mode d'oscillation fondamental, notée f_0 si la pointe est suffisamment éloignée de la surface (i.e., en l'absence d'interaction électrostatique, typiquement une dizaine de nanomètres). Au voisinage de la surface, $\tilde{f_0}$ diffère de f_0 car elle est légèrement décalée par la force d'interaction pointe-surface. Dans le cas d'une force attractive (Van der Waals, interactions chimiques attractives courte-portée), le décalage de fréquence $\Delta f = \tilde{f_0} - f_0$ est toujours négatif. Une boucle à verrouillage de phase (PLL) permet de détecter cette force ^[1] avec une sensibilité élevée, en même temps que de maintenir continuellement l'excitation du cantilever à $\tilde{f_0}$. Lorsque Δf est utilisé pour l'asservissement des positions verticales de la surface lors du balayage de la pointe, des contrastes à l'échelle atomique peuvent être obtenus qui sont donc représentatifs d'une image « iso-force » de la surface. Pendant ces mesures, l'amplitude d'oscillation du cantilever est maintenue constante grâce à un troisième contrôleur dédié.

En nc-AFM, le rôle de l'électronique de contrôle, impliquant l'action combinée de trois contrôleurs (PLL, contrôleur d'amplitude et de distance) sur un oscillateur dans un champ de force non-linéaire, doit donc être parfaitement compris et maîtrisé. Il a en effet montré que les contrôleurs peuvent conditionnellement s'auto-influencer et conduire à une interprétation erronée des mesures^[2].

L'ensemble de cette électronique a été modélisé ^[3] pour les cantilevers standards sous la forme d'un simulateur dont les caractéristiques dynamiques sont très proches de celles d'un dispositif existant et développé par Ch. Loppacher^[4]. Cet instrument virtuel permet ainsi de réaliser toutes les expériences usuelles et de prédire sous quelles conditions les contrôleurs peuvent s'auto-influencer, donc d'éliminer les conditions « pathologiques » d'imagerie, i.e. d'éliminer la contribution de l'instrumentation à la mesure. L'instrument permet également de tester différents scénarios pour expliquer la formation du contraste pour certains canaux (dissipation, potentiel de surface...).

On comprendra donc, compte tenu de la complexité relative de l'ensemble du dispositif expérimental, que ce type d'outils soit nécessaire pour mieux comprendre les résultats des mesures expérimentales. Dans cette partie de l'atelier, on présentera le simulateur, son intérêt et ses fonctionnalités. L'implémentation actuelle du code est en langage C, mais une version « simplifiée » incluant une interface graphique, développée sous LabView, existe également qui sera montrée.

- 1. T.R.Albrecht *et al.*, *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991); U.Dürig, O.Züger, A.Stalder *J. Appl. Phys.* **72**, 1778 (1992).
- 2.M.Gauthier *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**(14), 146104 (2002) ; G.Couturier *et al.*, *Rev.Sci. Instrum.* **74**(5), 2726 (2003).
- 3. L.Nony et al. Phys. Rev. B, 74, 235439 (2006)
- 4. Ch. Loppacher et al., Appl. Phys. A 66, 215 (1998).

Index des auteurs

Abad	165
Abel	51, 111
Amans	
Ample	139
Amsalem	115
Ando	
Angot	
Arab107, 137, 139	9, 161, 163
Armengaud	
ARRIGONI	47
ATTIAS	47
Aubel	13
Bachelot	29, 185
Barbier	
Barchiesi	31
Bardeau	133
Baronnet	85
Barth	85, 193
Barthélémy	65, 119
Basletic	
Bayot	155
Béa	65
Bellec	79
Bellon	101
Bergeal	57
Berling	121
Berthoumieu	91
Bertin	69, 111
Bibes	65, 119
BLEGER	47
Bobrov	19
Boer-Duchemin	75
Bolsée	67
Bonamy	123
Borovic	135
Borowik	117
Boudou	33
Bouju	139, 153
Bouteiller	13
Bouzehouane	65, 119
Brumme	73
Brunel	63, 135
Bubendorff	121
Bucher	73, 159
Cachet	87
Callard	27
Calmettes	<u>5</u> 1
Candoni	77
Carrétéro	119

Carrière					133
Catalin					111
Cavalazzi					1/5
Cavallazzi			•••••		145
Cavalliel	•••••				60
Charlein				•••••	474
			•••••		. 1 / 1
CHARRA	40-				47
Cherioux	107,	137,	139,	161,	163
Chevalier	•••••		•••••	· · · · · · · · ·	69
Chevallier	•••••			.175,	183
Chevrier		37,	103,	143,	181
Chrétien					.141
Clair					59
Coiffic					69
Comin				37,	103
Comtet					75
Copie					.119
Coratger					51
Coudret					83
Courtois				.127.	173
Cousty				109	123
Cranney				,	17
Cren					57
Cretin			13	1/0	157
Cuche				23	125
Dahlom		•••••		55, 55	120
Dalhem		•••••		55,	12/
Dainem		•••••			110
					129
					95
Depontriader	•••••		•••••		5/
Degiovanni	•••••		•••••		.131
Delobelle	•••••		•••••		43
Delorme			•••••		.133
Demadrille					9
Deranlot					65
Deresmes				63,	135
Derue					11
Desbief				11,	169
Deslouis					87
Di Cicco					.179
Diesinger			63,	117,	135
Douhéret					67
DOUILLARD					47
Dubois					133
Dubost					
Duiardin			75	5.79	125
Dumas				77	196
Duverger	107	137	139	161	163
Fl Gara	,	.07,	100,	,	161
				206 /	208

El Garah	107,	137,	139,	163
Estevez				.141
Étienne				.143
Faklaris				33
Favolle				69
Ferv				.133
Fichou				49
FIORINI-DEBUISSCHE	RT			47
Florens				103
Foucher		•••••		145
Fueil			65	110
Cadenne			03, 147	160
Cadica Dinku			.,,,	67
Gaulsa Diliku				07
		•••••	•••••	99
Garreau		450	405	.121
Gauthier	83,	153,	165,	193
Genix	•••••			.149
Geskin	•••••			13
Gigmes				.111
Giovanelli				.115
Gourdon			51,	153
Grange				.181
Grauby				85
Grévin				9
Gucciardi			31,	183
Guillemot				19
Guillermet			83.	153
Habar				13
Hackens				.155
Hadii				
Heinrich			73	159
Henry			21	85
Herranz				119
Hourlier			117	135
Houzé			,	141
Huant	33	1/13	155	101
lacovita		140,	73	150
lacovita		•••••	73,	139
laguet		•••••		110
Jacquet				101
Jallal		•••••		. 12 1
Jaquet	•••••	•••••		CO
Jourdan	•••••		37,	143
Juan	• • • • • • • •		29,	185
Jupilie	•••••			39
Kawai		•••••		59
Kim				59
Klein		•••••		77
Klitzing				55
Kohen				57
Kortus				73
KREHER				47
Kyrylyuk				.109

l acaze	39
Lambrecht	37
Lamy de la Chanelle	31
	120
	9, 11, 13, 67
Le Gac	
Le Grimellec	
Le Rouzic	43, 157
Leclère	9, 11, 67
Ledoux	125
Lenfant	11
Leoni	77
Lévy	
Limot	73 159
Linares	9 13
Lones	31
Luciani	103
	103
Luo	
Madgavkar	
Maitrejean	
Makoudi107, 137,	139, 161, 163
Manca	67
Marchal	91
Marchi	103, 196
Marie	49
Mariolle	69
Marlière	
Marsault	
Martinhon-Tamiasso	87
Martins	155
Martrou	153 165
Masanalli	125
	123
Mehdaoui	
Mélin	63, 117, 135
Melinon	125
Merlen	147, 175, 183
Milhiet	91, 179
Möhwald	133
Morin	131
Mosset	143
Mossovan-Deneux	
Motte	
Nagarajan	51 153
Nehme	121
Nauven	102
Nicologgi	123
Neet	
NUal	
Nony	111, 194, 196
Odorico	

Olivier					69
Orange					.145
Ouisse					.155
Pailleret					87
Pala					.155
Palacios-Lidón					85
Palleau					99
Palmino	.107,	137,	139,	161,	163
Paolino					.101
Patrone				.147,	169
Pawlak					.111
Pham					.123
Pham Van				.109,	194
Pible					.167
Picard					27
Picaud				.107,	161
Piednoir					.171
Piot					49
Pirri					.121
Plain				29,	185
Porte	51,	111,	115,	147,	196
Proslier					57
Quaglio				.127,	173
Rajauria					.173
Ramonda					95
Ramos					.171
Ramseyer			.107,	161,	163
Rannou					9
Rapenne					.139
Rastei				73,	159
Reichling					17
Reiter					13
Ressier				99,	196
Riedel					79
Roch					33
Roditchev					57
Rodriguez					39
Romann					.175
Royer				29,	185
Sacks					57
Salazar					41

Sauvage		33
Schmidt		.177
Schneegans		.141
Schwartz		.181
Seantier		.179
Seassal		27
Sellier	.143,	155
Senzier		.127
Serre		41
Simon		13
Siria		.181
Sitja		21
Sonnefraud	33,	125
Tazit		.115
Themlin	.115,	196
Thibaud		.157
Thoyer		.109
Torbrügge		17
Tranvouez		75
Treussard		33
Uhlacq-Bouillet		.121
Vairac43,	149,	157
Vairac43, Valmalette	149, .175,	157 183
Vairac43, Valmalette Venegas	149, .175,	157 183 165
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier	149, .175,	157 183 .165 91
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau	149, .175,	157 183 .165 91 99
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau Viau	149, .175,	157 183 .165 91 99 77
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau Vidakovic Villagomez Ojeda	149, .175,	157 183 .165 91 99 77 83
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau Vidakovic Villagomez Ojeda Vogt	149, .175,	157 183 .165 91 99 77 83 41
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau Vidakovic Villagomez Ojeda Vogt Vonau	149, .175,	157 183 .165 91 99 77 83 41 13
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau Vidakovic Villagomez Ojeda Vogt Vonau Vuillaume	149, .175,	157 183 .165 91 99 77 83 41 13 11
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau Vidakovic Villagomez Ojeda Vogt Vonau Vuillaume Wang	149, .175,	157 183 .165 91 99 77 83 41 13 11 .129
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau Vidakovic Villagomez Ojeda Vogt Vonau Vuillaume Wang Weis	149, .175,	157 183 .165 91 99 77 83 41 13 11 .129 55
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Viau Vidakovic Villagomez Ojeda Vogt Vonau Vonau Vuillaume Wang Weis Westall	149, .175,	157 183 .165 91 99 77 83 41 13 11 .129 55 .145
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Vidakovic Villagomez Ojeda Vogt Vonau Vonau Vuillaume Wang Weis Westall Yamamoto	149, .175,	157 183 .165 91 99 77 83 41 13 11 .129 55 91
Vairac43, Valmalette Venegas Verdier Vidakovic Villagomez Ojeda Vogt Vonau Vonau Vuillaume Wang Weis Westall Yamamoto Zambelli	149, .175,	157 183 165 91 99 77 83 41 13 11 129 55 .145 91 83
Vairac	149, .175,	157 183 165 91 99 77 83 41 129 55 145 91 91 133
Vairac	149, .175,	157 183 165 91 99 77 83 11 129 55 145 91 133 1835
Vairac	.149, .175,	157 183 165 91 99 77 83 41 129 55 145 91 133 185 57
Vairac	.149, .175,	157 183 165 91 99 77 83 41 13 11 129 55 .145 91 133 185 57 111

Liste des Participants

Nom	Prénom	Laboratoire	Adresse	Ville	Code Postal	email
ABEL	Mathieu	IM2NP	campus St Jérôme Université Paul Cezanne case 151	Marseille cedex 20	13397	abel@l2mp.fr
AIME	Jean-Pierre	UMR5798 Centre de physique moléculaire optique et hertzienne (CPMOH)	Université Bordeaux 1	Talence	33400	jp.aime@cpmoh.u-bordeaux1.fr
AMSALEM	patrick	im2np	Aix-Marseille Université, IM2NP, Centre Scientifique de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie-Niemen Case 142	Marseille	13397 CEDEX 20	patrick.amsalem@l2mp.fr
ARFAOUI	Imad	LM2N Laboratoire des Matériaux Mésoscopiques et Nanométriques Unité Mixte de Recherche CNRS 7070 (UFR 926)	Université Pierre et Marie CURIE - Campus de Jussieu - Bâtiment F - Case 52 6ème étage - 4, place Jussieu	PARIS Cedex 05	75252	arfaoui@sri.jussieu.fr
ARRIGON	Claire	Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces, Commissariat à L'Energie Atomique	Centre de Saclay	Gif-sur-Yvette	91191	claire.arrigoni@cea.fr
BACHELOT	Renaud	Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique	ICD-CNRS-FRE 2848, Université de Technologie de Troyes, 12 rue marie Curie, BP 2060	Troyes	10010	renaud.bachelot@utt.fr
BARDEAU	Jean-François	laboratoire de Physique de l'Etat Condensé	Université du Maine / Faculté des Sciences	Le Mans	72290	jean-francois.bardeau@univ-lemans.fr
BARTH	Clemens	CINAM-CNRS	Campus de Luminy, Case 913	Marseille Cedx 09	13288	barth@cinam.univ-mrs.fr
BELLEC	Amandine	Laboratoire de Photophysique Moléculaire	Bât. 210, Université Paris-Sud	Orsay	91405	amandine.bellec@u-psud.fr
BELLON	Ludovic	Laboratoire de Physique - ENS Lyon	46, allée d'Italie	Lyon cedex 07	69364	Ludovic.Bellon@ens-lyon.fr
BERTIN	François	LETI-DPTS-SCPIO	17 rue des Martyrs	GRENOBLE	38054	fbertin@cea.fr
BOROWIK	Lukasz	IEMN Laboratoire Central	Cité Scientifique - Avenue Poincaré, BP 60069	Villeneuve d'Ascq	59652	lukasz.borowic@isen.iemn.univ-lille1.fr
BOUJU	Xavier	CEMES-CNRS	29 rue Jeanne Marvig - BP 94347	Toulouse	31055	bouju@cemes.fr
BOUZEHOUANE	Karim	Unité Mixte de Physique CNRS- Thales	route départementale 128	Palaiseau	91767	karim.bouzehouane@thalesgroup.com
BRUNEL	David	Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie	IEMN - CNRS UMR 8520 Dpt ISEN - Avenue Poincaré BP 60069	Villeneuve d'Ascq Cedex	59652	david.brunel@isen.iemn.univ-lille1.fr
BUBENDORFF	Jean-Luc	Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique- UMR 7014	4 rue des frères Lumière	Mulhouse	68093	jl.bubendorff@uha.fr
BUCHER	Jean-Pierre	Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg	23 rue du Loess, BP 43	Strasbourg	67034	bucher@ipcms.u-strasbg.fr
CALLARD	Ségolène	Institut des Nanotechnologies de Lyon	36 av Guy de Collongue	Ecully	69134	segolene.callard@ec-lyon.fr
CALMETTES	Bastien	CEMES	29, rue Jeanne Marvig	Toulouse	31055	Bastien.Calmettes@cemes.fr
CANDONI	Nadine	CINaM - CNRS	163 avenue de luminy	Marseille	13288	candoni@cinam.univ-mrs.fr
--------------	------------	---	---	-----------------------------	--------	---
CATALIN	daniel	institut matériaux microelectronique nanosciences de provence	universite Paul cezanne	marseille	13397	daniel.catalin@im2np.fr
CHABLI	Amal	CEA-Gre/DRT/Léti/D2NT	17 rue des Martyrs - Bât. 51B	GRENOBLE Cedex 9	38054	amal.chabli@cea.fr
CHEVALIER	Nicolas	CEA-LETI, MINATEC (DPTS/SCPIO/LCPO)	17, rue des martyrs	Grenoble	38054	nicolas.chevalier@cea.fr
CHOBLET	Samuel	OPTOPHASE	149 Rue Bataille	LYON	69008	samuel.choblet@optophase.com
CHRÉTIEN	Pascal	Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP)	11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon	Gif-sur-Yvette	91190	chretien@lgep.supelec.fr
СІССОТТІ	Matteo	Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux	Univesité Montpellier 2 - Place Bataillon - cc26	Montpellier	34095	matteo.ciccotti@lcvn.univ-montp2.fr
CLAIR	Sylvain	IM2NP	Faculte des Sciences et Techniques, Avenue Normandie Niemen, service 151	Marseille cedex 20	13397	sylvain.clair@univ-cezanne.fr
CORATGER	Roland	CEMES / CNRS	29, rue J. Marvig BP 94347	Toulouse	31055	coratger@cemes.fr
COULON	Ghislaine	Laboratoire Structure et Propriétés de l'Etat Solide, UMR CNRS 8008	Université des Sciences et Technologies de Lille	Villeneuve d'Ascq- Cedex	59655	ghislaine.coulon@univ-lille1.fr
COUSTY	jacques	SPCSI / IRAMIS / DSM / CEA	Centre d'Etudes de Saclay	Gif sur Yvette	91 191	jacques.cousty@cea.fr
CRANNEY	Marion	Université d'Osnabrück, équipe NanoScience	Fachbereich Physik, Barbarastrasse 7	Osnabrück	49076	mcranney@uos.de
CREN	Tristan	Institut des NanoSciences de Paris, CNRS UMR 7588, Université Paris 6	Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel	Paris	75015	tristan.cren@insp.jussieu.fr
CRETIN	Bernard	FEMTO-ST	32 Avenue de l'observatoire	BESANCON CEDEX	25044	bcretin@femto-st.fr
CUCHE	AURELIEN	Institut Néel	25 avenue des martyrs	GRENOBLE	38000	aurelien.cuche@grenoble.cnrs.fr
DAHLEM	Franck	Institut NEEL	25 rue des martyrs	Grenoble	38000	franck.dahlem@grenoble.cnrs.fr
DAHMANI	Brahim	Lovalite	18 rue Alain Savary	Besançon	25000	dahmanib@lovalite.com
DAVID	Christophe	LPN	Route de Nozay	Marcoussis	91460	christophe.david@lpn.cnrs.fr
DEBONTRIDDER	françois	Institut des NanoSciences de Paris	140, rue de Lourmel	Paris	75015	debontridder@insp.jussieu.fr
DEGIOVANNI	alain	CINAM UPR 3118	faculté des sciences de luminy	marseille cedex 9	13288	degiovanni@crmcn.univ-mrs.fr
DELORME	Nicolas	Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé	Avenue Olivier Messiaen	Le Mans	72000	nicolas.delorme@univ-lemans.fr
DESBIEF	Simon	Service de Chimie des Materiaux Nouveaux, Université de Mons- Hainaut	20 place du parc	Mons	B-7000	sdesbief@averell.umh.ac.be
DIESINGER	Heinrich	IEMN	B.P. 60069	Villeneuve d'Ascq	59652	heinrich.diesinger@isen.iemn.univ-lille1.fr
DOUHERET	olivier	Service de chimie des matériaux nouveaux	Materia Nova, Avenue Copernic 1	Mons	B-7000	olivier.douheret@materianova.be
DUMAS	Philippe	CINaM	Faculté de Luminy	Marseille	13288	dumas@crmcn.univ-mrs.fr
DUPRAT	ANNE	LOT-ORIEL	4 allée des garays-Z.I des glaises	PALAISEAU	91120	duprat@lot-oriel.fr
EL GARAH	Mohamed	FEMTO-ST	4 Place Tharradin	Montbéliard	25211	Mohamed.Elgarah@pu-pm.univ-fcomte.fr

ESTEVEZ	ivan	Laboratoire de Génie Electrique de Paris	11 rue joliot curie	Gif-sur-yvette	91190	ivan.estevez@lgep.supelec.fr
ETIENNE	Justine	Institut Néel	25 av des martyrs, BP166	Grenoble cedex 9	38042	justine.etienne@grenoble.cnrs.fr
FALGAYRETTES	pascal	IES	Place Eugène Bataillon	Montpellier	34095 cedex 05	pascal.falgayrettes@univ-montp2.fr
FEBVRE	Mickaël	VEECO INSTRUMENTS	Z.I. de la Gaudrée - 11 rue Marie Poussepin - B.P.60043	Dourdan cedex	91412	mfebvre@veeco.fr
FERNANDEZ	Rafael	Nanotec Electronica S.L.	Ronda de Poniente 2-1º A	Tres Cantos	E28760	rafael.fernandez@nanotec.es
FERRERO	Sylvain	AXESS TECH	750 chemin de Beaupré	Saint Cannat	13760	sylvain.ferrero@axesstech.fr
FOUCHER	Frédéric	Centre de Biophysique Moléculaire	rue Charles Sadron	Orléans	45000	frederic.foucher@cnrs-orleans.fr
FUSIL	stephane	Unité mixte de physique CNRS/Thales	route départementale 128	palaiseau	91767	stephane.fusil@thalesgroup.com
GADENNE	Virginie	institut matériaux microelectronique nanosciences de provence	Isen maison de technologies place georges Pompidou	Toulon	83000	virginie.gadenne@isen.fr
GALL-BORRUT	Pascale	Université Montpellier 2 - IES	Place E. Bataillon	Montpellier	34095 cedex5	pascale.gall-borrut@univ-montp2.fr
GAUTHIER	Sébastien	CEMES	29, rue Jeanne Marvig, BP 94347	Toulouse Cedex 4	31055	Sebastien.Gauthier@cemes.fr
GEORGE	Matthieu	LCVN	Place Eugene Bataillon	Montpellier Cedex 5	34095	mgeorge@univ-montp2.fr
GILBERT	Yann	Veeco Instruments	Z.I. de la Gaudrée	Dourdan cedex	91412	ygilbert@veeco.fr
GILLMANN	GILBERT	NANOANDMORE FRANCE	33 rue VITAL	PARIS	75016	sales@nanoandmore.fr
GIORGI	Nicolas	OPTOPHASE	149 Rue Bataille	LYON	69008	info@optophase.com
GOMEZ	Eva	Nanotec Electronica S.L.	Ronda de Poniente 2-1º A	Tres Cantos	E28760	sales@nanotec.es
GREVIN	BENJAMIN	UMR5819 SPrAM CEA-CNRS-UJF	CEA-GRENOBLE DRFMC/SPRAM 17 RUE DES MARTYRS	GRENOBLE	38054 CEDEX 9	benjamin.grevin@cea.fr
GRIMALDI	Antoine	LCVN	19 place Eugene Bataillon	Montpellier	34095	grimaldi@lcvn.univ-montp2.fr
GUILLEMOT	Laurent	Laboratoire des Collissions Atomiques et Moléculaires	Batiment 351, Université Paris-Sud	Orsay	91405	laurent.guillemot@u-psud.fr
GUILLERMET	Olivier	CEMES-CNRS	29 rue jeannne marvig	Toulouse	31055	oguiller@cemes.fr
HENRY	Claude	CINAM UPR 3118 CNRS	Faculté des sciences de Luminy case 913	Marseille cedex 9	13288	henry@crmcn.univ-mrs.fr
HIEBEL	FANNY	Institut Néel	25 avenue des Martyrs	GRENOBLE	38000	fanny.hiebel@grenoble.cnrs.fr
HOMRI	Sabrina	CINaM	Fac des Sciences de Luminy - Case 913	Marseille	13288	sabrina_homri@msn.com
HOUZÉ	Frédéric	Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP)	11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon	Gif-sur-Yvette	91190	houze@lgep.supelec.fr
HUANT	Serge	Institut Néel	25 avenue des Martyrs, BP 166	Grenoble cédex	38042	serge.huant@grenoble.cnrs.fr
ΙΑCOVITA	CRISTIAN	Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg	23 rue de Loess	Strasbourg	67034	iacovita@ipcms.u-strasbg.fr
JOURDAN	Guillaume	Institut Néel	25 avenue des Martyrs	Grenoble	38000	guillaume.jourdan@grenoble.cnrs.fr
KLEIN	hubert	CINAM UPR 3118	faculté des sciences de luminy	marseille cedex 9	13288	klein@crmcn.univ-mrs.fr
KOZODAEV	DIMITRY	NTMDT europe	De Pinckart, 54	NUENEN	5674 CC	info@axesstech.fr
LE GAC	Gaëlle	Institut des Nanotechnologies de Lyon	36 av Guy de Collongue	Ecully	69134	gaelle.le-gac@ec-lyon.fr

LE ROUZIC	Julian	FEMTO-ST	32 Avenue de l'observatoire	BESANCON CEDEX	25044	julian.lerouzic@femto-st.fr
LECLERE	Philippe	Chimie des Matériaux Nouveaux - Université de Mons-Hainaut	Place du Parc, 20	Mons	7000	philippe.leclere@umh.ac.be
LELIEVRE	Gérard	MRCT-CNRS	1 place Aristide Briand	MEUDON Cedex	92115	gerard.lelievre@cnrs-dir.fr
LEONI	Thomas	CINaM - CNRS	Campus de Luminy case 913	Marseille	13288	leoni@cinam.univ-mrs.fr
LEPLEUX	Emmanuel	SCIENTEC	ZA de Courtaboeuf, 17 avenue des Andes	LES ULIS	91940	laura@scientec.fr
LIMOT	Laurent	Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg	23 rue de Loess	Strasbourg	67034	limot@ipcms.u-strasbg.fr
LOPES	Manuel	ICD/LNIO	12 rue Marie Curie	Troyes	10000	manuel.lopes@utt.fr
MAKOUDI	Younes	FEMTO-ST	4 Place Tharradin	Montbéliard	25211	younes.makoudi@femto-st.fr
MALLET	Pierre	Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier	25 avenue des Martyrs	Grenoble	38042	pierre.mallet@grenoble.cnrs.fr
MARCHI	Florence	Institut Néel, département Nano, equipe champ proche	25 avenue des Martyrs, BP 166	Grenoble, cedex 9	38042	florence.marchi@grenoble.cnrs.fr
MARIE	Camille	Nanostructures et Semi- conducteurs organiques	CEA Saclay	Gif sur Yvette	91190	camille.marie@cea.fr
MARIOLLE	Denis	CEA-LETI-MINATEC (DPTS/SCPIO/LCPO)	17, rue des Martyrs	GRENOBLE	38054	denis.mariolle@cea.fr
MARLIERE	Christian	Geosciences Montpellier -Université Montpellier 2 - CNRS UMR 5243	C.C. 60 - Place Eugene Bataillon	Montpellier cedex 05	34095	marliere@univ-montp2.fr
MARSAULT	Maxence	CINAM	Campus de Luminy case 913	marseille	13288	marsault@crmcn.univ-mrs.fr
MARTROU	David	CEMES/GNS UPR8011	29 rue Jeanne Marvig, BP94347	TOULOUSE	31055 cedex 4	dmartrou@cemes.fr
MÉLIN	Thierry	IEMN-CNRS UMR8520	Avenue Poincaré BP60069	Villeneuve d'Ascq	59652	thierry.melin@isen.iemn.univ-lille1.fr
MELINTE	Sorin	Lab. DICE	Place du Levant 3	Louvain-la-Neuve	1348	sorin.melinte@uclouvain.be
MILHIET	Pierre-Emmanuel	Centre de Biochimie Structurale, UMR5048 CNRS	29, rue de Navacelles	Montpellier	34090	pem@cbs.cnrs.fr
MORIN	Roger	CINAM UPR 3118 CNRS	Faculté des sciences de Luminy case 913	Marseille cedex 9	13288	morin@crmcn.univ-mrs.fr
NATIVEL	Eric	Institut d'Electronique du Sud - UMR 5214	CC 83 bat 21 place Eugéne Bataillon	Montpellier	34095	eric.nativel@univ-montp2.fr
NICOLESSI	Gaston	NANOTIMES	Incubateur Midi-Pyrénées, 29 rue Jeanne Marvig	Toulouse	31400	gaston.nicolessi@nanotimes.fr
ODORICO	Michael	DSV/iBEB/SBTN:LIRM	CEA Marcoule BP 17171	Bagnols sur Cèze	30207	michael.odorico@cea.fr
PAILHAREY	daniel	AXESS TECH	750 chemin de Beaupré	Saint Cannat	13760	daniel.pailharey@axesstech.fr
PAILLERET	Alain	CNRS-UPR 15 Laboratoire Interfaces et systèmes électrochimiques (LISE)	Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, (boîte courrier 133)	PARIS	75252	paillere@ccr.jussieu.fr
PALACIOS-LIDÓN	Elisa	CiNAM	Campus de Luminy	Marseille	13288	palacios@crmcn.univ-mrs.fr
PALLARES	Gaël	CEA Saclay - DSM/DRECAM/SPCSI/Fractur Group	Bat 462 - CEA Saclay	Gif sur Yvette	91191	gael.pallares@cea.fr

PAOLINO	pierdomenico	laboratoire de physique de l'ENS- Lyon	46, allée d'Italie	lyon	69364	pierdomenico.paolino@ens-lyon.fr
PARIS	Emmanuel	VEECO INSTRUMENTS	Z.I. de la Gaudrée - 11 rue Marie Poussepin - B.P.60043	Dourdan	91412	emparis@veeco.fr
PATRONE	Lionel	IM2NP CNRS UMR 6242 (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence)	ISEN-Toulon, Maison des Technologies, Place Georges Pompidou	Toulon	F-83000	lionel.patrone@isen.fr
PAWLAK	Rémy	IM2NP	Université Paul Cézanne, Avenue Escadrille Niemen Aile 1 niveau 5, service 151	Marseille cedex 20	13397	remy.pawlak@l2mp.fr
PHAM VAN	Laurent	CEA/DSM/IRAMIS/SPCSI	CEA-Saclay bat 462	Gif sur Yvette	91191	phamvan@drecam.cea.fr
PIBLE	Olivier	CEA/DSV/iBEB/SBTN/LIRM	CEA/Valrho Batiment 170 BP17171	Bagnols sur Ceze	30207	olivier.pible@cea.fr
PIEDNOIR	agnès	LPMCN	Campus de la doua, bat. L. Brillouin, 43 av. A. Einstein	Villeurbanne	69622	piednoir@lpmcn.univ-lyon1.fr
PINILLA	Elena	Nanotec Electronica S.L.	Ronda de Poniente 2-1º A	Tres Cantos	E28760	elena.pinilla@nanotec.es
PORTE	Louis	IM2NP	Faculté des Sciences et Techniques Avenue Normandie Niemen Service 151	Marseille Cedex 20	13397	louis.porte@l2mp.fr
QUAGLIO	Thomas	Institut Néel, CNRS/UJF	25 avenue des Martyrs BP 166	Grenoble	38042	thomas.quaglio@grenoble.cnrs.fr
RADOSAVKIC	Denis	SCHAEFER TECHNIQUES	1, rue du ruisseau Blanc	Nozay	91620	c.baron@schaefer-tech.com
RAMONDA	Michel	Laboratoire de Microscopie en Champ Proche	cc 082, Université de Montpellier II, place E. Bataillon	MONTPELLIER cedex 5	34095	michel.ramonda@univ-montp2.fr
RANGUIS	Alain	CINaM - CNRS	Campus de Luminy - Case 913 -cedex 9	Marseille	13288	ranguis@cinam.univ-mrs.fr
RESSIER	laurence	Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (LPCNO)	INSA, département de Physique, 135 avenue de rangueil	Toulouse	31077	ressier@insa-toulouse.fr
ROCHE	jean robert	MRCT	1 place Aristide Briand	meudon	92190	jean-robert.roche@cnrs-dir.fr
RODRIGUEZ	Raúl	Institut des NanoSciences de Paris (INSP)	140, rue de Lourmel - 75015 PARIS	Paris	75015	Raul.Rodriguez@insp.jussieu.fr
ROMANN	Julien	IM2NP UMR-CNRS 6242	IM2NP - Université du Sud Toulon Var, BP20132	La Garde Cedex	83957	romann@univ-tln.fr
SAEZ	JEAN PIERRE	FONDIS ELECTRONIC	4 rue Galilée	GUYANCOURT	78285	jp.saez@fondiselectronic.com
SAMAIN	Louise	Laboratoire de Physique des Matériaux Electroniques	61 Rue de Bruxelles	Namur	5000	louise.samain@fundp.ac.be
SCHMIDT	UTE	WITEC	4 ALLEE DES GARAYS-AI DES GLAISES	PALAISEAU	91120	jan.toporski@witec.de
SEANTIER	Bastien	Centre de Biochimie Structurale	29 rue de Navacelles	Montpellier	34090	bastien.seantier@cbs.cnrs.fr
SERRE	ingrid	Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (UMR CNRS 8517)	Université des Sciences et Techniques de Lille, Bâtiment C6	Villeneuve d'Ascq	59655	ingrid.serre@univ-lille1.fr
SIRIA	Alessandro	Institut Néel CNRS/UJF	25 av des martyrs, BP166	Grenoble cedex 9	38042	alessandro.siria@grenoble.cnrs.fr
SOARES	ISABELLE	LOT-ORIEL	4 allée des garays-Z.I des garays	PALAISEAU	91120	soares@lot-oriel.fr
STOIAN	Razvan	APE Research	AREA Science Park , Basovizza ss 14Km 163,5	Trieste	I-34012	razvan.stoian@aperesearch.com
STOMP	Romain	Nanonis GmbH	Technoparkstrasse 10	Zurich	8005	stomp@nanonis.com
TCHERBAK	NICOLAS	LOT-ORIEL	4 allée des garays-Z.I des glaises	PALAISEAU	91120	tcherbak@lot-oriel.fr

TOURAIN	Christophe	Laboratoire de Neuro-Physique Cellulaire	45 rue des Saints-Pères	Paris	75006	christophe.tourain@univ-paris5.fr
TRANVOUEZ	edern	Laboratoire de PhotoPhysique Moleculaire	Bat 210 - Université Paris Sud	Orsay Cedex	91405	edern.tranvouez@u-psud.fr
VALMALETTE	Jean-Christophe	IM2NP UMR-CNRS 6242	IM2NP - Université du Sud Toulon Var, BP 20132	La garde Cedex	83957	valmalette@univ-tln.fr
VERNHOUT	Peter Paul	Phoenix Nano Technologies / AIST- NT	Seradellaweg 10	Apeldoorn	NL-7325 WH	vernhout@nanophoenix.com
VIDAKOVIC	Petar	CINAM UPR 3118 CNRS	Faculté des sciences de Luminy case 913	Marseille cedex 9	13288	vidakovic@crmcn.univ-mrs.fr
VIGUIER	Claude	Omicron Nanotechnology EURL	Le Plan d'Aigues - RN 7	Saint-Cannat	13700	omicron.nanotechnology@wanadoo.fr
VONAU	François	Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique	4, rue des frères Lumière	Mulhouse	68093	francois.vonau@uha.fr
ZENG	Xinhua	Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique,Université de technologie de Troyes	12, rue Marie Curie - BP 2060, 10010 Troyes cedex, France	Troyes	10000	xinhua.zeng@utt.fr