



**HAL**  
open science

# Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules

Charlotte Bernard

## ► To cite this version:

Charlotte Bernard. Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules. Physique [physics]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT: . tel-00250046

**HAL Id: tel-00250046**

**<https://theses.hal.science/tel-00250046>**

Submitted on 8 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE**  
présentée à  
**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**  
**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES**  
**ET DE L'INGÉNIEUR**

**par Charlotte BERNARD**

**POUR OBTENIR LE GRADE DE**  
**DOCTEUR**  
**SPÉCIALITÉ : Lasers, Matières, Nanosciences**

---

**Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone**  
**en tant que nanosondes**  
**et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules**

---

Soutenue le 30 Octobre 2007

Après avis de :

<b>Mme F. ARGOUL</b>	Directeur de Recherche CNRS, Lyon	Rapporteur
<b>M. T. ONDARÇUHU</b>	Chargé de Recherche CNRS, Toulouse	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M. E. DUGUET</b>	Professeur, Université Bordeaux I	Président
<b>Mme A. CHABLI</b>	Ingénieur CEA	Examineur
<b>M. J.P. AIMÉ</b>	Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux I	Directeur de thèse
<b>Mme S. MARSAUDON</b>	Maître de conférences, Université Bordeaux I	Directeur de thèse



*A mon grand père*



# Avant propos

Les travaux présentés ici concluent trois années de « nano-recherches » effectuées au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, unité mixte de recherche du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université de Bordeaux I. Je tiens à remercier sincèrement tous ceux qui, de près ou de loin, se sont intéressés à cette thèse et m'ont apporté leur soutien.

Je remercie les directeurs successifs du CPMOH, MM. Fabrice Vallée, Jean-Marie Turlet et Eric Freysz, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire durant ces trois ans.

Je remercie Mme Françoise Argoul et M. Thierry Ondarçuhu d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Mme Amal Chabli et M. Étienne Duguet d'avoir pris part au jury de soutenance.

Je tiens à remercier toute l'équipe « Nanophysique sur matériaux mous et nano-systèmes » pour son accueil, sa convivialité et la sympathie que chacun d'entre eux m'a témoignée.

Mes remerciements iront tout d'abord à Jean-Pierre Aimé, qui a dirigé cette thèse. Merci à toi de m'avoir fait confiance et de m'avoir immergée dans le monde des nanosciences. Les discussions avec toi, qu'elles aient été autour d'une table de travail ou d'une table de restaurant (et oui, toujours ces fameux « deux aspects »), ont toujours été très enrichissantes. J'espère que les jolies pointes que j'ai pu réaliser continueront à contribuer à la décoration de ton bureau, et que notre collaboration durera longtemps.

Merci beaucoup à Sophie, pour ta disponibilité, ta joie de vivre. Cela fut un plaisir de découvrir l'AFM avec toi et de partager le fruit de notre imagination lors de l'observation des pointes pendant les séances MEB. Un grand merci également pour ta relecture attentive et toutes tes remarques constructives.

Merci à Cédric d'avoir partagé ton bureau avec moi durant ces trois ans. J'ai enfin trouvé quelqu'un de plus organisé que moi. Bonne chance pour la suite de ta carrière et de ta vie familiale!

Merci à Rodolphe pour toutes tes remarques judicieuses, tes conseils informatiques et tes modélisations qui nous ont bien aidés. Merci à Gérard pour les manip faites ensemble sur les MEMS. Merci à Jean pour tous vos conseils. Merci à Abdel pour avoir toujours su animer les débats. Merci à Touria pour ta gentillesse quotidienne. Merci également à Pascal et à Dirk pour l'année que j'ai passée en votre compagnie, et à vos éclaircissements sur les manip et sur les nanotubes. Enfin, merci à Julien pour les derniers mois passés à travailler ensemble. Je te passe le flambeau, à toi maintenant de voyager dans le monde passionnant des nanotubes!

Je tiens également à remercier toutes les personnes de l'ACI Nanocapteur de force avec lesquelles j'ai travaillé et aussi les personnes ne faisant pas partie de ce projet mais dont la collaboration a été tout aussi fructueuse et qui m'ont permis de voyager dans toute la France et même au-delà.

Tout d'abord, un grand merci à Anne-Marie Bonnot, de l'institut Néel, pour avoir réalisé tous ces jolis nanotubes et m'avoir expliqué tout ton dispositif. Merci aussi aux membres du CEA-LETI, François Bertin, Nicolas Chevalier et un remerciement tout particulier à Denis Mariolle. Ce fut un réel plaisir de te rencontrer, tant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Merci notamment pour les randonnées et pour tes magnifiques photos. J'espère que notre amitié continuera au-delà de la fin de cette thèse.

Je remercie également Lionel Buchailot, Anne-Sophie Rollier et Marc Faucher de l'IEMN, ainsi que Philippe Minard et Michel Desmadril de l'IBBMC pour toutes les discussions très instructives.

Merci aussi à Cattien Nguyen du laboratoire AMES Research de la NASA pour m'avoir permis de travailler sur d'autres nanotubes.

Un grand merci à Raphaël Lévy de l'Université de Liverpool. Ce fut un plaisir de travailler avec toi. Merci à toi d'avoir enrichi mes connaissances sur les peptides et de m'avoir si gentiment accueillie chez toi. Merci également à Violaine et à vos deux charmantes filles, Garance et Laura. Ces dix jours passés avec vous resteront un très bon souvenir pour moi.

Je voudrais également adresser mes remerciements à Elisabeth Sellier, du CREMEM, qui a réalisé une grande partie des belles images MEB contenues dans ce rapport, malgré les quelques problèmes (magnétiques!) que cela a pu poser par moments.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel technique et administratif du CPMOH pour sa disponibilité et sa gentillesse. Un petit clin d'oeil à l'agent 007 du quatrième étage pour avoir fait profiter tout le monde de son « Bonjour champion » matinal.

Merci aux amis de Bordeaux, Tours, Paris, Lannion et d'ailleurs qui m'ont permis de m'oxygéner l'esprit.

Merci à toute ma famille, qui s'est d'ailleurs agrandie cette année avec l'arrivée du petit Clément. Un merci tout particulier à mes parents, pour votre soutien et pour tous les bons moments passés ensemble, essentiels à mon équilibre. Merci d'avoir toujours cru en moi. Maman, merci également pour ta relecture studieuse et pour tes petites remarques.

Enfin, un grand merci à Olivier, sans qui ces trois années auraient été beaucoup plus difficiles. Merci à toi de m'avoir toujours soutenue et encouragée, quels que soient les moments, et d'avoir sacrifié un an pour que nous puissions passer ces trois années ensemble.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Les nanotubes de carbone</b>	<b>15</b>
2.1	Les formes traditionnelles du carbone . . . . .	15
2.1.1	Le graphite . . . . .	15
2.1.2	Le diamant . . . . .	15
2.1.3	Les carbones « mal organisés » . . . . .	16
2.2	Les nouvelles formes du carbone . . . . .	17
2.2.1	Fullerènes et dérivés . . . . .	17
2.2.2	Nanotubes multifeuillets (ou multiparois) . . . . .	17
2.2.3	Nanotubes monofeuillets (ou monoparois) . . . . .	18
2.3	Synthèse de nanotubes . . . . .	22
2.3.1	Méthode de l'arc électrique . . . . .	22
2.3.2	Méthode d'ablation laser . . . . .	23
2.3.3	Méthode de dépôt chimique en phase vapeur . . . . .	23
2.3.4	Décomposition catalytique : HiPCO . . . . .	24
2.4	Propriétés physiques des nanotubes de carbone . . . . .	24
2.4.1	Propriétés mécaniques . . . . .	24
2.4.2	Propriétés thermiques . . . . .	25
2.4.3	Propriétés électroniques . . . . .	26
2.5	Exploitation des propriétés des nanotubes de carbone . . . . .	26
2.5.1	Connexion de nanotubes monoparois au sein d'une corde . . . . .	26
2.5.2	Modification de la géométrie des nanotubes . . . . .	27
2.6	Défauts des nanotubes de carbone . . . . .	31
2.6.1	Défauts structurels . . . . .	31
2.6.2	Limitations mécaniques . . . . .	33
2.7	Applications des nanotubes de carbone . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Le microscope à force atomique</b>	<b>39</b>
3.1	Principe de fonctionnement . . . . .	39
3.1.1	Principe général . . . . .	39
3.1.2	La pointe . . . . .	40
3.1.3	Forces entre une nanopointe et une surface . . . . .	42
3.1.3.1	Forces électrostatiques . . . . .	43
3.1.3.2	Forces de Van der Waals . . . . .	43
3.1.3.3	Forces répulsives . . . . .	44
3.2	Modes de fonctionnement . . . . .	44
3.2.1	Mode AM-AFM (Modulation d'Amplitude) . . . . .	46
3.2.2	Mode FM-AFM (Modulation de Fréquence) . . . . .	48
3.2.2.1	Électronique OMICRON . . . . .	51

3.2.2.2	Électronique NANOSURF . . . . .	52
3.3	Les nanotubes de carbone en tant que nanosondes AFM . . . . .	52
3.4	Modélisation du comportement mécanique . . . . .	55
3.4.1	Description du modèle . . . . .	55
3.4.2	Application du modèle au nanotube de carbone . . . . .	57
3.4.3	Interprétation des courbes . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Résultats obtenus sur les nanotubes</b> . . . . .	<b>67</b>
4.1	Méthode de fabrication des pointes greffées . . . . .	67
4.1.1	Soudure des MWNT . . . . .	68
4.1.2	Croissance directe par HFCVD des SWNT . . . . .	73
4.1.3	Contrôle des propriétés . . . . .	76
4.2	Résultats expérimentaux . . . . .	77
4.2.1	Réponse mécanique des SWNT et des MWNT . . . . .	78
4.2.2	Compétition entre élasticité et adhésion . . . . .	80
4.2.3	Sensibilité aux différentes surfaces . . . . .	87
4.3	Nanotubes originaux . . . . .	89
4.3.1	Nanotube multiparois hélicoïdal . . . . .	89
4.3.2	Nanotube monoparoi replié en forme de boucle . . . . .	89
4.4	Imager avec des nanotubes de carbone . . . . .	94
4.4.1	Avec un MWNT . . . . .	94
4.4.2	Avec un SWNT . . . . .	94
4.5	Contrôle des propriétés des CNT en bout de pointe . . . . .	96
4.5.1	Raccourcissement par FIB . . . . .	97
4.5.2	Croissance de CNT sur des champs de pointe en silicium . . . . .	97
4.5.2.1	Amélioration du rendement de croissance par HFCVD . . . . .	98
4.5.2.2	Réponse mécanique de ces pointes greffées . . . . .	99
<b>5</b>	<b>Autres pointes avec un fort rapport d'aspect</b> . . . . .	<b>107</b>
5.1	Les nano-aiguilles en silice . . . . .	107
5.2	Croissance de surpointes . . . . .	114
5.2.1	Surpointes en tungstène . . . . .	114
5.2.2	Surpointes multiples . . . . .	114
5.2.3	Pointes avec « languette » de tungstène . . . . .	114
5.3	Comparaison des réponses mécaniques des différentes pointes . . . . .	117
<b>6</b>	<b>La fonctionnalisation des pointes</b> . . . . .	<b>121</b>
6.1	Nanoparticules fonctionnalisées avec des oligopeptides . . . . .	122
6.1.1	Nanoparticules et peptides . . . . .	122
6.1.2	Protocole expérimental de fonctionnalisation des nanoparticules . . . . .	124
6.1.3	Optimisation des proportions de peptides . . . . .	125
6.2	Tests de reconnaissance spécifique sur une surface de graphite . . . . .	125
6.3	Protocole et modélisation du trempage des pointes AFM . . . . .	125
6.4	Notions d'hydrodynamique : l'effet « tache de café » . . . . .	130
6.5	Les différents types de pointes trempées . . . . .	132
6.5.1	Les nanotubes de carbone mono et multiparois . . . . .	132
6.5.2	Les pointes dites « carbonées » . . . . .	132
6.5.3	Les pointes usinées par FIB (Focused Ion Beam) . . . . .	133
6.6	Résultats expérimentaux . . . . .	133
6.6.1	Arrangement des nanoparticules . . . . .	137
6.6.2	Trempage des pointes coniques « carbonées » . . . . .	139
6.6.2.1	Dans une solution avec le peptide reconnaissant la silice . . . . .	139

6.6.2.2	Dans une solution avec le peptide reconnaissant les CNT . . . . .	141
6.6.3	Trempage des nanotubes de carbone . . . . .	143
6.6.4	Trempage des pointes en silice . . . . .	144
6.6.5	Trempage des pointes en tungstène . . . . .	145
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>153</b>
<b>A</b>	<b>La microscopie électronique à balayage</b>	<b>157</b>
A.1	Historique . . . . .	157
A.2	Principe général . . . . .	157
A.3	Interactions électrons-matière . . . . .	159
A.3.1	Électrons secondaires . . . . .	159
A.3.2	Électrons rétro-diffusés . . . . .	160
A.4	Instrumentation . . . . .	160
A.4.1	Le canon à électrons . . . . .	161
A.4.2	Brillance . . . . .	163
A.4.3	La colonne électronique . . . . .	163
A.4.4	L'optique de focalisation . . . . .	163
A.4.5	Le balayage . . . . .	164
A.4.6	La mise au point . . . . .	164
A.4.7	Parties annexes . . . . .	164
A.5	Formation des images . . . . .	164
A.5.1	Images en électrons secondaires (SEI) . . . . .	165
A.5.2	Images en électrons rétro-diffusés (BEI) . . . . .	166
A.5.2.1	Suppression de la polarisation . . . . .	166
A.5.2.2	Utilisation d'un détecteur spécifique . . . . .	166
A.6	Spécificités du MEB . . . . .	166
<b>B</b>	<b>Le FIB (Focused Ion Beam)</b>	<b>169</b>
B.1	Instrumentation . . . . .	169
B.2	Utilisations du FIB . . . . .	171
B.2.1	Usinage . . . . .	171
B.2.2	Imagerie . . . . .	171
B.2.3	Dépôts in situ . . . . .	171
B.2.4	Limitations . . . . .	171
B.3	Applications du FIB . . . . .	172
B.3.1	Préparation d'échantillons TEM . . . . .	172
B.3.2	Réparation et modification de circuits intégrés . . . . .	172
B.3.3	Applications du FIB en AFM . . . . .	174
B.4	Le FIB comme outil de manipulation d'objet . . . . .	175
<b>C</b>	<b>Rappel sur les acides aminés et les protéines</b>	<b>177</b>
C.1	Structure générale . . . . .	177
C.2	Isomérie . . . . .	178
C.3	Liste des principaux acides aminés . . . . .	178
C.4	Propriétés générales . . . . .	181
C.4.1	Solubilité . . . . .	181
C.4.2	Propriétés ioniques . . . . .	181
C.4.3	Absorption de la lumière . . . . .	181
<b>D</b>	<b>Calcul du gradient de force induit par un nanoménisque oscillant</b>	<b>183</b>



# Chapitre 1

## Introduction

Un monde nouveau est en train de naître, un monde qui nous promet des produits plus petits, plus légers, moins onéreux, un monde qui nous propose des ordinateurs plus performants, des moyens de communication plus rapides, des traitements médicaux plus efficaces, un environnement plus propre, un cadre de vie plus agréable. Ce monde, c'est le nanomonde, c'est-à-dire le monde des nanosciences et des nanotechnologies. Ce monde fascinant vise à élaborer de nouveaux matériaux et des composants toujours plus petits, à construire « atome par atome » de nouvelles molécules puis à les assembler pour réaliser de nouvelles fonctions, et à exploiter des phénomènes nouveaux qui n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Cette émergence des nanotechnologies et des nanosciences nécessite le développement de nouvelles techniques d'observation capables de s'adapter à cette miniaturisation des objets, afin d'étudier les propriétés physiques à l'échelle nanométrique. La mesure et la compréhension des propriétés mécaniques d'objets nanométriques peuvent en effet apporter des informations très utiles concernant leur structure, leurs applications pratiques et aussi, dans le cas de nanostructures biologiques, d'approfondir notre connaissance du fonctionnement du monde du vivant.

Cependant, à l'heure actuelle, les microscopies de champ proche possèdent une difficulté intrinsèque difficilement contournable. Cette difficulté est due à la méconnaissance fine de la pointe tant dans sa forme que dans sa taille effective, voire dans son évolution (instabilité avec sauts d'atomes, collage de molécules...). Une des stratégies employée pour résoudre ce problème est d'exploiter un nanotube de carbone fixé à l'extrémité d'une pointe de microscopie à force atomique. Comme nanosonde, le nanotube de carbone présente plusieurs avantages : un rapport d'aspect élevé entre sa longueur de contour et son diamètre, une robustesse mécanique et une faible réactivité chimique. En outre, se développent une chimie et une biochimie spécifiques, orientées vers les nanotubes de carbone, qui en font, par le biais d'une fonctionnalisation spécifique, des pointes bien adaptées pour l'étude des systèmes biologiques.

Découverts en 1991, les nanotubes de carbone sont le fer de lance des nanotechnologies. Un nanotube est un feuillet de graphite formé d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal (figure 1.1), comme un nid d'abeilles, et enroulé sur lui-même comme un cigare. Son diamètre est de l'ordre du nanomètre, sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres. À chacune de ses deux extrémités se trouve une demi-molécule de fullerène. Cette molécule est constituée de 60 atomes de carbone, son diamètre est d'environ un nanomètre et elle est formée d'hexagones et de pentagones qui lui donnent une forme presque sphérique, semblable à un ballon de football.

100 000 fois plus fin qu'un cheveu, un nanotube de carbone est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier. Ses avantages ne s'arrêtent pas là : il est aussi flexible (figure 1.2) et conducteur, possède d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électroniques. Ses propriétés mécaniques, telles que résistance et flexibilité, en font un matériau de choix dans le domaine sportif. On en trouve déjà dans les raquettes de tennis, les clubs de golf, les cadres de vélo ou les carrosseries de Formule 1. Il représente ainsi la « fibre de carbone ultime », qui lui

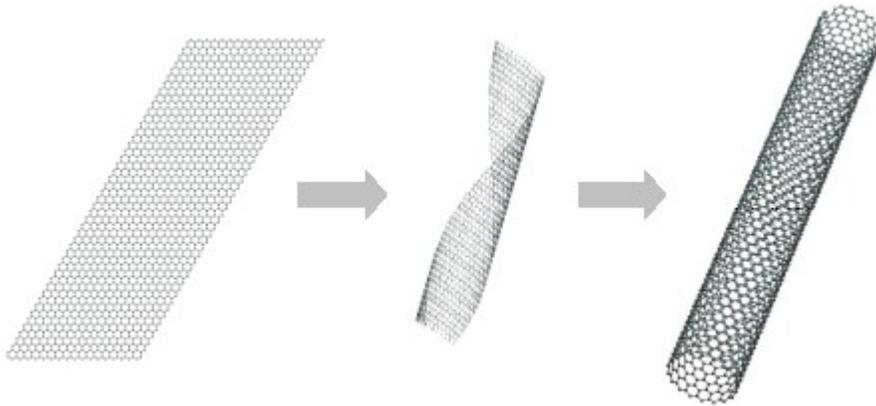


FIG. 1.1 – Structure d'un nanotube de carbone

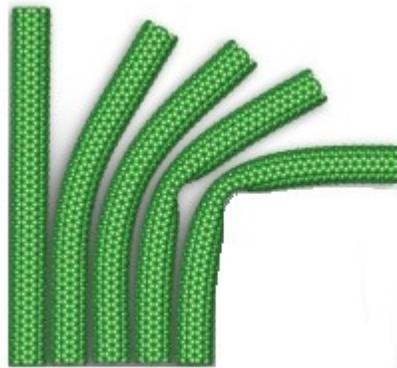


FIG. 1.2 – Schéma montrant la grande flexibilité des nanotubes de carbone

permet de conserver tous les avantages sans en avoir les inconvénients. En effet, alors que la fibre de carbone est fragile, le nanotube de carbone, constitué d'une seule molécule, jouit d'une cohésion atomique parfaite. Et alors que la fibre de carbone se casse dès qu'on la courbe, le nanotube peut s'enrouler et même se tisser !

Même lorsqu'il est en mélange, il est encore possible de profiter de tous ses avantages : ajouter 3 % de nanotubes à un caoutchouc synthétique multiplie par 10 sa rigidité. Les nanotubes sont également utilisés en poudre. Comme la surface de contact avec l'air est très grande (plusieurs centaines de mètres carrés par gramme), il est envisagé de l'utiliser pour le stockage de gaz (batteries de voitures à hydrogène), la catalyse chimique ou le filtrage de polluants. Les nanotubes ont également des applications en électronique. Selon l'angle d'enroulement du feuillet de graphite, ils peuvent se comporter soit en conducteurs d'électricité, soit en semi-conducteurs. Un câblage de nanotubes supporte ainsi des densités de courant 1000 fois supérieures à celles du cuivre.

Dans les années à venir, des écrans de nanotubes remplaceront peut-être nos téléviseurs LCD et plasma. Un écran plat de télévision a en effet été réalisé en faisant croître un nanotube en

face de chaque pixel de l'écran. Le nanotube conduit alors les électrons directement au bon endroit. La production industrielle de ces écrans est d'ores et déjà lancée avec la formation d'un consortium entre Applied Nanotech et Canon pour le développement d'écrans à émission de champ de nanotubes. Bref, le nanotube de carbone n'a pas fini de nous étonner !

D'un autre côté, le développement rapide de la microélectronique et de l'informatique a engendré ces dernières décennies un véritable appel d'air entraînant des progrès immédiats dans les technologies et les outils nécessaires à une miniaturisation de plus en plus poussée des composants, circuits et systèmes. L'existence du microscope à force atomique (AFM) est une retombée de cette avancée technologique. Il est en effet devenu possible de concevoir, avec une grande précision, des objets ayant des dimensions caractéristiques avoisinant le nanomètre. C'est le cas de la pointe AFM, suffisamment petite pour être en interaction avec un nombre limité d'atomes lorsqu'elle est approchée d'une surface, d'où le nom de microscope à force atomique. Ce microscope permet de détecter des forces d'interaction extrêmement faibles (de l'ordre du nanonewton et même moins), il est donc tout à fait adapté pour l'étude du comportement mécanique des nanotubes de carbone.

C'est dans ce contexte d'utilisation d'un nanotube de carbone comme nanosonde que s'inscrit le travail réalisé durant cette thèse. Les propriétés du nanotube de carbone en font a priori une nanosonde de choix. Cependant la situation est plus complexe car la réponse mécanique du tube dépend de sa fixation sur la pointe, de son orientation, et du type de contact sur la surface : glissement libre, adhésion ou ancrage. L'un des objectifs de ce travail de thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension et maîtrise de ces différents paramètres. Un autre aspect de ces travaux de recherche est de parvenir à contrôler avec succès le mouillage d'un nanotube de carbone avec un AFM oscillant pour sa fonctionnalisation par des nanoparticules encapsulées de peptides.

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres. Le premier chapitre s'intéressera plus particulièrement à l'un des fers de lance des nanosciences, à savoir les nanotubes de carbone. Nous étudierons leur structure, leur synthèse, leurs différentes propriétés ainsi que quelques-unes de leurs applications. Suivra ensuite un chapitre décrivant le principe du microscope à force atomique, en analysant ses différents modes de fonctionnement. Dans le troisième chapitre, nous entrerons plus précisément dans ce travail de thèse en analysant le comportement mécanique des nanotubes de carbone par une étude réalisée en microscopie à force atomique. Nous verrons les avantages que présentent ces nanotubes en microscopie de champ proche, les techniques mises en oeuvre pour les fixer en bout de pointe ainsi que les grandes caractéristiques de leur comportement dynamique. Nous montrerons, dans un quatrième temps, que d'autres pointes peuvent également être utilisées en microscopie de champ proche, avec des avantages comparables à ceux apportés par les nanotubes de carbone. Nous présenterons ensuite un chapitre consacré à la fonctionnalisation des pointes AFM dans le cadre de l'étude d'échantillons biologiques. Après des rappels sur la fonctionnalisation des nanoparticules, nous expliquerons le dispositif mis en oeuvre pour cette fonctionnalisation et commenterons les résultats obtenus sur différents types de pointes. Enfin, la conclusion nous permettra de résumer l'ensemble de ces travaux et d'envisager plusieurs perspectives pour la suite de ces projets.

Les lecteurs désireux d'en apprendre davantage sur certains aspects de ce travail trouveront en annexes le principe du microscope électronique à balayage (MEB), celui du faisceau d'ions focalisés (FIB), des rappels sur les acides aminés et les protéines, ainsi que le calcul du gradient de force induit par un nanoménisque oscillant.



## Chapitre 2

# Les nanotubes de carbone

Élément fondamental de la vie, le carbone est un atome capable de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes différents, ce qui lui permet d'offrir des possibilités de synthèse multiples. Cette versatilité est due à sa structure électronique particulière  $[1s^2_2s^2_2p^2]$ . Ses orbitales atomiques sont capables de s'hybrider avec d'autres atomes de carbone ou des hétéroatomes, pour former des orbitales moléculaires de type  $sp^1$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ , ce qui confère au carbone un caractère bi-, tri- ou tétravalent. Il est donc possible de rencontrer des structures carbonées monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. La seule forme thermodynamiquement stable du carbone est le graphite hexagonal. Les autres formes allotropiques du carbone sont métastables dans les conditions normales de température et de pression.

Les formes traditionnelles du carbone sont le graphite, le diamant, les carbones mal organisés. De nouvelles formes du carbone ont été récemment découvertes, tels que les fullerènes, les nanotubes multifeuillets, les nanotubes monofeuillets [1].

### 2.1 Les formes traditionnelles du carbone

#### 2.1.1 Le graphite

Le graphite présente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet, ou plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation  $sp^2$ , formant un réseau hexagonal de paramètre de maille 0,243 nm, la longueur de la liaison C-C étant de 0,142 nm. Il existe deux façons d'empiler les plans de graphène sur eux-mêmes, résultant en deux formes cristallines différentes de graphite.

La forme cristalline stable est le graphite hexagonal [2]. Les plans de graphène sont empilés, comme sur la figure 2.1. La distance inter-feuillets est de 0,335 nm.

L'autre forme cristalline possible est le graphite rhomboédrique, phase métastable du graphite hexagonal. Les plans de graphène sont ici aussi empilés, mais chaque plan est décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent. La distance inter-feuillets est également de 0,335 nm.

Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite courant, celui des mines de crayon, est un polycristal, constitué de cristallites de graphite hexagonal orientés aléatoirement.

#### 2.1.2 Le diamant

Le diamant est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Dans le diamant, les atomes de carbone sont en état d'hybridation  $sp^3$ , et donc tétravalents. Il existe plusieurs structures cristallines du diamant [3], comme le diamant hexagonal ou la lonsdaléite, mais la structure

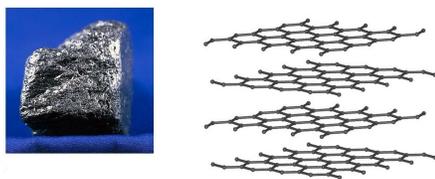


FIG. 2.1 – Structure du graphite hexagonal

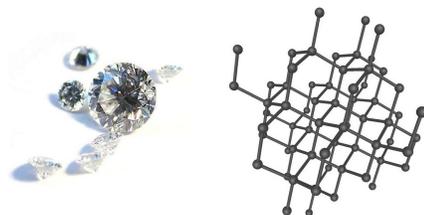


FIG. 2.2 – Structure du diamant

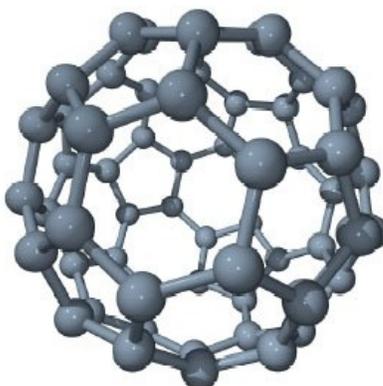
la plus courante est de loin le diamant cubique (figure 2.2). La maille de cette structure est de type cubique faces centrées, avec un paramètre de maille de 0,356 nm, et une distance interatomique de 0,154 nm.

### 2.1.3 Les carbones « mal organisés »

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone mal organisées peuvent exister. C'est notamment le cas du carbone amorphe. Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone présentant des états d'hybridation  $sp^2$  et  $sp^3$ . A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il est présent dans les particules des couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Et encore, le carbone amorphe n'est présent que dans les poussières d'étoiles carbonées, qui sont des étoiles particulières à la composition chimique anormale, où le carbone est en quantité supérieure à l'oxygène. Plus proche de nous, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement, apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. De plus, son caractère hydrophobe lui permet d'être utilisé en tant que couche de protection.

Le graphite peut également se rencontrer sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, en perdant l'ordre orientationnel et en augmentant la distance inter-feuillets. Pour le différencier des graphites hexagonal et rhomboédrique, on parle de graphite turbostratique.

Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine, est une autre forme de carbone mal organisé. Il est constitué de nanoparticules sphériques carbonées. Ces particules sont constituées de cristallites, de deux à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liés entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et formant une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire.

FIG. 2.3 – Fullerène  $C_{60}$ 

## 2.2 Les nouvelles formes du carbone

### 2.2.1 Fullerènes et dérivés

L'élément principal du graphite, et également point de départ pour la construction de nouvelles nanostructures carbonées, est le plan de graphène, que l'on peut se représenter comme une feuille plane pavée d'hexagones. Il est possible de briser virtuellement la planéité de la feuille de graphène en insérant des défauts dans la structure, de type pentagone ou heptagone [4]. L'ajout d'un pentagone dans un plan d'hexagones crée une courbure positive. L'ajout d'un heptagone créera, dans le même plan, une courbure négative. La courbure créée par chaque type de défaut s'annule, et une feuille de graphène dans laquelle on aurait inséré un pentagone et un heptagone resterait globalement plane.

En 1985, Curl, Kroto et Smalley ont réussi à isoler une forme majoritaire constituée de 60 atomes de carbone. Cette molécule, refermée sur elle-même comme une cage, a la forme d'un icosaèdre tronqué dont tous les sommets sont occupés par des atomes de carbone. Sa structure est alors constituée de 12 pentagones et de 20 hexagones (figure 2.3).

Cette nouvelle molécule de 60 atomes de carbone, ou  $C_{60}$ , a été appelée buckminsterfullerène, par analogie avec les dômes géodésiques de l'architecte R. Buckminster Fuller. Depuis, le nom a évolué, et nous nous référons maintenant à cette molécule en tant que fullerène, ou plus simplement  $C_{60}$ .

Le fullerène  $C_{60}$  est le représentant le plus connu de la famille des fullerènes, molécules « cages » de plus de 60 atomes de carbone [5]. Les fullerènes doivent obéir à de fortes conditions de stabilité chimique; toutes les structures géométriquement possibles n'existent donc pas. Les fullerènes les plus connus sont les  $C_{60}$  et  $C_{70}$ , mais il existe également les  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ...

Depuis leur synthèse initiale par ablation laser, les moyens de production de fullerènes ont progressé. En 1990, Krätschmer réussit la première synthèse à grande échelle de fullerènes par la sublimation d'une électrode en graphite par arc électrique [6]. Aujourd'hui, des méthodes de synthèse du  $C_{60}$  par voie organique existent, ouvrant la voie à une production de masse des fullerènes [7].

### 2.2.2 Nanotubes multifeuillets (ou multiparois)

La découverte des fullerènes en 1985 créa un véritable engouement pour la recherche et la caractérisation de nouvelles nanostructures carbonées. Les techniques de caractérisation, et notamment la microscopie électronique, permirent à Sumio Iijima de mettre en évidence en 1991 [8], dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique, des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, baptisées nanotubes multifeuillets (MultiWall NanoTubes, MWNT).

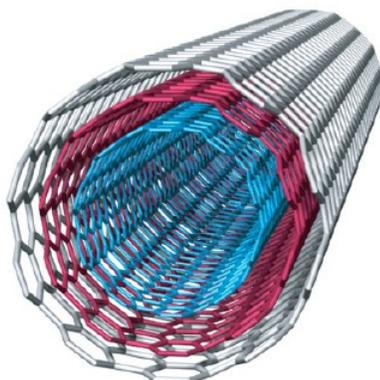


FIG. 2.4 – Structure schématique d'un MWNT, où l'on voit bien l'arrangement concentrique des feuilles de graphène.

Ces nanotubes multi-feuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (figure 2.4). Cette structure est communément appelée *poupée russe*, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multi-feuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multi-feuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.

La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multi-feuillets s'empilent est a priori aléatoire. Il n'a pas été mis en évidence un empilement selon des règles préférentielles entre les différents feuillets. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, ce qui rapproche sa structure de celle du graphite turbostratique.

La structure des nanotubes multi-feuillets de type *poupée russe* décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [9] laissent envisager que les nanotubes multi-feuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin. D'autres études [10] suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein des tubes multi-feuillets, les tubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type *poupée russe*, tandis que les tubes extérieurs possèdent une structure plus défectueuse de type rouleau de parchemin. Enfin, une étude postérieure [11] montre que la structure de type *poupée russe* est la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes ne croissant selon le type rouleau de parchemin que dans des conditions particulières.

### 2.2.3 Nanotubes monofeuillets (ou monoparois)

Les nanotubes de carbone monofeuillets (SingleWall NanoTubes, SWNT) ont été découverts en parallèle par Béthune [12] et Iijima [13] en 1993.

Un nanotube monofeuillet est une feuille de graphène enroulée sur elle-même, de manière à former un cylindre unique. Le nano-objet obtenu est alors unidimensionnel. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation  $sp^2$ . Le nanotube idéal ainsi formé présente deux extrémités, qui peuvent être fermées par deux dômes, comme des demi-fullerènes, mais pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène

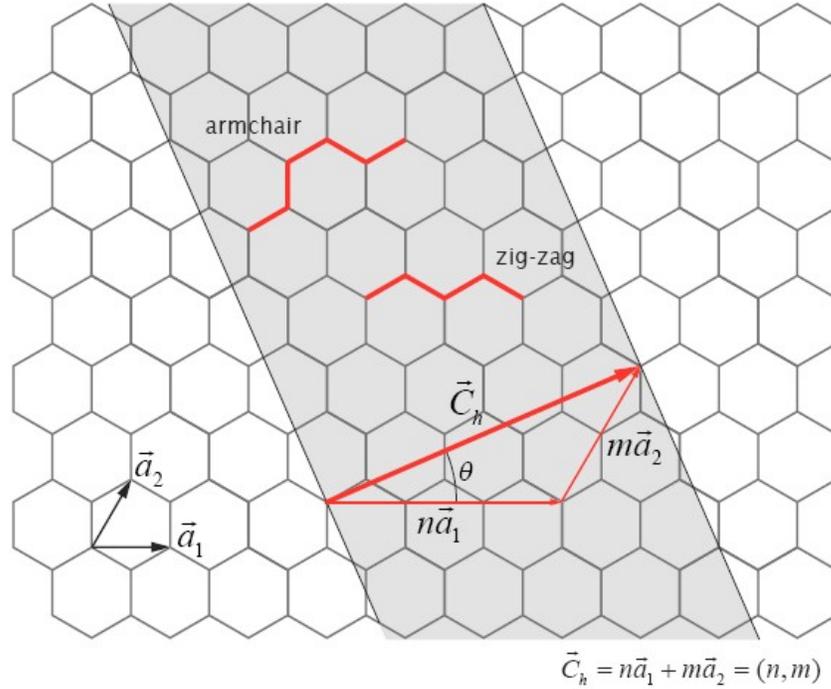


FIG. 2.5 – Structure d’un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ .

va définir la structure et les propriétés du nanotube formé.

Une feuille de graphène est un pavage hexagonal à deux dimensions d’atomes de carbone de côté  $a_{C-C} = 0.142 \text{ nm}$  (cf. figure 2.5). Ce réseau hexagonal est défini par la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ . On note  $a = \|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| = \sqrt{3}a_{C-C} = 0.246 \text{ nm}$ .

La feuille de graphène possède deux atomes par maille. Le nanotube est obtenu en repliant la feuille de graphène de façon à faire coïncider deux sites cristallographiques équivalents reliés par le vecteur chiral  $\vec{C}_h$ .

Le vecteur chiral  $\vec{C}_h$  est une combinaison linéaire des vecteurs de base du graphène  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

où  $(n, m)$  est un couple de nombres entiers. Ce couple  $(n, m)$  définit entièrement la structure du nanotube.

Il existe deux bases possibles pour définir des coordonnées sur un plan hexagonal comme le graphène. L’angle entre les vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  peut être de  $60^\circ$  ou de  $120^\circ$ . Hamada [14] a utilisé une base de  $120^\circ$  pour définir les coordonnées des nanotubes, tandis que Dunlap [15] a utilisé une base de  $60^\circ$ . La notation à deux indices retenue aujourd’hui utilise la base de  $60^\circ$  de Dunlap, mais est appelée, abusivement, *relation de Hamada*.

L’angle  $\theta$  entre  $\vec{C}_h$  et le vecteur de base  $\vec{a}_1$  est appelé *angle chiral*. Les nanotubes se divisent en deux familles : les nanotubes chiraux et les nanotubes non chiraux. Les nanotubes non chiraux possèdent une symétrie miroir, ce qui n’est pas le cas des nanotubes chiraux. Les hexagones dessinent une hélice sur la surface du nanotube.

Les nanotubes peuvent être classés selon leur hélicité. Il existe trois hélicités différentes :

- $\theta = 0^\circ$  ( $n=0$  ou  $m=0$ ) : le nanotube est non chiral, de type zigzag ;
- $\theta = 30^\circ$  ( $n=m$ ) : le nanotube est non chiral, de type chaise ;

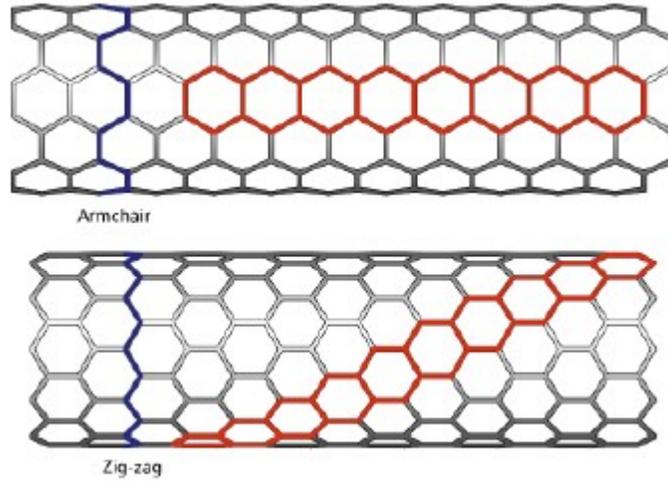


FIG. 2.6 – Exemples d'hélices dessinées à la surface des nanotubes

–  $\theta \neq 0^\circ$  et  $\neq 30^\circ$  : le nanotube est chiral.

Le nom des deux types de nanotubes non chiraux (zigzag et chaise) provient de la forme dessinée par une couronne d'atomes du nanotube (figures 2.6 et 2.7).

Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer le diamètre, l'hélicité, etc. à partir de la seule connaissance du couple  $(n,m)$  [16] :

– vecteur  $\vec{Ch}$  :

$$\|\vec{Ch}\| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

– diamètre du tube :

$$d_t = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} = a_{C-C} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$$

– angle chiral :

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

– longueur de la maille élémentaire :

$$L = a_{C-C} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{d_R} ; d_R = PGCD(2m + n, 2n + m)$$

– nombre d'atomes par maille :

$$N = 4 \frac{n^2 + m^2 + nm}{d_R}$$

où  $a$  est le paramètre de maille de la feuille de graphène ( $a = 2,49$ ) et  $a_{C-C}$  la longueur de la liaison carbone-carbone ( $a_{C-C} = 1,42$ ).

La structure des nanotubes monofeuillets expliquée précédemment décrit uniquement le nanotube sous forme isolée. Les techniques de synthèse actuelles ne permettent généralement pas d'obtenir de tels nanotubes isolés. Les nanotubes monofeuillets produits présentent un arrangement bidimensionnel hexagonal compact sous forme de nanocristaux couramment appelés faisceaux (figure 2.8).

La maille est de type hexagonal, la distance séparant deux nanotubes étant légèrement inférieure à la distance inter-feuillets dans le graphite qui est de 0,335 nm. La taille de ces

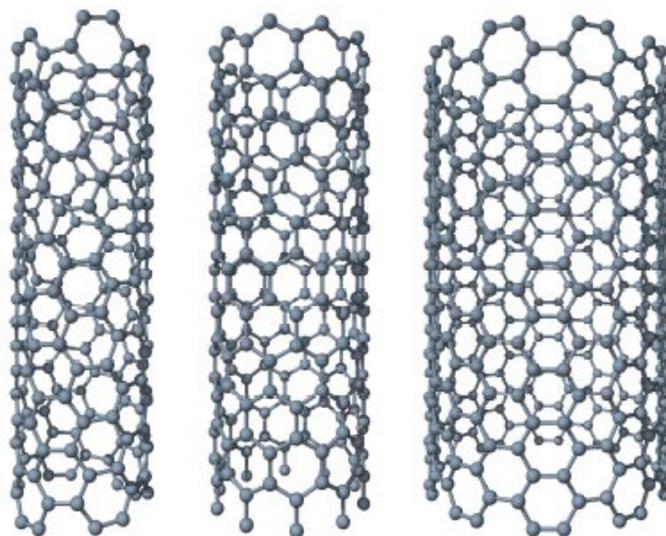


FIG. 2.7 – Nanotubes de carbone monofeuillets.

À gauche : nanotube chiral (6,4)

Au centre : nanotube non chiral, de type zigzag (10,0)

À droite : nanotube non chiral, de type chaise (10,10).

Les tubes sont représentés à l'échelle et ont pour diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm. Cette figure est adaptée de la référence [1].

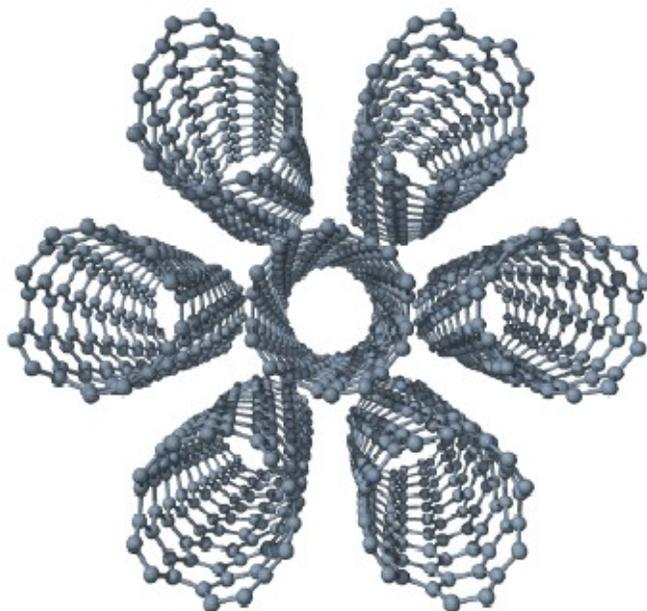


FIG. 2.8 – Schéma d'un cristal de 7 nanotubes

faisceaux (également appelés *fagots*) est variable : ils peuvent contenir d'une dizaine à quelques centaines de tubes, pour des diamètres variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Généralement, la dispersion de diamètre des nanotubes à l'intérieur d'un même fagot est faible ; tous les nanotubes composant le fagot croissent dans les mêmes conditions de synthèse.

## 2.3 Synthèse de nanotubes

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer leur synthèse. Les premiers nanotubes de carbone ont été produits par une décharge électrique en utilisant des électrodes en graphite dans un environnement contenant un gaz inerte. Cette méthode, d'un coût relativement peu élevé, a permis de produire d'importantes quantités de nanotubes. Cependant, elle produit également des impuretés telles que du carbone amorphe, sans aucun contrôle précis de la longueur et du rayon des nanotubes [17]. Les nanotubes de carbone peuvent également être synthétisés par une technique d'ablation laser produisant des nanotubes de haute qualité mais avec un rendement moins important. Une méthode simple de synthèse des nanotubes de carbone est réalisée par un dépôt chimique en phase vapeur (*CVD* : *Chemical Vapor Deposition*) à une forte température, typiquement supérieure à 700°C [18]. La production des nanotubes de carbone est assurée par des gaz d'hydrocarbure décomposés sur des surfaces catalytiques. Ce processus CVD permet de contrôler précisément la localisation de la croissance des nanotubes en utilisant des catalyseurs calibrés [19]. Ce procédé peut aussi être utilisé à de plus basses températures pour faire croître des nanostructures en carbone sur des surfaces recouvertes de catalyseur.

La différence majeure entre la production de nanotubes multiparois et de nanotubes monoparois est la nécessité d'utiliser un catalyseur, allié à un gaz carboné, le tout à une température adaptée afin d'obtenir la forme monoparois des nanotubes de carbone. Il existe plusieurs enjeux dans la production des nanotubes de carbone monoparois. Tout d'abord, il faut avoir un contrôle de la distribution en diamètre et de la chiralité des échantillons, la chiralité représentant la façon dont la feuille de graphène est enroulée. De plus, selon l'utilisation souhaitée, il peut s'avérer nécessaire d'avoir un contrôle sur la « pureté » des échantillons. Enfin, en ce qui concerne les éventuelles applications industrielles, la production de nanotubes en grande quantité est la première étape à réaliser.

Nous présenterons ici les procédés de synthèse les plus répandus en exposant les avantages et les inconvénients de chacun d'eux. Nous allons examiner successivement la méthode de l'arc électrique, d'ablation laser, de dépôt chimique en phase vapeur et enfin la méthode dite HiPCO [20].

### 2.3.1 Méthode de l'arc électrique

La technique de l'arc électrique est un procédé de synthèse haute température. Cette technique a permis de synthétiser les fullerènes en grande quantité [6], et de produire les premiers nanotubes multifeuillets identifiés par S. Iijima [8].

Cette technique est basée sur l'évaporation du graphite par un arc électrique, amorcé entre deux électrodes en graphite (figure 2.9). Un plasma chaud (environ 6000 K) est formé et maintenu entre ces deux électrodes, l'anode étant progressivement sublimée. Les espèces carbonées sublimées dans le plasma vont se recombiner à l'extérieur, et les produits formés vont se déposer sur les parois du réacteur. Les conditions de température à l'intérieur de l'enceinte sont très importantes pour la qualité et la quantité des nanotubes formés. La température est contrôlée en utilisant un gaz inerte (He, Ar...) à une certaine pression. Un collecteur refroidi par eau peut également être utilisé, suivant la géométrie du réacteur employé.

La synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets nécessite l'emploi d'une anode en graphite

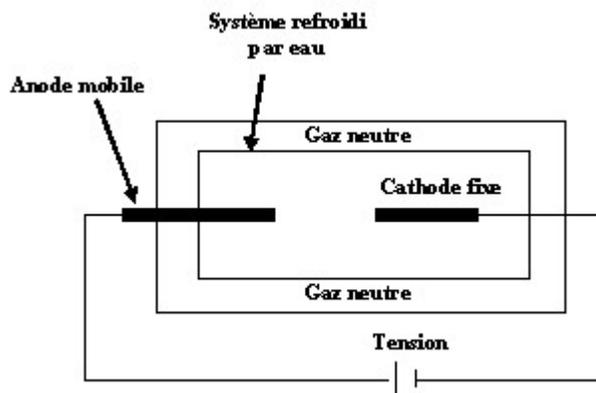


FIG. 2.9 – Production de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique

contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et vont permettre aux fagots de nanotubes de croître [12, 13]. Les catalyseurs les plus employés sont Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu... À l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes monofeuillets se retrouve dans une zone appelée collerette, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux.

Notons qu'en 1997, C. Journet et al. ont amélioré la technique de l'arc électrique en employant un mélange de catalyseur Ni/Y [21, 22]. Ce mélange a permis d'obtenir des rendements de synthèse élevés, ce qui a ouvert la voie à la production de masse des nanotubes monofeuillets. Aujourd'hui, un certain nombre de sociétés (NANOEDGE [23] et MER INC. [24] entre autres) commercialisent des nanotubes produits par cette technique.

### 2.3.2 Méthode d'ablation laser

La technique de synthèse par ablation laser est la méthode qui a permis à Kroto et Smalley de découvrir les fullerènes en 1985. Cette technique repose sur l'évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser, la cible étant placée dans un four à 1200°C [25]. Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite pour former des nanotubes monofeuillets.

Cette technique est complexe dans sa mise en oeuvre car elle repose sur l'utilisation de deux impulsions lasers successives de fréquences différentes. Une méthode de synthèse par ablation laser plus simple a également été développée [26]. Cette méthode utilise un laser  $CO_2$  continu émettant à 10,6  $\mu m$  à température ambiante [1].

### 2.3.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (abrégée en CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) a été effectuée pour la première fois par Endo et al. [27]. Dans cette méthode, des hydrocarbures ( $CH_4$ ,  $C_6H_6$ ...) et de l'hydrogène sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni...), le tout dans un four porté à haute température ( $> 700C$ ). Les nanotubes se forment alors sur les plots de catalyseurs. L'un des avantages de cette méthode est que les nanotubes se forment de façon continue (contrairement à la méthode d'ablation laser par exemple). Nous pouvons espérer trouver des conditions expérimentales permettant de fabriquer des nanotubes purs avec un contrôle parfait du diamètre et de la chiralité. Cependant, cela est encore loin d'être la réalité.

Un autre avantage de cette méthode est que l'on peut faire croître les nanotubes à des endroits prédéterminés. Cela peut s'avérer très intéressant pour toutes les applications en nano-électronique, par exemple, pour fabriquer des matrices de transistors à base de nanotubes de carbone. Il existe également une technique de synthèse de forêts de SWNT par CVD assistée avec de l'eau qui supprime le carbone amorphe et permet ainsi une croissance non limitée : les SWNT ainsi créés peuvent atteindre une hauteur de plus de 2 cm ! De plus, il est possible d'aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface. Nous obtenons alors des « pelouses » de nanotubes. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes. En revanche, un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes monoparois. En effet, si la production de nanotubes de carbone multiparois est relativement facile, celle de nanotubes de carbone monoparois est difficile.

### 2.3.4 Décomposition catalytique : HiPCO

Le procédé HiPCO (High Pressure dismutation of CO : décomposition sous haute pression de CO) a été développé par le groupe de R. Smalley [28]. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température.

Un flux continu de pentacarbonyle de fer ( $Fe(CO)_5$ ) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de 10 atm dans une enceinte chauffée à 1200°C. L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est formé in situ par la décomposition du gaz précurseur. De surcroît, le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à 1200°C, ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillets exempts de toute impureté graphitique.

Les nanotubes formés par cette technique sont assez originaux. Ils présentent une large distribution de longueurs (dont des nanotubes très petits), mais contiennent beaucoup de catalyseur résiduel. Cette technique permet la synthèse à grande échelle de nanotubes monofeuillets. Le procédé de fabrication est à flux continu, ce qui est très positif pour une industrialisation. Une société commerciale (CARBON NANOTECH INC [29]) propose des nanotubes synthétisés par cette technique.

En outre, le fait de pouvoir obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen très petit (de l'ordre de 0,7 nm) est un avantage en ce qui concerne les propriétés optiques puisque cela ramène la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs vers des régions spectrales où les détecteurs sont les plus sensibles.

## 2.4 Propriétés physiques des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles. L'essentiel de ce travail de thèse portant sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone, nous présenterons principalement ces dernières, tout en évoquant également les propriétés thermiques et électroniques, qui peuvent aussi être utiles dans le cadre de cette étude.

### 2.4.1 Propriétés mécaniques

La liaison C-C du graphite est une liaison chimique forte. L'énergie de dissociation de cette liaison est en effet de  $348 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . C'est la raison pour laquelle les fibres (et notamment les nanotubes) ont des propriétés mécaniques uniques.

Depuis leur découverte, de nombreux travaux théoriques ont prévu un module d'Young<sup>1</sup> très élevé pour les nanotubes. Lu, en utilisant un modèle empirique [30], prévoit un module d'Young

---

<sup>1</sup>Le module d'Young est un coefficient mesurant l'élasticité d'une substance. Il exprime le rapport entre la contrainte exercée pour modifier la longueur d'un corps et le changement effectif produit par cette force.

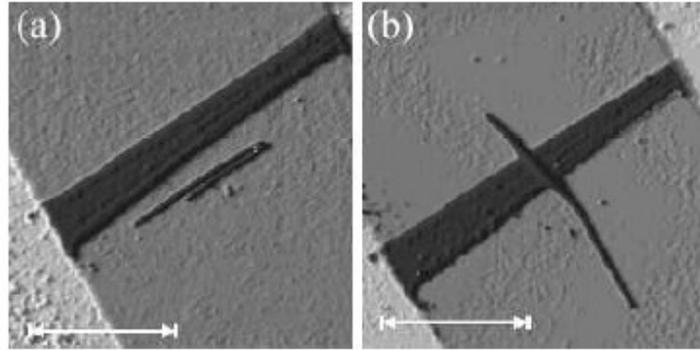


FIG. 2.10 – (a) et (b) Manipulation d'un nanotube de carbone par AFM [35]. L'échelle, indiquée par la flèche, est de 1  $\mu\text{m}$ .

de 0.97 et 1.1 TPa pour les nanotubes multiparois et monoparois respectivement. Il montre aussi que le module d'Young, ainsi que d'autres modules élastiques (cisaillement, ...) sont indépendants des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre...). Par comparaison, les toiles d'araignée, qui sont réputées pour posséder une forte résistance à la traction, ont un module d'Young comparable à celui du Kevlar (4 GPa) [31].

Yakobson et al. [32] ont montré que les nanotubes peuvent être soumis à d'importantes contraintes (longitudinales ou transverses) sans montrer de signe de déformation plastique, de fracture fragile ou de ré-arrangement atomique. Ils montrent également que les théories classiques utilisant un modèle continu peuvent être utilisées pour les grandes déformations des nanotubes (pour lesquelles l'élasticité linéaire n'est plus valable).

Avec une extrémité libre, les nanotubes vibrent sous l'effet du mouvement brownien. En étudiant leur vibration par TEM (Transmission Electron Microscopy), il est possible de remonter à leur module d'Young. Krishnan et al. [33] obtiennent par cette méthode une valeur de  $1.25 \pm 0.5$  TPa pour des nanotubes monoparois.

Par AFM, Yu et al. [34] ont estimé le module d'Young de cordes de nanotubes monoparois à  $1.04 \pm 0.17$  TPa. Ils montrent aussi qu'il faut exercer une contrainte de l'ordre de 0.40 TPa pour briser la corde. Par la mesure de 3 points en AFM, la même contrainte a été estimée à  $0.45 \pm 0.07$  TPa. Ces valeurs sont environ 20 fois supérieures à celles des aciers les plus rigides.

Enfin, la nanomanipulation par AFM a permis de montrer que les nanotubes peuvent encaisser de larges déformations réversibles. Sur la figure 2.10 (a), le nanotube est courbé à  $180^\circ$ . Par nanomanipulation avec la pointe d'AFM, il peut être remis dans une configuration linéaire (figure 2.10 (b)) [36].

### 2.4.2 Propriétés thermiques

Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour (environ  $10^3 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 300 K). Le plan de graphène possède une conductivité comparable. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube.

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme le nanotube est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multifeuillets. Leur conductivité est grande (de 600 à  $2000 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), mais significativement plus faible que celle du graphite. Ces résultats sont a priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations

permettent d'estimer la magnitude de la conduction d'un tube monofeuillet au même ordre de grandeur que celle du graphite.

### 2.4.3 Propriétés électroniques

L'une des caractéristiques importantes des nanotubes de carbone est le lien étroit existant entre leur structure spatiale (la nature du repliement) et leurs propriétés électroniques. Ainsi, en fonction de leur chiralité, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs.

Un nanotube est métallique si  $2n + m$  est un multiple de 3 [37], ou de manière équivalente, si  $n - m$  est un multiple de 3. Les nanotubes de type chaise, définis par le couple  $(n, n)$ , sont donc métalliques ; les autres tubes sont semi-conducteurs en raison des effets de courbure.

D'un point de vue technologique, les nanotubes de carbone présentent des propriétés très attrayantes. Métalliques, les nanotubes peuvent porter des densités de courant très grandes,  $10^9 A.cm^{-2}$  [38], valeur extrêmement élevée quand nous la comparons à celle d'un métal usuel,  $10^6 A.cm^{-2}$ . Semi-conducteurs, une application centrale vise à les intégrer dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ constituant ainsi des portes logiques laissant, ou non, passer le courant [39]. Pour ce qui nous concerne, le cadre de ce travail cherche plus à exploiter les propriétés mécaniques et les caractéristiques géométriques des nanotubes. Cependant, que cela soit pour exploiter ces propriétés électroniques ou ces propriétés mécaniques, il n'existe pas de méthode fiable permettant de produire des nanotubes aux propriétés ciblées.

Cette absence de contrôle des propriétés du matériau au niveau de la production est perçue comme un blocage fondamental pour l'exploitation des nanotubes de carbone pour la nano-électronique. Comme nous le verrons, cela constitue également une difficulté majeure pour leur exploitation comme nanosondes. Au-delà des différentes méthodes de synthèse et de manipulation, une façon d'aborder ce problème est d'intervenir après synthèse en développant des méthodes aptes à modifier les nanotubes de carbone. Si cette dernière approche n'est peut-être pas la plus satisfaisante à terme pour ce qui concerne une éventuelle production industrielle, tant du point de vue des coûts que de la mise en oeuvre, elle présente l'énorme avantage de proposer des solutions dans le cadre de la production à l'unité, qui est elle tout à fait adaptée pour des travaux de recherche. En outre, cette capacité à modifier les nanotubes de carbone, les cordes ou faisceaux pour les monoparois ou la capacité à épilucher des multiparois, peut s'avérer une source d'information utile pour modéliser les propriétés des nanotubes de carbone.

## 2.5 Exploitation des propriétés des nanotubes de carbone

Dans cette partie, nous présenterons quelques développements récents proches de nos propres préoccupations. Nous aborderons tout d'abord l'amélioration des propriétés mécaniques de cordes, ou fagots, constitués de tubes monoparois en présentant des résultats concernant le traitement par irradiation de faisceau d'électrons. Puis nous présenterons des traitements visant à modifier la géométrie des nanotubes de carbone. L'introduction et la discussion concernant les efforts techniques de préparation de nanotubes de carbone spécifiquement centrés sur leur exploitation comme nanosondes pour la microscopie à force atomique est reportée dans le chapitre 4.

### 2.5.1 Connection de nanotubes monoparois au sein d'une corde

Les études des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone exploitant un microscope à force atomique se réalisent de façon différente de celle que nous proposons dans la suite de ce travail. En général, ces méthodes exploitent le mode dit de contact. La méthode de base consiste à réaliser des courbes d'approche-retrait pour lesquelles est mesurée la déflexion statique

de l'extrémité du levier correspondant à une mesure de force. Cette mesure de force est censée donner la réponse élastique du nanotube et l'éventuel flambage de celui-ci. Une autre méthode, assez simple et astucieuse, est basée sur la méthode de déflexion des poutres de Salvétat et al [40]. Ces mesures consistent à visualiser les déformations des nanotubes en acquérant des images AFM à force constante. Ce faisant, en acquérant plusieurs images avec des contraintes d'asservissement en force variables, on obtient l'équivalent d'un graphe force-déformation à partir duquel il est possible de remonter à la raideur de l'objet déformable. Les nanotubes sont soit déposés sur une surface, c'est dans ce cas la déformation d'un cylindre qui est analysée, soit suspendus au-dessus d'un trou en exploitant une méthode de production de pores calibrés dans une membrane  $Si_3N_4$ , avec des diamètres variant de 200 à 800 nm (figure 2.11). Ces dernières mesures, de loin les plus simples à exploiter avec des conditions expérimentales bien établies pour la mesure mécanique, sont des mesures de raideur à partir desquelles on peut extraire de façon simple et directe le module de flexion des nanotubes de carbone. La relation entre raideur et module de flexion  $E_{flexion}$  en fonction des caractéristiques géométriques est donnée par :

$$k = 3\pi E_{flexion} \frac{D^4}{L^3}$$

où le diamètre du tube  $D$  et la longueur  $L$ , correspondant dans le cas présent à la longueur de suspension au-dessus du trou, sont des grandeurs facilement mesurables sur une image AFM. Les mesures réalisées sur les fagots de nanotubes montrent souvent des dispersions sur les valeurs mesurées du module en flexion. Ces fagots contiennent des dizaines de nanotubes de carbone, aussi même en considérant un ensemble de nanotubes monoparois avec des modules très proches, il est possible de mesurer de grandes variations de réponses mécaniques avec des modules de flexion de valeur très inférieure à la valeur attendue du module d'Young de l'ordre de 1  $TPa$ . Cette dispersion dans les valeurs s'explique par le fait que les interactions entre nanotubes, pilotées par les interactions de Van der Waals, sont faibles ce qui permet des glissements aisés entre nanotubes. Cette possibilité de mouvement relatif entre nanotubes donne une compliance en flexion plus grande ce qui conduit à la mesure d'un module en flexion effectif beaucoup plus faible que celui calculé à partir de la valeur de 1  $TPa$ . Une façon d'évaluer ce problème est d'irradier la corde avec un faisceau d'électrons afin de générer des défauts qui collent les nanotubes monoparois entre eux. Des études assez délicates ont été ainsi conduites montrant l'efficacité d'un traitement a posteriori d'un faisceau de nanotubes de carbone. La difficulté principale est d'irradier de façon sélective les nanotubes afin d'avoir une exacte correspondance entre taux d'irradiation et réponse mécanique (figure 2.11 b).

L'évolution du module de flexion en fonction du temps d'irradiation et de l'énergie du faisceau d'électrons est reportée sur la figure 2.12.

Ces courbes montrent assez clairement l'influence du traitement par faisceau d'électrons. Pour une irradiation avec un faisceau d'électrons incident d'énergie élevée de 200  $keV$ , les tentatives de collage entre nanotubes par irradiation créent des défauts qui induisent des dommages sur la structure même des nanotubes. Il en résulte une faible croissance du module. Par contre, pour un faisceau d'énergie plus faible, 80  $keV$ , le module croît d'une valeur initiale de 80  $GPa$  à une valeur de 700  $GPa$ . Dans ce dernier cas, c'est l'accumulation des doses qui conduit à une dégradation des propriétés des nanotubes avec amorphisation de ces derniers [41].

### 2.5.2 Modification de la géométrie des nanotubes

Un point crucial est non seulement de déterminer au mieux les propriétés des nanotubes, voire de les améliorer, mais également de contrôler leurs dimensions. Une série de travaux qui concerne directement l'exploitation de nanotubes de carbone comme nanosondes vise à épilucher, amincir et raccourcir des nanotubes de carbone multiparois pour réaliser des dispositifs [42] et des nanosondes [43]. Une des premières réalisations ayant pour objectif affiché de réaliser une nanosonde avec une forme et une taille bien définies est donnée en exemple sur la figure 2.13.

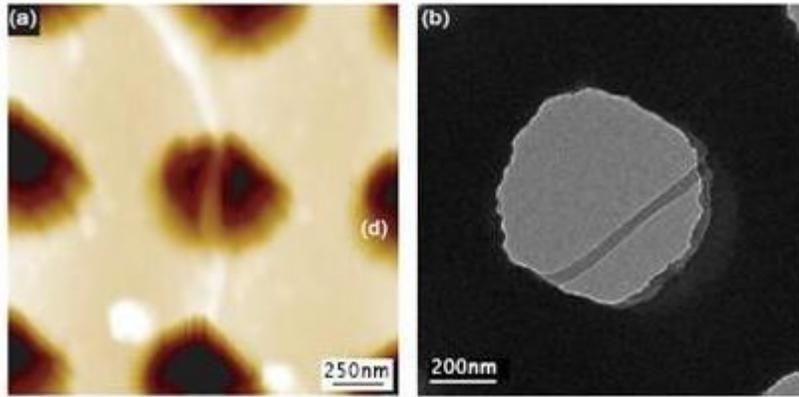


FIG. 2.11 – a) Image AFM d'une corde de nanotube, diamètre  $21 \text{ nm}$ , longueur de suspension  $600 \text{ nm}$ , déposée sur une membrane de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . b) Image par microscopie électronique à transmission du même nanotube. Figure extraite de la référence [41].

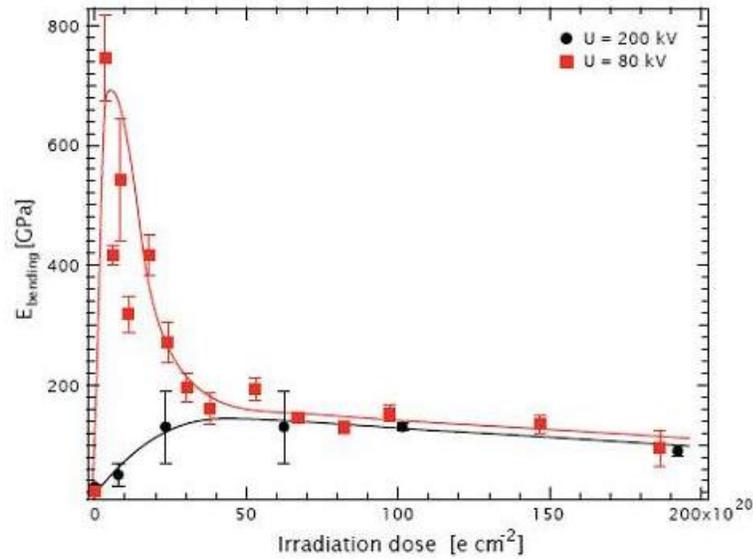


FIG. 2.12 – Variation du module de flexion de la corde de nanotubes en fonction de la dose d'irradiation pour deux énergies, 200 keV et 80 keV, du faisceau d'électrons incidents. Figure extraite de la référence [41].

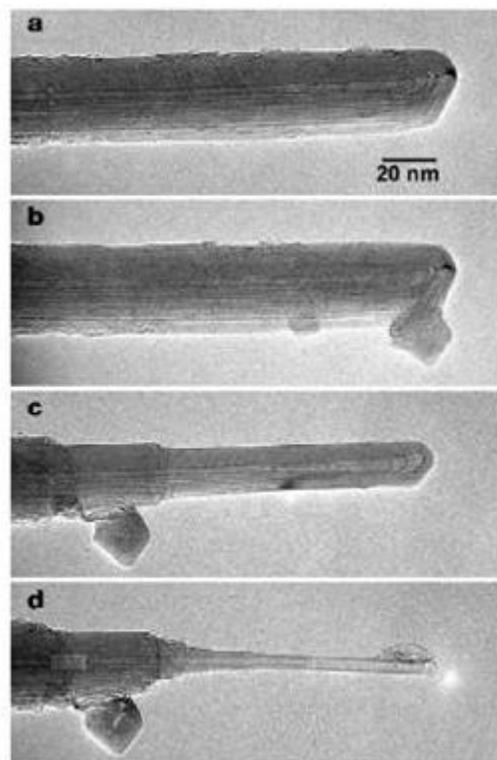


FIG. 2.13 – Images réalisées en microscopie électronique en transmission d'un nanotube de carbone multiparois dont la forme est modifiée. (a) Nanotube dans sa forme initiale : il contient environ 37 parois et a un diamètre externe de 12.6 nm. (b) Un oignon de carbone a été transféré par inadvertance à l'extrémité du nanotube à partir de l'électrode de mise en forme, mais aucun essai n'a été effectué pour modifier la forme du nanotube. (c, d) Résultats du procédé d'épluchage et de mise en forme du nanotube. L'oignon de carbone a été déplacé simultanément vers une position plus basse le long du tube. Le nanotube mis en forme que l'on peut voir sur la figure (d) est fin et mécaniquement rigide sur une grande partie de sa longueur (non montrée sur la figure) mais s'affine par étapes pour se terminer en pointe effilée qui est conductrice et idéale pour la microscopie à sonde de balayage ou pour des applications d'émission de champ d'électrons. Le segment final du nanotube contient 3 parois et a un diamètre externe de 2.1 nm. Figure extraite de la référence [43].

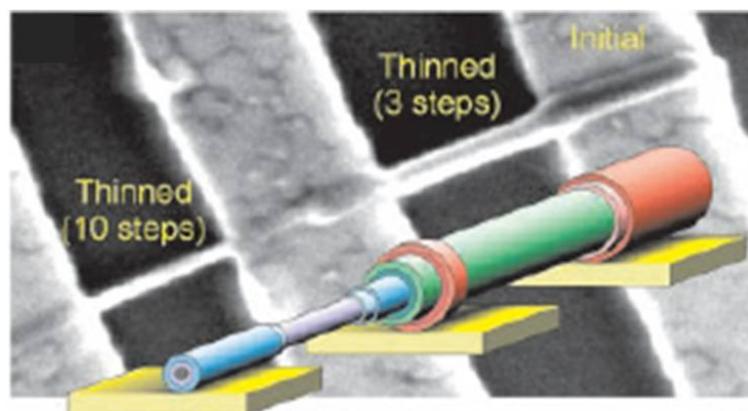


FIG. 2.14 – Image en coupe d’un nanotube multiparois montrant clairement un amincissement, avec une diminution du rayon égal au produit de l’espace entre les feuillets (0.34 nm) par le nombre de paliers d’amincissement et donc d’applications de différence de potentiel. Les deux segments de cet échantillon sont amincis indépendamment de 3 et 10 feuillets. Figure extraite de la référence [46].

Cette approche est basée sur l’exploitation d’un courant de haute densité qui permet d’oxyder localement un film métallique fin à l’air ambiant. L’objectif est de réaliser une jonction métal-isolant-métal [44]. En appliquant une tension forte entre deux électrodes jointes par un film mince Ti ou Nb, les auteurs montrent une caractéristique courant tension au travers de la jonction qui évolue du caractère conducteur à semi-conducteur en fonction de la croissance d’oxyde. L’épluchage de nanotubes multiparois s’inspire directement de ce principe et conduit à des modifications de forme telles celles présentées sur la figure 2.13. Le nanotube multiparois présenté en (a) croît sur une électrode d’or qui est mise à la masse. L’électrode de mise en forme, un nanotube multiparois de grande taille, est placée sur un piézo manipulateur. La figure (b) correspond à une tension appliquée de 2,4V et un courant de  $170\mu A$ . Ces valeurs se situent en-dessous du seuil d’épluchage et aucune modification de forme n’est observée. Pour obtenir le résultat de la figure (c), l’électrode est amenée au contact du nanotube avec comme condition une tension appliquée de 2,9V et un courant de  $200\mu A$ . Les auteurs indiquent une modification immédiate du nanotube avec élimination de plusieurs couches périphériques. Le nanotube obtenu sur la figure (d) est le résultat du procédé d’épluchage et de modification de forme répété plusieurs fois. Le nanotube multiparois ainsi formé possède de très bonnes caractéristiques pour de nombreuses applications. Le segment final contient 3 parois conductrices avec un rayon externe de 2.1 nm.

Notons que bien que l’exploitation d’un courant de haute densité semble se systématiser pour modifier des nanotubes de carbone multiparois au sein d’un dispositif [43, 45]. La compréhension des mécanismes d’oxydation qui gouverne l’élimination des feuillets externes demeure mal comprise. Les expériences, menées par Collins et al [46], concernant l’amincissement de nanotubes multiparois placés sur des électrodes espacées de quelques centaines de nanomètres (figure 2.14) montrent clairement que ce sont les feuillets externes qui sont éliminés. La distribution de courant au sein du nanotube multiparois favorise les feuillets les plus extérieurs parce qu’ils sont en contact direct avec les électrodes. Les feuillets n’étant pas connectés entre eux, les feuillets internes conduisent peu ou pas de courant, ce qui les protège d’une oxydation générée par le courant. La figure 2.14 est particulièrement informative et montre très clairement les différents paliers d’amincissement en fonction du nombre d’applications successives de différence de potentiel.

Plusieurs aspects remarquables peuvent être extraits de ces expériences. L’application suc-

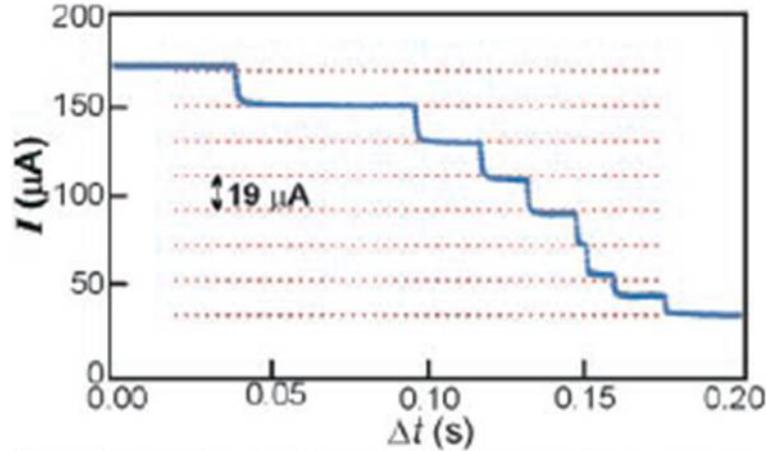


FIG. 2.15 – L’application successive de tension constante sur le nanotube multiparois conduit à une série de paliers correspondant à la perte de feuillets du nanotube. Les lignes en pointillés, espacées régulièrement, soulignent l’écart de  $19 \mu A$ , incroyablement constant, entre deux paliers successifs. Figure extraite de la référence [46].

cessive de tension conduit à des paliers de courant calibrés de hauteur identique de  $19 \mu A$  (cf. figure 2.15). La valeur de ces paliers est indépendante des conditions expérimentales, à savoir que l’expérience soit réalisée à l’air ou dans le vide. La seule différence majeure entre ces deux conditions est que, à l’air ambiant, l’oxydation sous fort courant est plus aisément réalisée, avec des disparitions de feuillets externes pour des puissances comprises entre  $280 \mu W$  et  $350 \mu W$ , quel que soit le diamètre du feuillet, correspondant à des tensions d’application maximale de  $1,5 V$ , alors que dans le vide l’épluchage nécessite des puissances supérieures à  $520 \mu W$  correspondant à des tensions appliquées supérieures à  $2 V$  [45].

Ces résultats conduisent les auteurs à la conclusion que ces paliers correspondent au courant de saturation par feuillet. Additionnellement, dans la référence [46], ces mêmes auteurs montrent que jusqu’à l’effeuillage d’une dizaine de parois, la caractéristique courant-tension est de type métallique, alors qu’au delà l’effeuillage permet d’extraire des caractéristiques électriques semi-conductrices pour les feuillets internes correspondant à des caractéristiques similaires à celles observées pour les nanotubes monoparois (figure 2.16).

Comme le montre la référence [43], outre une approche permettant une meilleure caractérisation, si ce n’est une meilleure compréhension, des propriétés électriques des nanotubes de carbone, ces différents travaux ont suscité quelques intérêts pour le développement des sondes. Ce point sera abordé dans le chapitre 4 lors de la description de la méthode retenue par Cattien Nguyen pour souder des nanotubes multiparois sur une pointe AFM.

## 2.6 Défauts des nanotubes de carbone

### 2.6.1 Défauts structurels

Les nanotubes de carbone sont constitués uniquement d’atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et formant des réseaux d’hexagones. L’outil principal pour caractériser les nanotubes est la microscopie électronique, qui projette une image en deux dimensions. Pour accéder à la troisième dimension, il faut utiliser les microscopies à effet tunnel et à force atomique. La troisième dimension est en théorie accessible par TEM à l’aide d’une reconstruction numérique à partir d’images

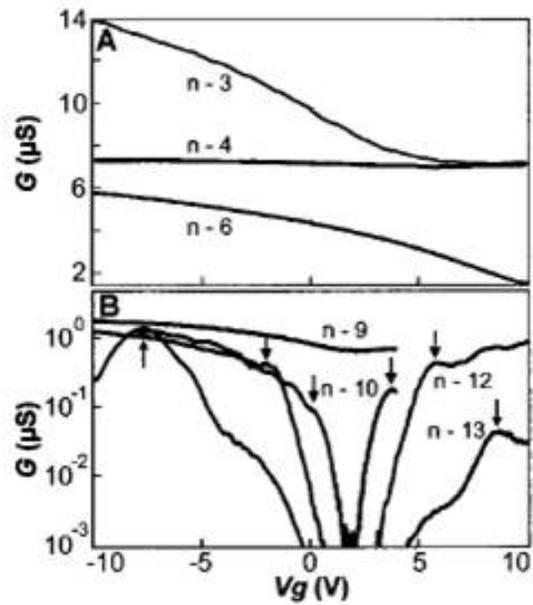


FIG. 2.16 – En arrêtant la contrainte sur chaque application de courant, un nanotube multiparois peut être caractérisé après la perte de chaque feuillet le constituant. (A) La conductance  $G(V_g)$  change entre les comportements semi-conducteur et métallique, en raison de la modification de la nature du feuillet externe à chaque étape de l'amincissement. (B) Lorsque le dernier feuillet métallique (marqué n-9) a été enlevé, les feuillets semi-conducteurs restants peuvent être complètement réduits afin de former des régions de conductance nulle. En considérant que les pics indiqués par des flèches dans la courbe de  $G(V_g)$  correspondent aux bords des bandes de conduction et de valence, les auteurs évaluent les gaps des bandes électroniques des différents feuillets par une constante de proportionnalité. Figure extraite de la référence [46].

deux dimensions inclinées à différents angles. En pratique, cette opération est trop lourde pour être exploitable. Parmi les défauts présents dans les nanotubes pouvant avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques, nous distinguons les dislocations, les agglomérats, et les défauts topologiques. Les atomes de carbone peuvent former par exemple des pentagones ou des heptagones plutôt que des hexagones. Les dislocations entraînent une diminution de la résistance à la rupture, alors que les défauts topologiques, lorsqu'ils induisent une courbure locale de la couche de graphite, peuvent diminuer le module élastique effectif d'un nanotube. Les pentagones, supposés à l'origine des courbures observées par TEM, ont été détectés par microscopie à effet tunnel car ils induisent une modification de la densité électronique locale.

Le nanotube multiparois est formé de plusieurs couches concentriques et, comme dans le cas du graphite, chaque couche interagit avec ses voisines par l'action des forces de Van der Waals. Ces forces étant faibles, nous pouvons nous interroger sur la qualité du couplage mécanique entre les couches. La morphologie et la qualité structurale des nanotubes multiparois vont dépendre étroitement de la méthode de synthèse utilisée. Les nanotubes produits par arc électrique contiennent peu de défauts structuraux du fait de la température élevée des atomes de carbone lors du processus de synthèse, et sont en majorité rectilignes. Les courbures observées sur certains nanotubes sont dues à des contraintes mécaniques plutôt qu'à des défauts de structure. Les nanotubes synthétisés par décomposition catalytique d'un hydrocarbure sont souvent très longs et sont parfois regroupés en fibres continues de nanotubes.

### 2.6.2 Limitations mécaniques

Outre les effets dus à la structure des nanotubes qui varie selon leur méthode de synthèse, il est a priori compliqué de décrire simplement les propriétés mécaniques élémentaires d'un nanotube de carbone idéal à une seule paroi [47, 48]. Les grandeurs comme le module d'Young et la résistance à l'étirement sont indépendantes de la géométrie des structures. Seule compte la nature des matériaux utilisés. Concernant les propriétés mécaniques, la mécanique des milieux continus et plus particulièrement la loi de Hooke décrit souvent bien le comportement des nanotubes de carbone. Cela peut se comprendre car cette loi résulte d'un développement limité autour d'une position d'équilibre qui reste toujours valable à l'échelle de déformations nanométriques.

Dans le cas d'un nanotube de carbone, l'approximation d'un milieu continu et isotrope est souvent utilisée, ce qui permet d'appliquer au cylindre équivalent les lois de la mécanique des solides. Il semble alors naturel d'attribuer à l'épaisseur du nanotube la valeur de la distance interplan du graphite, soit 0.34 nm. Il est ainsi possible de calculer le moment d'inertie et la rigidité en traction et en flexion. En effet, la plupart des travaux expérimentaux s'intéressant à l'élasticité des nanotubes utilisent cette approximation. Cependant, cette analyse ne s'applique que très sommairement à une couche de carbone graphitique dont l'épaisseur n'a pas grande signification et dont la structure atomique est profondément anisotrope. En effet, il est possible de calculer l'épaisseur  $e$  d'une couche de graphite et son module d'Young  $Y$  indépendamment en exprimant sa rigidité en traction  $C$  d'une part et en flexion  $D$  d'autre part, de façon à obtenir deux équations à deux inconnues :

$$C = Ye$$

$$D = \frac{Ye^3}{12(1-\nu^2)}$$

$C$  et  $D$  peuvent être calculées assez précisément à partir des constantes de raideur des liaisons atomiques, ou à partir des potentiels d'interaction entre atomes de carbone, sans introduire d'approximation de milieu continu. Le coefficient de Poisson,  $\nu$ , de l'ordre de 0.2, a peu d'influence sur le résultat du calcul. Les valeurs obtenues sont alors  $Y = 5 \text{ TPa}$  et  $e = 0.07 \text{ nm}$

[47], contre  $1\text{TPa}$  et  $0.34\text{nm}$  pour le graphite massif. Cette apparente contradiction provient du caractère anisotrope de la feuille de graphène. Alors qu'à l'échelle microscopique, la résistance à la traction repose sur la résistance à la rotation des liaisons C-C, la flexion repose sur un changement de configuration orbitalaire permettant à des atomes de carbone de sortir du plan. Malgré cette difficulté, nous pouvons aussi utiliser l'approximation des milieux continus pour modéliser les nanotubes comme renforts dans les matériaux composites. En effet, dans un composite à fibres courtes ou longues, la sollicitation s'applique principalement le long de l'axe des fibres. La flexion intervient faiblement, sauf dans le cas particulier des faisceaux de nanotubes monoparois dont le module de cisaillement est très faible par rapport au module en traction. Les nanotubes sont assimilés à des cylindres pleins, dont le module d'Young effectif varie en fonction du diamètre  $d$ , selon la formule [47] :

$$Y_{eff} = \frac{4e}{d} Y_0$$

Avec  $e = 0.07\text{nm}$  et  $Y = 5\text{TPa}$ , valable si  $d \gg e$ . Ainsi, un nanotube monoparois de  $1.4\text{nm}$  de diamètre aura un module d'Young de l'ordre de  $1\text{TPa}$ .

Nous pouvons toutefois nous interroger sur la validité de ces approximations pour l'estimation des propriétés mécaniques des nanotubes « réels », notamment ceux produits par des méthodes catalytiques, qui contiennent un certain nombre de défauts structuraux. Un nanotube ondulé perd en effet de l'efficacité de renfort par rapport à un nanotube rectiligne. Des résultats expérimentaux [49] ont mis également en évidence un rôle déterminant des défauts structuraux sur la résistance à la rupture, grandeur primordiale pour justifier de l'utilisation de nanotubes de carbone.

Vient alors le problème de la mesure des propriétés mécaniques des nanotubes individuels. Il est en effet difficile, malgré les progrès des microtechniques, de mesurer le module élastique des nanotubes. Des techniques développées en laboratoire existent, certes, mais aucune ne présente les impératifs de normalisation et de précision réclamés par l'industrie des composites. La première mesure du module d'Young de nanotubes multiparois a été effectuée par Treacy et al. [50] par des mesures de l'amplitude des vibrations thermiques par microscopie électronique. En appliquant la théorie classique de vibration d'une poutre homogène fixée à une extrémité, les auteurs relient directement l'amplitude des vibrations au module d'Young. La méthode, bien qu'élégante, est relativement peu précise (50 % d'incertitude) et ne permet pas de mesurer la résistance à la rupture. Une amélioration de cette technique consiste à mesurer la fréquence de résonance du nanotube suspendu grâce à un dispositif piézoélectrique qui permet l'excitation à haute fréquence sur un porte-échantillon d'un microscope électronique [51]. La précision est alors nettement améliorée (10 % d'incertitude).

Une expérience de flexion est réalisée avec l'AFM, permettant de déterminer le module élastique. Des expériences couplant un AFM et un microscope électronique ont permis de mesurer la résistance à la rupture de divers types de nanotubes [52] (figure 2.17).

Ces diverses techniques ont permis non seulement de confirmer les prédictions théoriques dans le cas de nanotubes contenant peu de défauts, mais également de mesurer la résistance à la rupture de nanotubes catalytiques imparfaits. Les auteurs observent ainsi que des nanotubes imparfaits peuvent dépasser en performance les nanotubes mieux organisés, du fait du blocage du glissement des couches externes fracturées à cause des imperfections structurales. En effet, dans un nanotube multiparois parfait, la résistance aux déformations de type plastique repose entièrement sur la couche externe, qui glisse très facilement sur la couche interne voisine.

## 2.7 Applications des nanotubes de carbone

Leur dimension nanométrique et leurs propriétés spécifiques font des nanotubes de carbone des matériaux très intéressants du point de vue des applications.

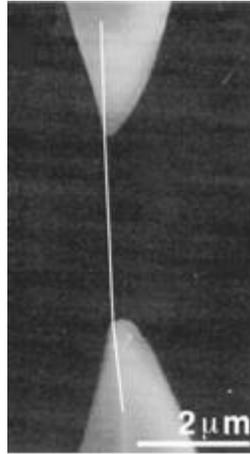


FIG. 2.17 – Essai de traction sur un nanotube individuel à l’aide d’un AFM. D’après Yu et al. [52].

Ce sont des candidats potentiels pour l’électronique moléculaire. Des hétérojonctions ont déjà été réalisées au sein d’un nanotube ou en couplant deux nanotubes (l’un métallique et l’autre semi-conducteur). Il a aussi été montré qu’ils se comportent comme des transistors à un électron.

De par leur très important facteur de forme, ils sont d’excellents émetteurs d’électrons sous faible champ. Cela intéresse particulièrement l’industrie des écrans plats.

Ils peuvent stocker une quantité importante d’hydrogène et intéressent donc l’industrie des batteries [36].

Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont également utilisées pour réaliser des NEMS (*Nano Electro Mechanical Systems*). Citons par exemple les RAM (*Random Access Memory*) [53], les vérins de rotation [54], les nanoleviers avec feedback [55], les actionneurs photomécaniques [56], les électrodes transparents résonnantes, les LED flexibles et autres [57].

En outre, les nanotubes sont d’excellents matériaux pour le renforcement de matrices polymères par exemple. Ils seraient également susceptibles d’être employés comme muscles artificiels. Ils peuvent aussi être utilisés pour des composites à haute valeur ajoutée, comme par exemple les articles de sport, la défense, l’aéronautique. Il existe d’ailleurs déjà des prototypes utilisés par des sportifs de haut niveau (cyclistes utilisant des vélos dont le cadre est un matériau composite contenant des nanotubes, joueurs de tennis utilisant des raquettes à base de nanotubes de carbone, joueurs de hockey utilisant des crosses dopées en nanotubes de carbone...).

Nous verrons par la suite que leur rigidité, leur grande flexibilité et leur très faible diamètre font d’eux les pointes AFM les plus intéressantes à l’heure actuelle. La résolution est a priori améliorée par rapport à celle obtenue avec des pointes classiques.

# Bibliographie

- [1] Izard Nicolas, *Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique*, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (2004)
- [2] Park B., Shim J.W., Choi H.J., Park Y.W. *Synthetic Metals*, **56** :3258 (1993)
- [3] Yin M.T. et Cohen M.L. *Physical Review Letter*, **50** :2006 (1983)
- [4] Daedulus. *New Scientist* (1966)
- [5] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F. et Smalley R.E. *Nature*, **318** :162 (1985)
- [6] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et Huffman D.R. *Nature*, **347** :354 (1990)
- [7] Scott L.T., Boorum M.M., McMahon B.J., Hagen S., Mack J., Blank J., Wegner H. et de Meijere A. *Science*, **295** :1500 (2002)
- [8] Iijima S. *Nature*, **354** :56 (1991)
- [9] Zhou O., Fleming R.M., Murphy D.W., Chen C.H., Haddon R.C., Ramirez A.P. et Glarum S.H. *Science*, **263** :1744 (1994)
- [10] Amelinckx S., Bernaerts D., Zhang X.B., Van Tendeloo G. et Van Landuyt J. *Science*, **267** :1334 (1995)
- [11] Ruland W., Schaper A.K., Hou H. et Greiner A. *Carbon*, **41** :423 (2003)
- [12] Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Vasquez J. et Beyers R. *Nature*, **363** :605 (1993)
- [13] Iijima S. et Ichihashi T. *Nature*, **363** :603 (1993)
- [14] Hamada N., Sawada S. et Oshiyama A. *Physical Review Letter*, **68** :1579 (1992)
- [15] Dunlap B.I. *Physical Review B*, **46** :1933 (1992)
- [16] Saito R., Dresselhaus G. et Dresselhaus M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press (1998). ISBN n°1-86094-093-5
- [17] Ajayan P.M., Ebbesen T.W., *Rep. Prog. Phys.* **60**, 1025-1062 (1997)
- [18] Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Zhao R.A., et Wang G., *Science* **274**, 1701 (1996)
- [19] Dai H., Rinsler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R., *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471-475 (1996)
- [20] Lauret Jean-Sébastien, *Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2003)
- [21] Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R. et Fischer J.E. *Nature*, **388** :756 (1997)
- [22] Journet Catherine. *La production de nanotubes de carbone*. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (1998)
- [23] <http://www.nanoledge.com>
- [24] <http://www.opus1.com/~mercorp>

- [25] Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Hee Lee Y., Gon Kim S., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E. et Smalley R.E. *Science*, **273** :483 (1996)
- [26] Maser W.K., Mu Noz E., Benito A.M., Martínez M.T., de la Fuente G.F., Maniette Y., Anglaret E. et Sauvajol J.L., *Chemical Physics Letters*, **292** :587-593 (1998)
- [27] Endo M. et al. *Carbon*, **33** :873, 1995
- [28] Nikolaev P., Bronikowski M.J., Kelley Bradley R., Rohmund F., Colbert D.T., Smith K.A. et Smalley R.E. *CPL*, **313** :91-97 (1999)
- [29] <http://www.cnanotech.com>
- [30] Lu J.P., *Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes*, *Physical Review Letters* **79**, 1297 (1997)
- [31] Scheibel T., *Spider silks : recombinant synthesis, assembly, spinning, and engineering of synthetic proteins*, *Microbial Cell Factories*, **3** :14 (2004)
- [32] Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J., *Nanomechanics of Carbon Tubes : Instabilities Beyond the Linear Response*, *Physical Review Letters* **76**, 2511 (1996)
- [33] Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N., Treacy M.M.J., *Physical Review B* **58** (20), 14013 (1998)
- [34] Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S., *Physical Review Letters* **84** (24), 5552 (2000)
- [35] Avouris P., Hertel T., Martel R., Schmidt T., Shea H.R., and Walkup R.E., *Appl. Surf. Sci.*, **141**, 201 (1999)
- [36] Decossas Sébastien, *Nanotribologie par Microscopie de Force Atomique (AFM) sur des nanotubes de carbone*, Thèse de Doctorat (2001), Université Grenoble I - Joseph Fourier
- [37] Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., and Dresselhaus M.S., *Appl. Phys. Lett.*, **60** (18), 2204 (1992)
- [38] Fischer J.E., Dai H., Thess A., Lee R., Hanjani N.M., Dehaas D.L., Smalley R.E., *Phys. Rev. B* **55**, R4921-R4924 (1997)
- [39] Site web de l'équipe de P. Avouris au *Nanoscale science department* d'IBM <http://www.research.ibm.com/nanoscience/>
- [40] Salvetat J.P., Briggs G.A.D., Bonard J.M., Bacsá R.R., Kulik A.J., Stöckli T., Burnham N., Forró L., *Physical Review Letters* **82**, 944 (1999)
- [41] Kis A., Csanyi G., Salvetat J.P., Lee T.N., Couteau E., Kulik A.J., Benoit W., Brugger J., Forró L., *Nature Materials* **3**, 153-157 (2004)
- [42] Yuzvinsky T.D., Mickelson W., Aloni S., Begtrup G.E., Kis A., Zettl A., *Nano Letters* **6**, 12 2718-2722 (2006)
- [43] Cumings J., Collins P.G., Zettl A., *Nature* **406**, 586 (2000)
- [44] Schmidt T., Martel R., Sandstrom R.L., Avouris P., *Applied Physics Letters* **73**, 15 2173 (1998)
- [45] Collins P.G., Hersam M., Arnold M., Martel R., Avouris P., *Physical Review Letters* **86**, 14 3128 (2001)
- [46] Collins P.G., Arnold M.S., Avouris P., *Science* **292** 706 (2001)
- [47] Salvetat J.P., Désarmot G., Gauthier C., Poulin P., *Lectures Notes in Physics* **667**, p.439, Springer (2006)
- [48] Salvetat J.P., Bhattacharyya S., Pipes R.B., *J. Nanoscience Nanotechnology* **6**, **7**, 1857-1882 (2006)
- [49] Salvetat J.P. et al., *Physical Review Letters* **82**, 944-947 (1999)

- [50] Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M., *Nature* **381**, 678-680 (1996)
- [51] Wang Z.L., Poncharal P., de Heer W.A., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1025-1030 (2000)
- [52] Yu M.F. et al., *Science* **287**, 637-640 (2000)
- [53] Wong Kang et al., *Physica E* **27** 332-340 (2005)
- [54] Fennimore et al., *Nature* **424** 408-410 (2003)
- [55] Changhong Ke et al., *Applied Physics Letters* **85**, 4 681-683 (2004)
- [56] Lu et al., *Nanotechnology* **18** 065501 (2007)
- [57] Zhang Mei et al., *Science* **309**, 1215-1219 (2005)

## Chapitre 3

# Le microscope à force atomique

La microscopie à force atomique exploite l'interaction entre l'apex nanométrique d'une pointe et la surface d'un échantillon, dans le but d'obtenir des informations à l'échelle locale. Un tel microscope peut fonctionner selon différents modes, permettant ainsi d'avoir accès à des informations différentes, le but final d'un microscope à force atomique étant souvent d'accéder aux propriétés physico-chimiques d'un objet ou d'une surface à l'échelle de l'extrémité de la pointe. Dans le cadre de notre étude, l'objectif sera de déterminer les propriétés mécaniques d'un nanotube de carbone fixé à l'apex de la pointe.

### 3.1 Principe de fonctionnement

Permettant d'étudier des zones de quelques nanomètres à quelques dizaines de microns de côté, et mettant en jeu des forces allant typiquement de quelques piconewtons à quelques nanonewtons, les expériences de microscopie à champ proche sont sensibles à l'environnement direct dans lequel elles se situent. Le microlevier est très sensible aux conditions de bruit, acoustique ou électrique, d'humidité ambiante, de température, qui constituent autant d'obstacles à la qualité des mesures. La plupart des expériences suivantes sur les nanotubes de carbone sont réalisées sous vide, à une pression d'environ 8 mbar, afin de minimiser les origines possibles de bruit et la viscosité du milieu dans lequel s'effectue l'oscillation du levier.

#### 3.1.1 Principe général

Le principe général du microscope à force atomique est schématisé sur la figure 3.1.

Une pointe de dimensions nanométriques est située à l'extrémité libre d'un microlevier réfléchissant. Les déflexions du levier sous l'action des forces qui s'exercent entre la pointe et la surface sont mesurées par un système de détection optique constitué d'un faisceau laser et d'une photodiode quatre cadrans. Le faisceau laser, focalisé sur l'extrémité libre du levier, est réfléchi vers les photodiodes qui délivrent une tension électrique proportionnelle aux déflexions. Si le rayon laser dévie, c'est que le levier s'est infléchi dans un sens ou dans l'autre. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un quadrant de photodiodes - c'est-à-dire une photodiode divisée en quatre parts égales, selon deux diamètres. Lorsque le faisceau n'est pas dévié, il frappe au centre du quadrant, et donc illumine également les 4 photodiodes. Si le faisceau laser tend à être dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus de lumière que celles du bas, et il apparaît donc une différence de tension. C'est cette différence de tension que l'on utilise pour la rétroaction.

La pointe est ensuite approchée au voisinage de la surface à étudier au moyen d'un système de vis micrométriques jusqu'à une distance de l'ordre de quelques dizaines de microns. Afin

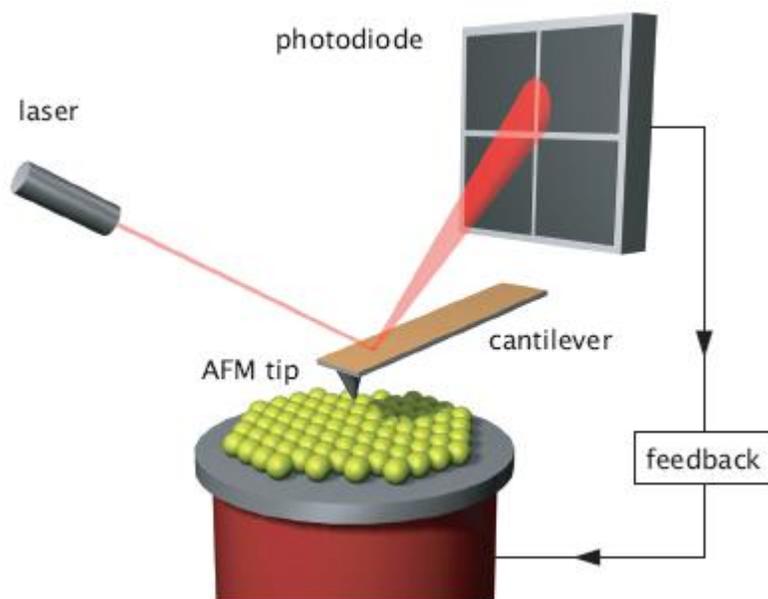


FIG. 3.1 – Schéma expliquant la mesure de la déviation du levier. Figure adaptée de la référence [1].

de préserver la pointe, la fin de l'approche de la surface est gérée par un moteur pas à pas qui assure des déplacements verticaux de quelques dizaines de nanomètres par pas. Une fois la pointe engagée sur la surface, la formation d'une image est assurée par le déplacement sous la pointe de l'échantillon grâce à une céramique piézo-électrique qui permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace.

Durant ce travail, nous avons utilisé uniquement des modes dynamiques de l'AFM, que nous allons présenter par la suite. La figure 3.2 schématise l'excitation du système pointe-levier. Cette excitation est réalisée grâce à une céramique piézo-électrique située à l'extrémité encastrée du levier et soumise à une tension alternative. Cette céramique est alimentée par une tension de l'ordre du millivolt et une fréquence proche de l'une des fréquences propres du levier, ce qui lui permet d'osciller à une amplitude égale à  $A \cos(\omega t + \phi)$ . Le système pointe-levier sans interaction avec la surface est considéré comme un oscillateur harmonique. La mécanique d'un tel système, avec une extrémité du levier encastrée sur la céramique piézo-électrique et l'autre extrémité libre supportant la pointe, est assimilable à celle d'une poutre encastrée [2]. L'interaction entre la sonde et l'échantillon est entièrement pilotée par l'extrémité de la pointe.

### 3.1.2 La pointe

Le composant essentiel d'un AFM est la pointe. Elle détermine le type d'expériences qui vont pouvoir être réalisées, la force appliquée sur l'échantillon et la résolution de l'image.

La pointe, obtenue la plupart du temps par gravure RIE (*Reactive Ion Etching*), qui est une gravure assistée par plasma, est située à l'extrémité libre du levier. Sa hauteur peut varier de quelques microns à une dizaine de microns et la taille de son rayon d'apex peut aller de quelques nanomètres<sup>1</sup> pour les plus fines, à plusieurs dizaines de nanomètres. Les pointes utilisées en mode dynamique sont de forme conique, et en silicium. Des exemples de pointes utilisées sont présentés dans la figure 3.3.

<sup>1</sup>NANOPROBES propose des pointes (dites *ultrasharp*) avec des rayons de courbure de 1 nm.



FIG. 3.2 – Schéma de l'excitation du système pointe-levier.  $a_{exc}(t)$  est le déplacement de la céramique piézo-électrique excitatrice, oscillant à la pulsation  $\omega$ .  $A$  est l'amplitude d'oscillation du système pointe-levier.

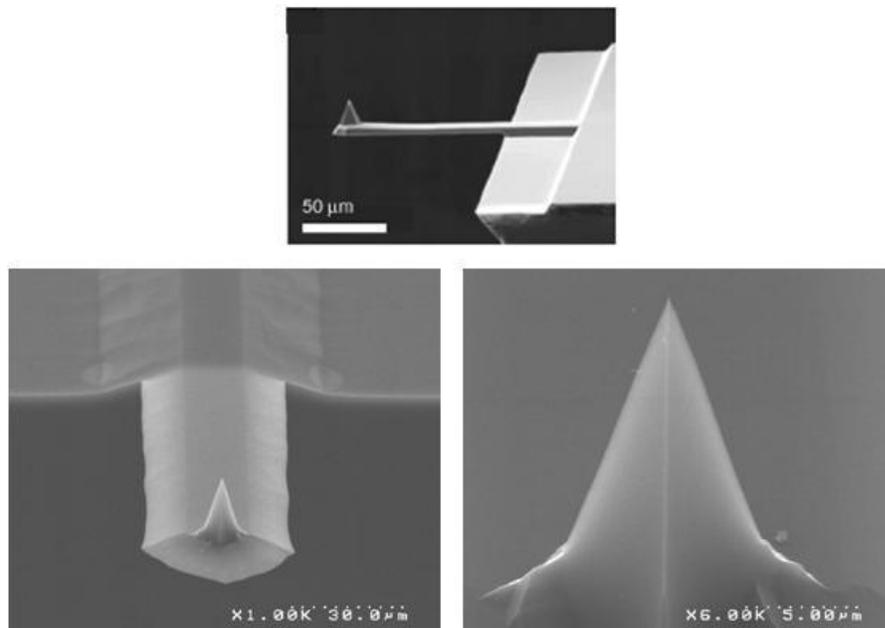


FIG. 3.3 – Images obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) de pointes AFM montées sur un micro-levier.

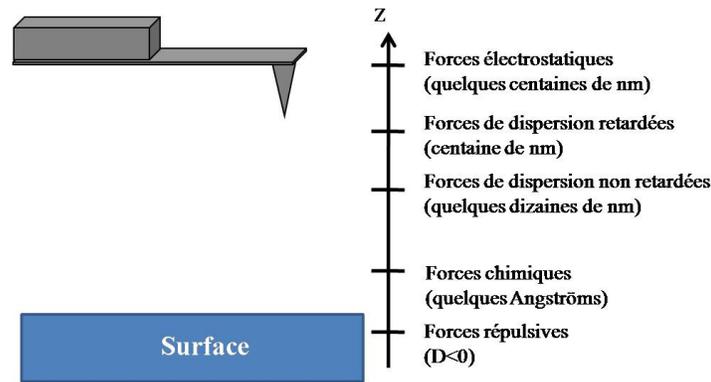


FIG. 3.4 – Schéma non exhaustif des interactions pointe-surface en fonction de la distance entre ces deux dernières. Les forces électrostatiques variant lentement avec la distance pointe-surface, elles sont peu sensibles à la formation de l'image.

La pointe est l'élément clé du microscope puisqu'elle est le collecteur de l'information. Ses propriétés (taille, matériau...) définissent le type d'interaction. Mais c'est également l'élément le plus fragile. Sa finesse est un élément fondamental car elle permet d'avoir une meilleure sensibilité aux interactions ainsi qu'une résolution plus poussée que celles obtenues avec une pointe plus large. Pour optimiser la taille des pointes, il est possible de leur faire subir un traitement préalable in situ, en les bombardant avec des ions argon. Cependant, outre leur coût élevé, les pointes en silice affinées sont plus fragiles encore, l'utilisation de ce type de pointe est donc encore plus limitée dans le temps.

Les pointes peuvent aussi être contaminées par un objet présent sur l'échantillon susceptible de se déposer sur la pointe ou également lors d'études sur des matériaux mous. Les pointes sont alors polluées. Les pointes en silice, même affinées, se polluent très facilement, ce qui représente un autre facteur limitant. Pour effectuer des expériences reproductibles, il est donc nécessaire de combiner ces deux paramètres : finesse et stabilité de la pointe. En outre, la forme de l'apex de la pointe est généralement mal définie, ce qui complique l'analyse.

### 3.1.3 Forces entre une nanopointe et une surface

La figure 3.4 [3] rend compte des interactions prépondérantes lors des allées et venues de la pointe au-dessus de l'échantillon lors de son oscillation en mode dynamique. Loin de la surface, les forces qui agissent sont sommées sur les gros volumes que représentent le substrat et le corps de la pointe, souvent modélisée comme une sphère dans ce régime. L'effet de moyenne dû à la sommation sur un grand ensemble d'atomes (plusieurs millions) réduit la résolution spatiale. Les interactions sont dites à longue portée avec une dépendance spatiale qui varie lentement avec la distance, typiquement une interaction en  $1/D$  pour un contact de type sphère-plan. Très près de la surface, à quelques diamètres atomiques, des interactions très localisées entrent en jeu. La portée de ces interactions est de l'ordre de la distance interatomique, ce qui permet de gagner en résolution spatiale car seuls les derniers atomes de la pointe, constituant l'apex, sont mis à contribution. Si l'on considère une période d'oscillation de la pointe, l'information recueillie par l'électronique pour la régulation en distance correspond à la moyenne temporelle des interactions longue et courte portée ressenties par la sonde oscillante. Ainsi, pour augmenter la résolution en champ proche, il faudra minimiser les interactions longue portée et maximiser les forces à distance subnanométrique.

Il existe également un effet non linéaire qui, même avec les interactions de type Van der Waals, permet d'obtenir une grande résolution [4, 5].

Nous ne ferons pas une liste exhaustive des forces ressenties par la sonde en s'approchant de la surface, mais nous présenterons les interactions dominantes rencontrées au cours de nos études expérimentales.

### 3.1.3.1 Forces électrostatiques

Ces forces électrostatiques, également appelées forces capacitives, peuvent avoir des portées d'interaction de l'ordre du micromètre. Elles sont dues à la présence de charges de surface sur l'échantillon et/ou sur la pointe. Ces charges sont liées à des phénomènes physiques indépendantes de l'expérimentateur. En effet, l'échantillon subit des événements physico-chimiques plus ou moins violents : bombardements, transferts. . . Ceux-ci peuvent produire ou révéler des charges électrostatiques sur un isolant par des défauts de surface par exemple. A priori, les échantillons que nous avons utilisés ne sont pas chargés.

Les modèles permettant de résoudre ce problème d'électrostatique changent en fonction de la distance entre la pointe et la surface. Ainsi, pour de petites distances pointe-surface, le modèle sphère-plan, où la pointe est assimilée à une boule, est une bonne approximation. Si la distance devient supérieure à la centaine de nanomètres, ce modèle ne fonctionne plus et il faut alors utiliser un modèle ligne chargée-plan.

### 3.1.3.2 Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals, qui sont des forces de dispersion, résultent d'interactions dipolaires. Ces dipôles peuvent être considérés comme les dipôles individuels présents dans une molécule ou comme les orbitales électroniques d'un atome ou d'une molécule. Pour produire une attraction macroscopique à partir de ces interactions dipolaires, une sommation est faite sur l'ensemble de ces attractions atomiques ou moléculaires des matériaux considérés.

Le potentiel d'interaction dans le cas de systèmes atomiques est de type Lennard-Jones. Il s'écrit sous la forme d'une contribution répulsive en  $r^{-12}$  et attractive en  $r^{-6}$  :

$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C_{VdW}}{r^6} \quad (3.1)$$

Pour des distances inter-atomiques supérieures à un nanomètre, la contribution attractive à l'interaction est faible. Pour des distances inférieures à quelques angströms, la force associée au potentiel d'interaction est attractive et devient répulsive avec une dépendance rapide pour des distances inférieures à un ou deux angströms [6].

Le potentiel attractif de Van der Waals en  $r^{-6}$  peut être obtenu en calculant l'énergie d'interaction électrostatique entre atomes ou molécules et en la limitant aux contributions dipolaires. Cette hypothèse suppose que les distances entre atomes ou molécules sont grandes devant les dimensions atomiques.

Ce potentiel est généralement écrit sous la forme de trois contributions relatives à des interactions d'atomes ou de molécules présentant un moment dipolaire permanent d'orientation aléatoire ou non qui interagissent avec le moment dipolaire induit d'autres atomes ou molécules :

- le terme de *Keesom*, décrivant l'interaction entre deux dipôles permanents d'orientation aléatoire ;
- le terme de *Debye*, décrivant l'interaction entre un dipôle permanent d'orientation fixée ou non et un dipôle induit ;
- le terme de *London-Van der Waals*, également appelé terme de *dispersion*, décrivant l'interaction entre deux dipôles induits.

Les interactions de Keesom et Debye font intervenir des molécules polaires présentant des moments dipolaires d'orientation fixée ou non. L'interaction dispersive, décrite par F. London en 1931 [7], explique quant à elle l'interaction entre atomes ou molécules ne possédant pas de moment dipolaire permanent, elle est donc présente dans tous les matériaux, et elle représente dans notre cas le principal terme d'interaction entre les échantillons et les pointes.

Pour l'interaction pointe-surface, nous utilisons l'approche développée par Hamaker [8] qui considère les corps en interaction comme des assemblées d'atomes. Pour obtenir les lois de variation, nous sommions les interactions atome-atome sur les deux corps en interaction. Les expressions des interactions de Van der Waals des différents corps en interaction sont données sur la figure 3.5.

### 3.1.3.3 Forces répulsives

À l'échelle atomique, le principe d'exclusion de Pauli est responsable des forces inter-atomiques répulsives [10]. Nous définissons, dans le potentiel de Lennard-Jones (cf. équation 3.1), une loi de répulsion électrostatique des nuages électroniques en  $r^{-12}$ . En situation expérimentale, en AFM dynamique, il peut arriver que la pointe touche la surface. Prendre en compte les millions d'atomes impliqués dans ce contact macroscopique amènerait vite à un traitement atomistique lourd à manipuler. Il existe heureusement des modèles de continuum permettant de traiter plus facilement ce cas. Les plus connus sont le modèle de Hertz [11], ne tenant pas compte des effets d'adhésion, la théorie DMT (Derjaguin, Muller et Toporov [12]), tenant compte des faibles adhésions pointe-surface dans le cas d'une surface non déformable, et la théorie JKR (Johnson, Kendall et Roberts [13]) traitant les fortes adhésions avec un grand rayon de contact et des matériaux très déformables.

## 3.2 Modes de fonctionnement

Il existe deux modes de fonctionnement dynamique. La différence entre ces deux modes réside dans la forme du signal excitateur et dans les paramètres de l'oscillation qui sont maintenus constants :

- dans le mode Tapping ou modulation d'amplitude (AM), les signaux maintenus constants sont la force excitatrice et la fréquence de résonance de l'oscillateur. Les signaux enregistrés sont alors le retard de phase  $\varphi$  du système pointe-levier et l'amplitude d'oscillation  $A$  ;
- dans le mode non-contact résonant (NC-AFM) ou modulation de fréquence (FM), ce sont la phase  $\varphi$  et l'amplitude  $A$  de l'oscillateur qui sont maintenues constantes par une boucle électronique. Le système bouclé se met alors à auto-osciller : nous mesurons sa fréquence de résonance  $\nu$  et un signal appelé damping, proportionnel à la force excitatrice  $f_{exc}(t)$  nécessaire pour maintenir l'amplitude  $A$  constante. Nous verrons au paragraphe 3.2.2 que ce signal de damping est la tension continue de sortie du contrôle automatique de gain qui maintient l'amplitude  $A$  constante. Ce mode est souvent utilisé en mode attractif (la balance des forces est attractive), car il peut permettre un contraste à l'échelle atomique, voire même inférieur.

Les modes dynamiques permettent de former des images et des courbes d'approche-retrait. En mode image, l'asservissement des positions verticales de la céramique piézo-électrique se fait de façon à ce que le décalage de la fréquence par rapport à la fréquence de résonance soit constant. Les images enregistrées sont donc des images à décalage en fréquence constant. L'amplitude d'excitation nécessaire à l'oscillateur pour conserver l'amplitude à la résonance constante est mesurée en même temps que le signal de décalage en fréquence.

Les courbes d'approche-retrait, enregistrées durant les phases d'approche et de retrait de la pointe vers l'échantillon (voir figure 3.6), permettent de mesurer l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la distance pointe-surface, et ainsi d'obtenir des informations sur l'interaction entre la sonde et l'échantillon. Dans le cadre de notre étude du comportement mécanique des nanotubes de carbone fixés en bout de pointe AFM, nous verrons qu'elles permettent d'accéder aux propriétés physiques et mécaniques locales des nanotubes. Ces courbes montrent les variations de la fréquence de résonance  $\nu$  et du damping lors de cycles de montée-descente du tube piézo-électrique. Dans le cas d'une instabilité mécanique et donc d'un phénomène d'hysteresis, le décalage de fréquence  $\nu$  ne contient que l'information sur les interactions conservatives

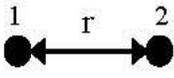
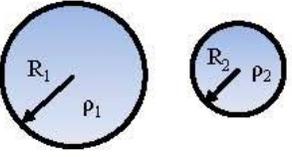
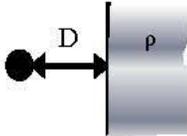
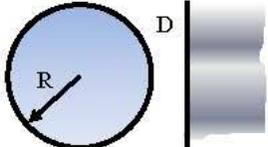
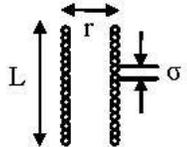
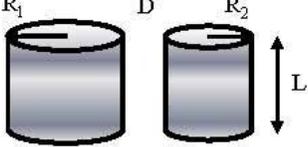
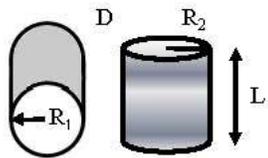
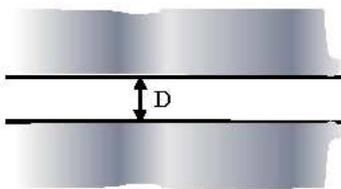
<p>Deux atomes</p>  <p><math>W = -C / r^6</math></p>	<p>Deux sphères</p>  <p><math>W = \frac{-H}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}</math></p>
<p>Atome-surface</p>  <p><math>W = -\pi C \rho / 6D^3</math></p>	<p>Sphère-surface</p>  <p><math>W = -HR / 6D</math></p>
<p>Deux chaînes de molécules parallèles</p>  <p><math>W = -3\pi CL / 8\sigma^2 r^5</math></p>	<p>Deux cylindres</p>  <p><math>W = \frac{HL}{12\sqrt{2}D^{3/2}} \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}</math></p>
<p>Deux cylindres croisés</p>  <p><math>W = -H \sqrt{R_1 R_2} / 6D</math></p>	<p>Deux surfaces</p>  <p><math>W = -H / 12\pi D^2</math> par unité de surface</p>

FIG. 3.5 – Expressions des interactions de Van der Waals entre corps de géométries différentes, calculées sur la base d'une sommation par paires (méthode de sommation d'Hamaker). La constante d'Hamaker est définie par  $H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$  où  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les nombres d'atomes par unité de volume dans les deux corps en interaction et  $C$  est le coefficient dans le potentiel atome-atome (en haut à gauche). Adaptation de la figure de la référence [9].

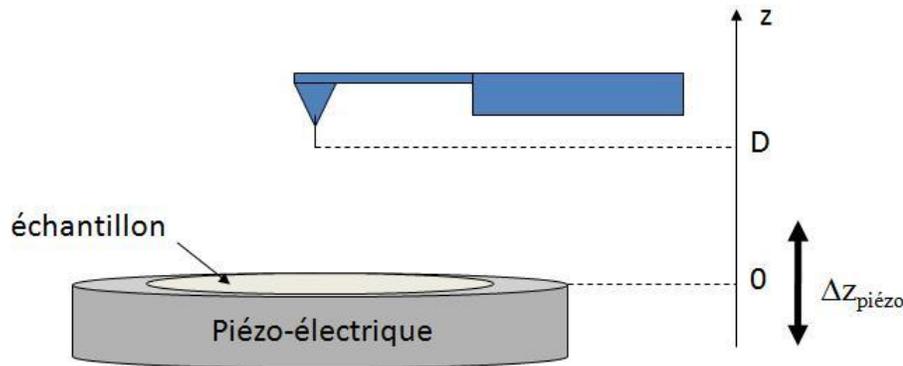


FIG. 3.6 – Schéma décrivant le mouvement vertical de la céramique piézo-électrique lors d'une courbe d'approche-retrait.

telles que l'élasticité et l'adhésion alors que le signal d'amortissement réagit uniquement aux variations des pertes d'énergie de l'oscillateur. En effet, une variation de la dissipation n'apporte qu'une contribution négligeable dans l'expression du décalage de fréquence; c'est pourquoi nous considérons que ce signal ne rend compte que des phénomènes conservatifs.

### 3.2.1 Mode AM-AFM (Modulation d'Amplitude) ou Tapping

Le mode Tapping a été conçu afin de réaliser des études sur les matériaux mous tels que les polymères ou les matériaux biologiques. Ce mode permet de minimiser les forces de cisaillement à l'interface entre la pointe et la surface au cours du balayage. Lors des expériences de contact, la force de frottement induite par le balayage de la pointe sur la surface peut être assez importante pour induire, par cisaillement, une déformation plastique de l'échantillon. Par exemple, considérons que la pointe exerce une force de 1 nN sur une aire de 10 nm<sup>2</sup>. La pression appliquée est alors de 0.1 GPa, donc suffisamment importante pour déformer plastiquement les échantillons les plus mous. Ces effets sont dommageables pour l'obtention de résultats reproductibles.

En mode Tapping, le point d'application de la force est normal à la surface et ne s'exerce que sur un intervalle de temps négligeable du balayage. Pour une oscillation à 300 kHz et un balayage de  $0,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , la pointe touche la surface sur une fraction de sa période d'oscillation, c'est-à-dire très inférieure à 3  $\mu\text{s}$ . Pourtant sur cet intervalle de temps, la surface ne s'est déplacée que de  $0,3 \mu\text{s} \times 0,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1} = 9 \cdot 10^{-14}\text{m}$ . En considérant une raideur pour l'ensemble pointe-levier de  $100 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , nous obtenons une force de 9 pN, ce qui est très faible. Cela assure un régime de réponse élastique en cisaillement de la surface, et la déformation plastique<sup>2</sup> est minimisée.

En mode Tapping, la fréquence d'excitation et l'excitation du support de levier sont maintenues constantes. Les signaux mesurés sont l'amplitude et le déphasage des oscillations. Le signal reçu par les photodiodes est échantillonné deux fois, une première fois dans la détection synchrone (où ce signal est de nouveau transformé en signal analogique pour les sorties) et une seconde fois pour l'enregistrement des courbes. L'amplitude et le déphasage des oscillations sont obtenus grâce à la détection synchrone. Pour la formation des images, la position de la surface est asservie sur une amplitude d'oscillation  $A_C$ , qui sera alors l'amplitude de consigne. Sont

<sup>2</sup>La déformation plastique est la déformation irréversible d'une pièce; elle se produit par un ré-arrangement de la position des atomes. Elle permet d'absorber l'énergie d'un choc et augmente la capacité de résistance à la rupture. Cette déformation peut se modéliser comme un frottement solide : il y a une résistance à la déformation, mais la déformation est définitive. La déformation plastique est toujours associée à la déformation élastique. Par exemple, si l'on considère un ressort, celui-ci va se déformer si on lui applique une force de traction au-delà de sa capacité d'allongement élastique.

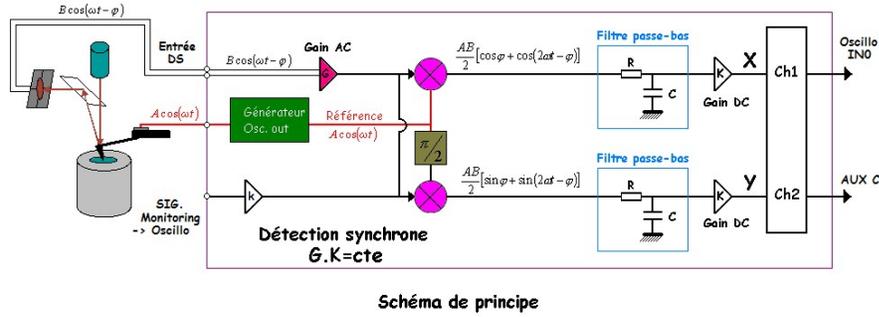


FIG. 3.7 – Schéma de principe de la détection synchrone (Perkin Elmer Instruments)

alors enregistrés simultanément, en chaque point de la zone imagée, la hauteur  $h$  du tube piézo-électrique permettant d'obtenir  $A = A_C$ , et le retard de phase  $\varphi$  de l'oscillateur. Les images ainsi obtenues sont dites respectivement « en hauteur » et « de contraste de phase ». Le contraste des deux images est formé par les variations de  $h$  et de  $\varphi$ .

Le signal de tension provenant des photodiodes contient également le bruit électronique de la chaîne. La détection synchrone va extraire le signal net.

Son principe général est représenté sur la figure 3.7.

- multiplication de la tension de sortie des photodiodes par des tensions en phase et en quadrature de phase avec le signal exciteur  $a_{exc} \cos(\omega t)$  puis filtrage passe-bas :

$$Z_0 = \frac{AB}{2} \cos \varphi$$

–

$$Z_{\pi/2} = \frac{AB}{2} \sin \varphi$$

- calcul de l'amplitude et de la phase :

$$A = 2\sqrt{\left(Z_0^2 + Z_{\pi/2}^2\right)}$$

–

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z_{\pi/2}}{Z_0}\right)$$

Le produit des gains AC et DC est constant [14].

Un des inconvénients de la modulation d'amplitude est sa sensibilité au facteur de qualité<sup>3</sup>  $Q$  de l'oscillateur. Le régime d'oscillation transitoire est contrôlé par le facteur de qualité et son temps d'amortissement est donné par la relation  $\tau = \frac{2Q}{\omega_0}$ . Un facteur  $Q$  élevé implique donc des contraintes importantes sur le temps d'acquisition des signaux. En effet, la forte dépendance du facteur de qualité entraîne une augmentation du temps caractéristique de l'oscillateur, reflétant

<sup>3</sup>Le facteur de qualité d'un oscillateur est le rapport entre l'énergie stockée dans le système oscillant et l'énergie d'entrée nécessaire pour conserver un mouvement stationnaire. Il est lié à la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance Lorentzienne; plus le facteur de qualité est important, plus la courbe est étroite, moins il y a d'énergie dissipée par cycle d'oscillation. Le facteur de qualité est défini par l'expression suivante :  $Q = \frac{k}{\gamma_0 \omega}$ . Les leviers commerciaux ont des facteurs de qualité typiquement de l'ordre de 500 dans l'air, quand le levier est loin de la surface. Un facteur de qualité de l'ordre de 500 donne une dissipation de l'ordre de :  $\gamma_0 = \frac{k}{Q\omega} = \frac{25}{500 \times 10^6} = 5.10^{-8} kg.s^{-1}$ . La valeur du facteur de qualité chute jusqu'à une valeur comprise entre 1 et 10 lorsque le levier oscille en milieu liquide et augmente jusqu'à plusieurs milliers lorsque le levier oscille dans le vide. Le facteur de qualité est un paramètre essentiel dans les expériences dynamiques [15].

la durée des régimes transitoires due à une modification d'interaction. Étant donné que le régime stationnaire doit être atteint pour obtenir une description quantitative des variations des observables  $A$  et  $\varphi$ , l'augmentation du temps caractéristique est compensée par la diminution du temps caractéristique de variation de l'interaction. Cela se traduit expérimentalement par une diminution de la fréquence de balayage vertical dans le cas des courbes d'approche-retrait et horizontal dans le cas des images.

Les mesures doivent donc être effectuées à des vitesses d'autant plus faibles que le facteur de qualité est élevé, ce qui a pour conséquence une intégration de la dérive de la position de l'échantillon sur des temps plus longs.

### 3.2.2 Mode FM-AFM (Modulation de Fréquence) ou Non-Contact résonant (NC-AFM)

Dans le but de remédier au temps transitoire correspondant à la bande passante du levier et d'augmenter la sensibilité de détection, Albrecht et son équipe ont mis au point en 1991 [16] une méthode différente pour mesurer l'interaction entre la pointe et l'échantillon : le levier est inséré dans une boucle électronique d'auto-oscillation dans laquelle les signaux détectés sont la fréquence d'oscillation et le gain nécessaire pour maintenir l'amplitude constante. Ce mode est celui de la modulation de fréquence, appelé également non contact.

Initialement, le mode Non-Contact a été développé pour pouvoir fonctionner en détectant des variations de fréquence de résonance sans qu'il y ait contact entre la pointe et la surface, d'où son nom. Giessibl a exploité, en 1995 [17], le mode FM-AFM et a ainsi montré qu'il était possible d'obtenir avec un microscope à force atomique un contraste à l'échelle atomique dans des conditions extrêmes (ultra vide et basses températures), contraste difficilement accessible aux autres modes d'imagerie AFM. Par la suite, d'autres équipes ont développé cette même instrumentation et montré qu'il était possible d'obtenir des contrastes de quelques dizaines de picomètres.

Lorsque le microscope fonctionne en mode FM-AFM, les signaux sont détectés par l'intermédiaire d'une chaîne électronique complexe comportant une boucle de rétroaction<sup>4</sup>. Le but est de fixer la phase de l'oscillateur à  $-\pi/2$  et de maintenir l'amplitude d'oscillation constante.

Ce mode exploite de façon similaire au mode Tapping le comportement non-linéaire de l'oscillateur au voisinage de la surface. La mesure se fait sur l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la distance pointe-surface ainsi que sur l'amplitude d'excitation (pour ne pas confondre avec l'amplitude d'un signal sinusoïdal) nécessaire pour conserver constante cette amplitude. Cette méthode de modulation de fréquence, à distinguer de la méthode de modulation d'amplitude du mode Tapping, a été proposée pour la microscopie à force atomique en vue de faire une cartographie des forces d'interaction entre la pointe et la surface en non-contact.

Un développement du premier ordre exprime la dissipation de l'oscillateur constitué par le levier et la pointe avec un coefficient de dissipation  $\gamma$  donnant la relation linéaire pour la force dissipative  $F = -\gamma v$  où  $v$  est la vitesse de l'oscillateur. Le coefficient total de dissipation de l'oscillateur s'écrit [18] :

$$\gamma_{tot} = \gamma_0 + \gamma_{int} \quad (3.2)$$

où  $\gamma_0 = \frac{m\omega_0}{Q} = \frac{k_C}{2\pi\nu_0 Q}$  est le coefficient de dissipation sans interaction,  $m$  la masse effective de l'oscillateur,  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  la pulsation de l'oscillateur et  $Q$  son facteur de qualité.

Le signal de damping est proportionnel au coefficient d'amortissement  $\gamma$  de l'oscillateur sans interaction. Il est inversement proportionnel au facteur de qualité  $Q$  de l'oscillateur et au gain  $G$ .

<sup>4</sup>La boucle de rétroaction est très utilisée dans le traitement de signaux électroniques. Elle permet d'améliorer le fonctionnement des amplificateurs de signaux et de fabriquer des opérateurs analogiques performants. Elle est aussi utilisée pour réaliser des comparateurs de signaux et des oscillateurs quasi-sinusoïdaux. L'asservissement permet de maintenir constante une caractéristique de l'oscillateur (fréquence de résonance ou amplitude par exemple).

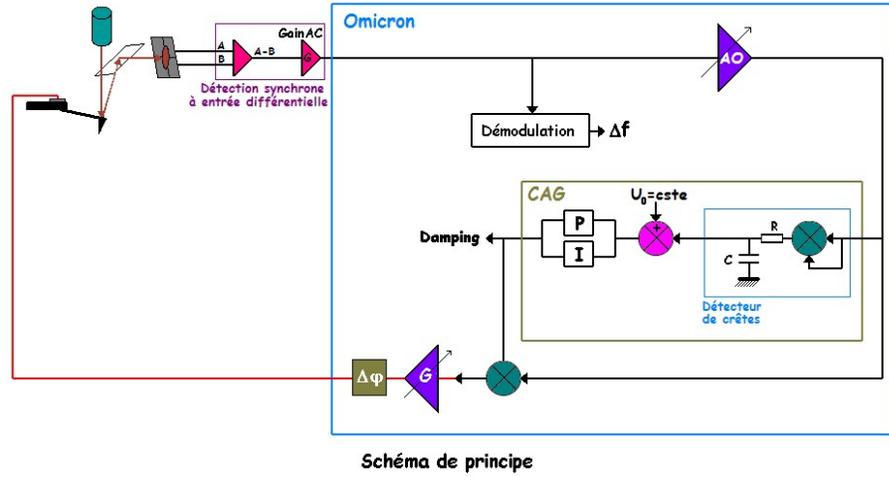


FIG. 3.8 – Schéma de principe de l'électronique OMICRON

En considérant que  $\frac{1}{Q} = \frac{\gamma_0}{m\omega_0}$  et que la constante de raideur s'écrit  $k = m\omega_0^2$ , où  $m$  est la masse effective de l'oscillateur et  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  sa pulsation, le damping, noté Damp, a pour expression :

$$Damp = \frac{\omega}{k} \frac{A}{G} (\gamma_0 + \gamma_{int}) \quad (3.3)$$

où  $\gamma_0$  est le coefficient d'amortissement sans interaction, et  $\gamma_{int}$  le coefficient d'amortissement lorsque l'oscillateur est en interaction avec la surface.

Pour un gain  $G$  constant, une augmentation du facteur de qualité provoque donc une diminution du signal de damping correspondant à la dissipation de l'oscillateur sans interaction. Expérimentalement, le signal de damping peut varier entre 0 et 10 volts. Une variation du facteur de qualité entraîne alors un décalage de la courbe de dissipation sur l'échelle 0 – 10V et une variation du gain  $G$  engendre une dilatation ou un rétrécissement sur cette même échelle. En pratique, il est nécessaire de choisir un gain  $G$  qui permette, pour un facteur de qualité donné, d'insérer l'ensemble de la variation de  $\gamma_{int}$  que l'on souhaite observer dans la fenêtre 0 – 10V.

Contrairement au mode Tapping, le régime d'oscillation transitoire en modulation de fréquence dépend uniquement des gains proportionnel et intégral de la boucle d'auto-oscillation. L'augmentation du facteur de qualité ne s'accompagne donc pas dans ce mode d'une augmentation du temps de mesure.

Nous avons à notre disposition deux électroniques différentes : une électronique OMICRON et une électronique NANOSURF (équipée d'une boucle à verrouillage de phase : PLL pour Phase Locked Loop). Le principe de ces deux électroniques est schématisé sur la figure 3.8 et la figure 3.9.

Dans les deux électroniques se retrouvent des éléments similaires, tels que la boucle d'auto-oscillation et le contrôle automatique de gain (CAG).

- La boucle d'auto-oscillation (boucle principale représentée en gras sur les figures 3.8 et 3.9) comporte le système point-levier. Elle peut se schématiser comme sur la figure 3.10. Le signal de sortie est réinjecté à l'entrée par l'intermédiaire de la chaîne de retour. La boucle doit satisfaire la condition de Barkhausen : à la fréquence de résonance  $\omega_0$ , nous devons avoir  $A(j\omega_0) \cdot B(j\omega_0) = 1$ , où  $A(\omega)$  et  $B(\omega)$  sont deux fonctions de transfert complexes, de la chaîne aller comprenant l'oscillateur AFM et les photodiodes, et de la chaîne retour comprenant l'électronique de mesure (Omicron ou Nanosurf). Il faut donc que le produit des modules soit égal à 1 et que la somme des phases soit nulle.

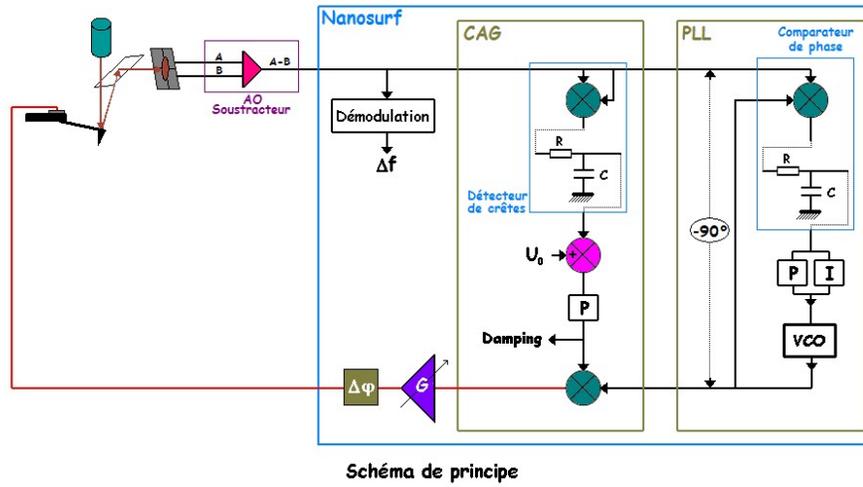


FIG. 3.9 – Schéma de principe de l'électronique NANOSURF (PLL)

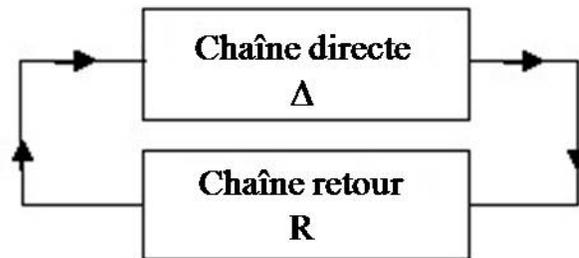


FIG. 3.10 – Schéma de la boucle d'auto-oscillation

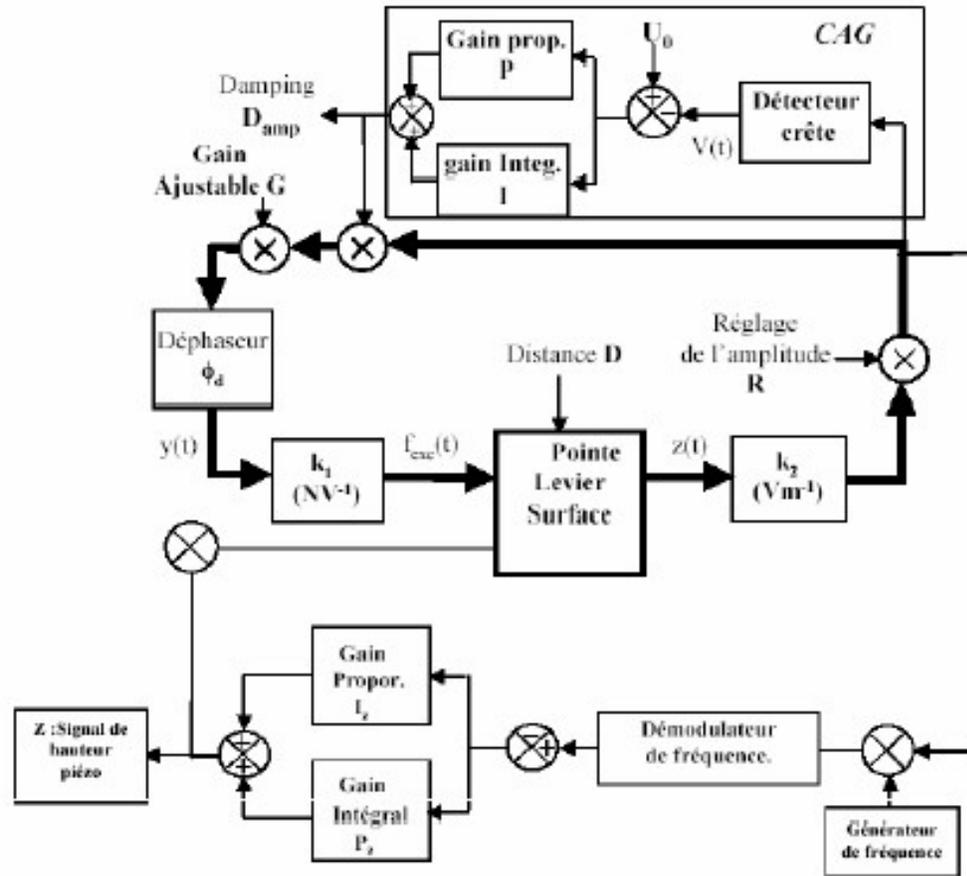


FIG. 3.11 – Schéma de principe de l'électronique OMICRON. Les constantes  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les constantes d'appareil du piézoélectrique excitant le levier, et des photodiodes et du convertisseur courant-tension transformant la déflexion mécanique en une tension.

- La boucle d'asservissement en amplitude (ou contrôle automatique de gain CAG) assure le maintien de l'amplitude d'oscillation du levier constante et permet la mesure du signal de damping (dissipation). Le détecteur crête multiplie le signal d'entrée par lui-même et délivre une tension qui est ensuite comparée à une tension de référence  $U_0$ . Les modules de gain proportionnel et intégral corrigent le signal jusqu'à obtenir une tension égale à  $U_0$  et le réinjectent dans la boucle d'auto-oscillation : c'est le signal de damping.

### 3.2.2.1 Électronique OMICRON

L'ensemble levier - interaction pointe-surface - électronique OMICRON peut se schématiser de façon plus détaillée sur la figure 3.11.

La boucle d'auto-oscillation est représentée en traits gras. Le signal en sortie des photodiodes est envoyé sur la détection synchrone (ici cette dernière ne sert qu'à amplifier le signal). Le signal extrait est alors envoyé dans un démodulateur de fréquence. Celui-ci mesure les variations de la fréquence d'oscillation par rapport à la fréquence de résonance. Ces écarts en fréquence sont principalement dus aux interactions pointe-surface.

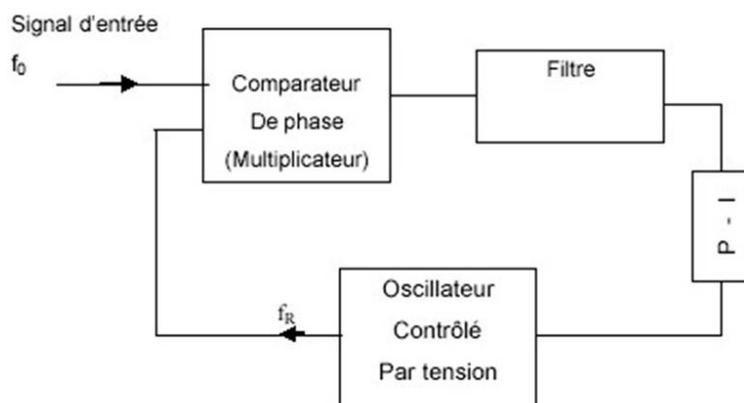


FIG. 3.12 – Schéma de principe de la boucle à verrouillage de phase (PLL)

Le démodulateur délivre une tension proportionnelle à la fréquence. Cette tension est ensuite soustraite à une tension de référence, image de la fréquence de référence  $f_R$ . Pour le mode image, la différence des tensions, proportionnelle à  $\Delta f = f_R - f_{osc}$ , pilote un régulateur P-I (Proportionnel-Intégral) identique à celui du CAG (Contrôle Automatique de Gain), dont le signal de sortie est appliqué à la céramique piézo-électrique déplaçant l'échantillon suivant l'axe des  $z$ . Le signal de sortie de ce Contrôle Automatique de Gain est le signal de damping.

Le CAG maintient l'amplitude du signal constante. En effet, cette dernière est extraite grâce à un détecteur crête, puis comparée à une tension de référence ; en état stationnaire, un régulateur P-I maintient la différence entre la tension du détecteur crête et celle de référence nulle.

### 3.2.2.2 Électronique NANOSURF

Le principe du mode FM-AFM avec l'électronique NANOSURF est identique à celui du FM OMICRON (boucle d'auto-oscillation et CAG) avec un module supplémentaire : la boucle à verrouillage de phase ou PLL (Phase Locked Loop) (figure 3.12). L'idée est de réinjecter un signal moins bruité plutôt que de multiplier par le signal issu des photodiodes.

La boucle à verrouillage de phase est très utilisée dans les montages avec une détection synchrone ou à modulation de fréquence. Elle permet de comparer, en fréquence et en phase, la sortie d'un oscillateur, à fréquence accordée par la tension VCO, à celle d'un oscillateur de référence, à fréquence fixée.

Le comparateur de phase reçoit et compare la phase et la fréquence  $f_0$  du circuit de sortie avec une fréquence de référence externe  $f_R$  et génère une tension d'erreur variable correspondante. Cette tension d'erreur est alors filtrée par un filtre passe-bas et envoyée à l'entrée de contrôle du VCO. Chaque différence de phase ou de fréquence, entre  $f_0$  et  $f_R$ , est progressivement réduite à zéro. Lorsque ce phénomène se produit, la boucle est dite verrouillée. L'entrée du VCO donne le signal du déplacement de fréquence.

## 3.3 Les nanotubes de carbone en tant que nanosondes AFM

Outre les nombreuses applications possibles décrites dans l'introduction, le nanotube de carbone s'est rapidement avéré être un bon candidat en tant que nanosonde grâce à son fort rapport d'aspect, combinant un diamètre très faible, pouvant descendre jusqu'à 1 nm, et une longueur pouvant atteindre quelques micromètres. Nous verrons que les nanotubes présentent encore bien d'autres avantages en tant que nanosondes AFM.

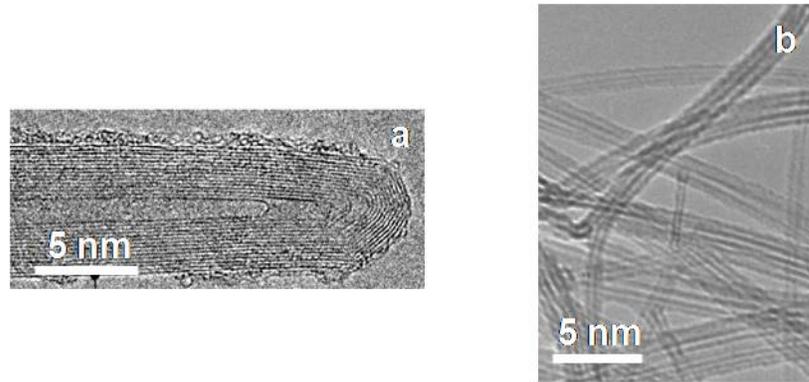


FIG. 3.13 – Images en Microscopie Électronique à Transmission de nanotubes de carbone : (a) un nanotube multiparois; (b) des nanotubes monoparois.

Malgré les nombreuses études théoriques et expérimentales effectuées à leur sujet, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont toujours l'objet de nombreux travaux, principalement dans le but de disposer de pointes AFM robustes et avec une grande résolution [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25].

Attacher un nanotube de carbone, qu'il soit mono ou multiparois (voir figure 3.13) à l'apex d'une pointe commerciale en silicium modifie fortement le comportement mécanique du système levier-pointe en silicium approchant une surface. Les informations concernant les nanotubes eux-mêmes sont d'un grand intérêt pour leur utilisation dans les NEMS (Nano Electro Mechanical Systems) et dans les nanotechnologies en général, et pourtant leurs propriétés mécaniques sont difficilement accessibles par les techniques standard de caractérisation mécanique.

La réponse mécanique d'une structure dépend de ses conditions d'ancrage. Une façon d'aborder ce problème délicat est d'étudier deux cas limites : le premier où l'extrémité glisse librement sur la surface, le deuxième où l'extrémité du tube est coincée sur la surface (voir figure 3.14). Les résultats expérimentaux seront ainsi discutés et comparés aux prédictions issues d'un développement analytique modélisant le décalage de la fréquence de résonance en fonction de la déformation mécanique.

L'utilisation d'un nanotube de carbone à l'apex d'une pointe AFM possède de nombreux avantages : les nanotubes de carbone présentent un fort rapport d'aspect, ce qui peut permettre d'étudier différents types de surfaces, y compris celles aux bords très abruptes. En outre, la combinaison des paramètres géométriques des nanotubes de carbone et leur fort module élastique (de l'ordre du THz) permet d'avoir à la fois une grande solidité mécanique et un comportement flexible, ce qui peut empêcher les modifications de l'apex de la pointe. Les nanotubes présentent également l'avantage d'avoir une interaction plus faible que les pointes AFM classiques. Enfin les nanotubes de carbone sont chimiquement inertes. Toutes ces caractéristiques donnent la possibilité d'avoir une pointe AFM robuste qui resterait stable après plusieurs mesures AFM. Cependant, lorsqu'un nanotube est couché entre l'apex d'une pointe et une surface, le décalage de la fréquence de résonance et le signal de dissipation en mode FM-AFM sont profondément modifiés et vont refléter principalement la réponse mécanique du nanotube. C'est pourquoi il est essentiel de comprendre le comportement oscillatoire du levier AFM avec nanotube de carbone avant d'utiliser ces nanotubes de carbone pour imager des surfaces.

Le nanotube de carbone n'est pas fragile, et se courbe facilement au lieu de se casser. Néanmoins, sa grande flexibilité rend le contact entre le nanotube et la surface souvent difficile à déterminer. Ce contact détermine les conditions aux limites (voir figure 3.14), et donc les propriétés mécaniques du nanotube de carbone. De plus, l'utilisation de ses propriétés conductrices, qu'elles soient métalliques ou semi-conductrices, dépendent fortement du contact entre le nano-

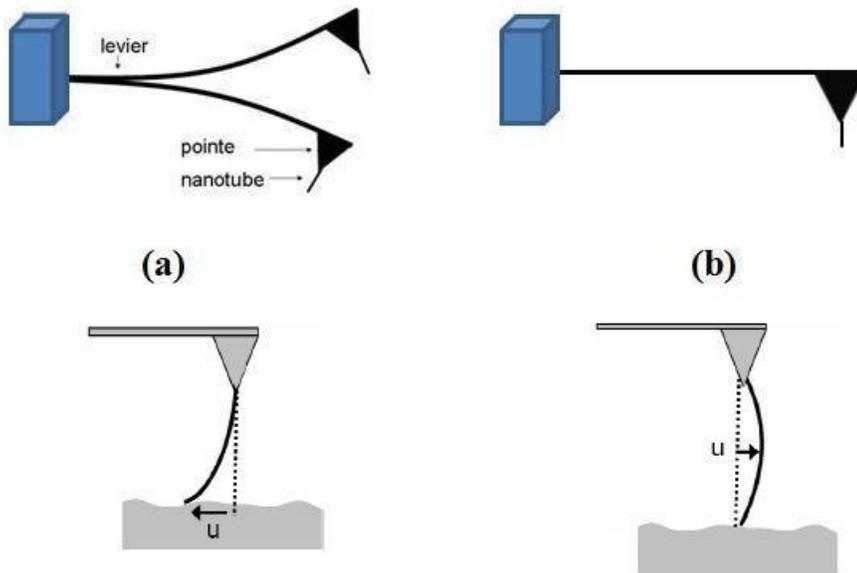


FIG. 3.14 – Schéma représentant les deux cas limites d’ancrage d’une pointe AFM terminée par un nanotube de carbone. Dans le cas (a), le levier est encastré sur le support mais la pointe reste libre et l’extrémité du tube pourra alors glisser librement sur la surface. Nous sommes dans le cas du modèle d’une poutre encastrée-libre. Dans le cas (b), le levier est encastré sur le support et en position bloquée sur la surface. Le levier est donc encastré à ses deux extrémités et l’extrémité du tube restera coincée sur la surface. Nous sommes dans le cas du modèle d’une poutre encastrée-encastrée. La déformation élastique  $u$  du nanotube est elle aussi schématisée dans des conditions de glissement (a) et de piégeage par la surface (b) en fonction du déplacement vertical. Dans le régime élastique et dans le cas de forces faibles, la déformation élastique  $u$  est proportionnelle au déplacement vertical.

tube et le dispositif. Dans ce domaine, le nanotube de carbone doit être adapté à l'intégration électronique, ce qui nécessite de contrôler le contact entre le nanotube et le substrat.

Différentes méthodes existent pour obtenir un contact fiable entre le nanotube de carbone et la surface. Le contrôle du contact du nanotube est également utilisé comme une voie de nanofabrication et a été appliqué au raccourcissement des nanotubes [26]. La maîtrise de la longueur des nanotubes est essentielle, particulièrement dans le cas où les nanotubes sont utilisés en tant que pointes AFM. Une autre stratégie souvent employée est une fonctionnalisation chimique du nanotube de carbone [27]. Avec une modification chimique appropriée, une interaction spécifique peut être obtenue en renforçant l'adhésion du nanotube de carbone à un endroit donné. Néanmoins, l'inconvénient est de comprendre véritablement l'influence des espèces chimiques pour conserver les propriétés conductrices.

### 3.4 Modélisation du comportement mécanique d'un nanotube de carbone ou d'un nano-cylindre

L'étude de la compétition entre l'adhésion de l'extrémité de la pointe ou d'une partie d'une tube couchée sur la surface et l'élasticité du tube est primordiale pour anticiper l'influence du contact du nanotube de carbone. La force d'adhésion varie comme la taille de la zone de contact entre le nano-objet et le substrat : plus la force d'adhésion est faible, plus la zone de contact et par conséquent la résolution de l'image seront petites. De plus, dans le cas du nanotube de carbone, en raison de son fort rapport d'aspect, la force élastique peut être très faible, alors que la force d'adhésion, qui varie en  $LR^{1/2}$  pour un cylindre de rayon  $R$  couché sur une surface sur une longueur  $L$ , peut être importante. Ainsi, le nanotube de carbone peut être facilement déformé, de telle sorte que la zone de contact augmente considérablement à cause de la faiblesse de la force élastique comparée à la force d'adhésion.

Afin de pouvoir analyser les résultats expérimentaux obtenus sur les nanotubes de carbone et sur les nano-cylindres utilisés en tant que sondes AFM, nous utilisons une modélisation basée sur le principe de moindre action [15, 28]. Concernant l'adhésion, la ligne que nous suivons rappelle l'approche théorique donnée dans la référence [29], comme détaillé par la suite.

#### 3.4.1 Description du modèle

Notre but principal est de décrire les effets de la force d'adhésion et de la force élastique à la fois sur le déplacement de fréquence et sur les courbes de dissipation. Nous nous plaçons pour cela dans le cadre de la description de l'oscillateur harmonique en interaction. En tenant compte de la très faible raideur du nanotube, nous cherchons donc une solution harmonique.

Le lagrangien de l'oscillateur sans interaction s'écrit :

$$L_0 = \frac{1}{2}m\dot{Z}^2 - \frac{1}{2}m\omega_0^2 Z^2 + F_0 Z \cos \omega t - \gamma_0 Z \dot{Z} \quad (3.4)$$

les variables soulignées représentant les grandeurs non variées.

À partir de la fonction d'essai harmonique  $Z(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ , nous obtenons pour l'action calculée sur une période  $S_0 = \int_0^T L_0 dt$ , ou encore le lagrangien effectif  $L_0 = \frac{1}{T} S_0$ , ce qui donne

$$L_0 = \frac{1}{4}m\omega^2 A^2 - \frac{1}{4}m\omega_0^2 A^2 + \frac{1}{2}F_0 A \cos \phi - \frac{\gamma_0}{2} A \underline{A} \omega \sin(\phi - \underline{\phi}) \quad (3.5)$$

Nous pouvons à présent traiter n'importe quelle force d'interaction  $F_i$  en prenant une expression du type  $L_i = F_i(\underline{Z})Z$  où la force d'interaction est calculée le long de la trajectoire extrémale, c'est-à-dire qui ne varie pas lors de l'opération de recherche de la stationnarité de l'action. Nous définissons de la même façon un lagrangien d'interaction effectif en moyennant sur une période :

$$L_i = \frac{1}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) A \cos(\omega t + \phi) dt \quad (3.6)$$

Le lagrangien effectif total est simplement la somme de ces deux expressions :

$$L = L_0 + L_i \quad (3.7)$$

L'application du principe de moindre action ou de façon équivalente les équations d'Euler-Lagrange sur le lagrangien effectif conduisent aux relations :

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \phi} = 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

ce qui donne à partir des expressions de  $L_0$  et  $L_i$  :

$$\begin{cases} \frac{1}{2} m (\omega^2 - \omega_0^2) A + \frac{1}{2} F_0 \cos \phi - \frac{\gamma_0}{2} A \omega \sin(\phi - \underline{\phi}) + \frac{1}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) \cos(\omega t + \phi) dt = 0 \\ -\frac{1}{2} F_0 A \sin \phi - \frac{\gamma_0}{2} A A \omega \cos(\phi - \underline{\phi}) - \frac{1}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) A \sin(\omega t + \phi) dt = 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

Nous obtenons alors :

$$\begin{cases} m (\omega^2 - \omega_0^2) A = -F_0 \cos \phi - \frac{2}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) \cos(\omega t + \phi) dt \\ F_0 \sin \phi = \gamma_0 A \omega + \frac{2}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) \sin(\omega t + \phi) dt \end{cases} \quad (3.10)$$

En mode FM (modulation de fréquence), nous nous plaçons à la résonance soit à  $\phi = -\frac{\pi}{2}$ . Les expressions précédentes se simplifient alors en :

$$\begin{cases} m \omega_0^2 \left( \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - 1 \right) A = -\frac{2}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) \cos(\omega t + \phi) dt \\ F_0 = \gamma_0 A \omega + \frac{2}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) \sin(\omega t + \phi) dt \end{cases} \quad (3.11)$$

La pulsation n'étant jamais très éloignée de la pulsation libre, nous pouvons écrire  $\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - 1 = 2 \frac{\Delta \omega}{\omega_0}$ . De plus, la force d'excitation et la dissipation sont reliées en régime libre par l'équation  $\gamma_0 A \omega = F_0$ . En régime d'interaction, nous pouvons alors définir une dissipation effective (notée  $\gamma$ ) par la relation  $F_0 = \gamma A \omega$ .

Posons alors :

$$\begin{cases} f_i = \frac{2}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) \cos(\omega t + \phi) dt \\ g_i = \frac{2}{T} \int_0^T F_i(\underline{Z}) \sin(\omega t + \phi) dt \end{cases} \quad (3.12)$$

Pour le calcul des coefficients de Fourier, il paraît plus simple d'introduire la variable  $\theta = \omega t$ . Le décalage en temps effectué précédemment donne pour expression de la fonction d'essai  $Z = A \cos(\omega t)$ , soit en introduisant la variable  $\theta$  définie ci-dessus  $Z = A \cos \theta$ . Ainsi, nous obtenons plus simplement :

$$\begin{cases} f_i = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F_i(\theta) \cos(\theta) d\theta \\ g_i = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F_i(\theta) \sin(\theta) d\theta \end{cases} \quad (3.13)$$

En prenant comme origine des temps l'instant où l'oscillateur est en élongation maximale, nous pouvons écrire plus simplement :

$$\begin{cases} f_i = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} F_i(\underline{Z}) \cos(\omega t + \phi) dt \\ g_i = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} F_i(\underline{Z}) \sin(\omega t + \phi) dt \end{cases} \quad (3.14)$$

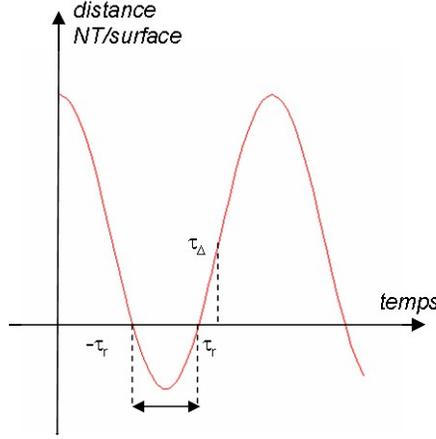


FIG. 3.15 – Modélisation du comportement mécanique du nanotube.  $\tau_r$  est le temps de résidence, c'est-à-dire le temps durant lequel le nanotube est en interaction avec la surface.  $\tau_\Delta$  est le temps correspondant à la distance nécessaire pour décoller le nanotube de la surface.

$f_i$  et  $g_i$  s'interprétant alors comme les composantes de Fourier de l'interaction calculées avec comme origine des temps l'instant où l'oscillateur est en élongation maximale, comme indiqué précédemment.

Nous obtenons alors les relations :

$$\begin{cases} \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{1}{2kA} f_i \\ \gamma = \gamma_0 + \gamma_i \end{cases} \quad (3.15)$$

avec  $\gamma_i = \frac{g_i}{A\omega_0}$  la dissipation supplémentaire liée à l'interaction.

Les équations 3.11 sont générales et similaires à celles utilisées dans les références [15, 30]. L'hypothèse principale est que la contribution des harmoniques d'ordre supérieur est négligeable. En d'autres termes, nous supposons que la force de l'interaction et que son gradient de force effectif sont faibles par rapport à la valeur de la constante de raideur du levier [31, 32]. Comme dans la plupart des cas, les constantes de raideur des nanotubes de carbone sont inférieures au  $N.m^{-1}$ , cette approximation est tout à fait valable lorsque les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont étudiées avec une constante de raideur de levier de l'ordre de quelques dizaines de  $N.m^{-1}$ , voire même quelques  $N.m^{-1}$ .

### 3.4.2 Application du modèle au nanotube de carbone

En première approximation, nous modélisons l'interaction du nanotube avec la surface en prenant une raideur différente dans la phase répulsive (raideur notée  $k_r$ ) et dans la phase attractive (raideur notée  $k_a$ ) avec une hystérésis entre l'aller et le retour. La modélisation du comportement mécanique du nanotube est schématisée sur la figure 3.15.

Au cours d'une période centrée sur un temps de référence correspondant à l'instant d'élongation maximale, nous avons tout d'abord une réponse différente dans la phase de compression et dans la phase d'élongation du nanotube. En outre, il existe une asymétrie lorsque le nanotube est en régime de contact intermittent qui disparaît dès que le nanotube passe en régime de contact permanent (figure 3.16).

Nous aurons donc des expressions différentes des coefficients de Fourier dans les régimes de contact intermittent et de contact permanent.

Dans le cas du régime de contact intermittent, nous avons :

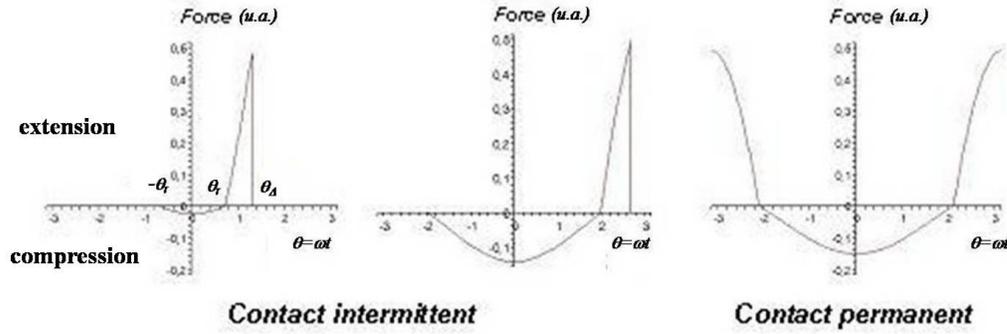


FIG. 3.16 – Évolution de la force subie par le nanotube de carbone en fonction de la variable angulaire  $\theta = \omega t$  pendant un cycle d'oscillation (de  $-\pi$  à  $+\pi$ ). Les réponses sont différentes en phase de compression et en phase d'extension du nanotube. Loin de la surface, sur la partie gauche de la courbe, la force exercée sur le nanotube est nulle jusqu'au premier contact qui apparaît à  $-\theta_r$ , ensuite le nanotube est comprimé. Dans la courbe retour (correspondant à  $\omega t > 0$ ), le nanotube est à nouveau comprimé jusqu'à  $\theta_r$ , puis est étiré jusqu'à  $\theta_\Delta$ . Noter l'asymétrie en régime de contact intermittent qui disparaît lors du passage en régime de contact permanent et qui s'accompagne d'une disparition de la dissipation.

$$F_i(\theta) = \begin{cases} -k_r (A \cos \theta - D) & \text{pour } -\theta_r \leq \theta \leq \theta_r \\ -k_a (A \cos \theta - D) & \text{pour } \theta_r \leq \theta \leq \theta_\Delta \end{cases} \quad (3.16)$$

où les phases  $\theta_r$  et  $\theta_\Delta$  sont reliés aux temps de résidence (figure 3.15), soit à la durée de la phase de compression et à la durée de la phase d'extension par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} A \cos \theta_r - D &= 0 & \text{soit } \theta_r &= \arccos\left(\frac{D}{A}\right) = \arccos(d) \\ D - A \cos \theta_\Delta &= \frac{F_a}{k_a} = \Delta & \text{soit } \theta_\Delta &= \arccos\left(\frac{D-\Delta}{A}\right) = \arccos(d-\delta) \end{aligned} \quad (3.17)$$

où  $F_a$  est la force d'adhésion ou force maximale d'extension que le nanotube peut supporter avant de lâcher et de revenir à sa position d'équilibre, et  $\delta = \frac{\Delta}{A}$  la distance normalisée nécessaire pour décoller le nanotube de la surface.

Nous trouvons alors :

$$\begin{aligned} f_i &= -\frac{2Ak_r}{\pi} \left[ \frac{\theta_r}{2} + \frac{1}{4} \sin 2\theta_r - \left(\frac{D}{A}\right) \sin \theta_r \right] \\ &\quad - \frac{Ak_a}{\pi} \left[ \frac{\theta_\Delta - \theta_r}{2} + \frac{1}{4} (\sin 2\theta_\Delta - \sin 2\theta_r) - \left(\frac{D}{A}\right) (\sin \theta_\Delta - \sin \theta_r) \right] \end{aligned} \quad (3.18)$$

et donc pour le décalage en fréquence :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega}{\omega_0} &= -\frac{1}{2kA} f_i = \frac{1}{\pi} \frac{k_r}{k} \left[ \frac{\theta_r}{2} + \frac{1}{4} \sin 2\theta_r - \left(\frac{D}{A}\right) \sin \theta_r \right] \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \frac{k_a}{k} \left[ \frac{\theta_\Delta - \theta_r}{2} + \frac{1}{4} (\sin 2\theta_\Delta - \sin 2\theta_r) - \left(\frac{D}{A}\right) (\sin \theta_\Delta - \sin \theta_r) \right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

En séparant les contributions dues aux interactions répulsives et attractives, nous obtenons :

$$\frac{\Delta\omega_a}{\omega_0} = \frac{1}{2\pi k_C} \left\{ \frac{k_a}{2} \left( \arccos(d-\delta) - \arccos(d) + d\sqrt{1-d^2} - (d+\delta)\sqrt{1-(d-\delta)^2} \right) \right\} \quad (3.20)$$

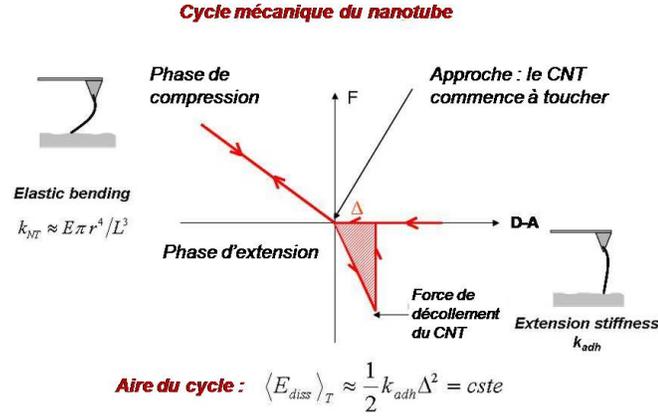


FIG. 3.17 – Cycle mécanique incluant l’hystérésis d’adhésion. La raideur intervenant dans la phase attractive, notée  $k_{adh}$ , a pour expression  $k_{adh} \sim Y \frac{S}{L}$ , alors que la raideur intervenant dans la phase répulsive, notée  $k_r$ , est définie par  $k_r \sim Y \frac{r^4}{L^3}$ . Nous obtenons donc  $Y \gg Y \left(\frac{r}{L}\right)^2$ . La raideur  $k_a$  intervenant dans la phase attractive est donc très supérieure à la raideur  $k_r$ , correspondant à la phase répulsive.

où  $k_C$  est la constante de raideur du levier.

Pour la dissipation, nous obtenons :

$$g_{ia} = -\frac{k_a}{\pi} \left[ \frac{A}{4} (\cos 2\theta_r - \cos 2\theta_\Delta) + D (\cos \theta_\Delta - \cos \theta_r) \right] \quad (3.21)$$

soit

$$\gamma_i = -\frac{k_a}{\omega\pi} \left[ \frac{1}{4} (\cos 2\theta_r - \cos 2\theta_\Delta) + \frac{D}{A} (\cos \theta_\Delta - \cos \theta_r) \right] \quad (3.22)$$

et plus simplement

$$E_i = \frac{1}{2} k_a \Delta^2 \quad (3.23)$$

### 3.4.3 Interprétation des courbes

Lorsque des forces d’adhésion sont impliquées, un système mécanique avec une constante de raideur finie nécessite toujours un mouvement de rétraction avec une valeur seuil pour décoller le tube de la surface. La longueur supplémentaire requise pour compenser la force d’adhésion nous laisse penser que la perte d’énergie due à l’hystérésis des cycles mécaniques peut être décrite à l’aide d’un modèle phénoménologique d’énergie élastique (figure 3.17).

De simples considérations géométriques permettent de prévoir l’intensité de la réponse élastique du nanotube et donc du décalage de la fréquence de résonance. La déformation élastique du tube en fonction du déplacement vertical dépend fortement des conditions aux limites. Étant liée au type d’interaction entre le tube et la surface, notamment si l’extrémité du tube est piégée, glisse librement, ou est encastrée, la déformation du tube entraîne une force élastique plus ou moins importante. Une conséquence directe est que la constante de raideur du nanotube dépend de l’interaction entre le tube et la surface. De plus, les paramètres géométriques du tube sont essentiels pour déterminer la constante de raideur du tube. Dans le cas d’un tube glissant librement sur la surface, l’équation d’Euler donne une raideur en flexion qui dépend fortement des paramètres géométriques [33] :

$$k_{NT,glissement} = E \frac{\pi r^4}{L^3} \quad (3.24)$$

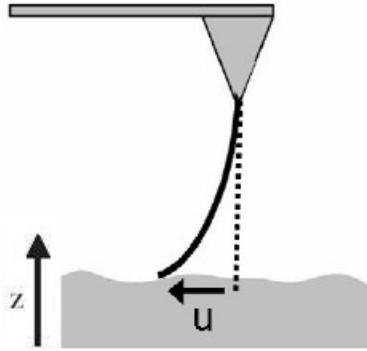


FIG. 3.18 – Schéma de la déformation élastique  $u$  du nanotube dans des conditions de glissement en fonction du déplacement vertical de la surface. Dans le régime élastique et dans le cas de forces faibles, la déformation élastique  $u$  est proportionnelle au déplacement vertical. La flèche indique le mouvement vertical de la surface.

où  $E$  est le module d'Young,  $r$  le rayon du cylindre et  $L$  la longueur de contour du tube.

Dans le cas où l'extrémité du tube est encastrée sur la surface, la raideur en flexion a pour expression :

$$k_{NT,encastrement} = 64E \frac{\pi r^4}{L^3} \quad (3.25)$$

L'équation 3.24 montre bien qu'un long tube avec un petit diamètre, même s'il est fabriqué avec un matériau qui possède un fort module élastique, sera toujours très flexible. En effet, pour un nanotube de carbone monoparoi de longueur  $L = 1\mu m$  et de diamètre  $2r = 2nm$ , la réponse élastique est très faible (de l'ordre de  $10^{-5} N.m^{-1}$ ) pour un module d'Young du nanotube de  $10^{12} N.m^{-2}$ . En raison de sa forte flexibilité, le nanotube de carbone se courbe; les contacts entre le nanotube et le substrat peuvent donc impliquer la longueur du tube, produisant ainsi une large variété d'interactions et de contacts. Ainsi, l'équilibre entre la force élastique et la force d'adhésion peut révéler des configurations assez compliquées.

Les variations de la distance pointe-surface conduisent à un glissement du tube sur la surface (figure 3.18). Il peut également exister des cas où le nanotube est piégé par la surface et subit alors des déformations mais pour plus de clarté, nous ne nous intéresserons qu'au seul cas où le nanotube glisse sur la surface, l'interprétation des autres cas faisant l'objet d'études actuellement en cours de développement.

Lorsque la constante de raideur du levier est plus élevée que celle du nanotube et que sa fréquence de résonance est plus faible que celle de ce dernier, les modifications des propriétés oscillatoires constituent la mesure directe de la réponse mécanique, élastique, du nanotube de carbone comprimé entre la pointe AFM et la surface (figure 3.19).

Considérant les remarques précédentes concernant le rôle de l'adhésion, les déplacements de fréquence observés et les courbes de dissipation montrent des caractéristiques complexes et inhabituelles qui méritent d'être décrites en détails sur les résultats expérimentaux présentés dans la figure 3.19. Les schémas des contacts du nanotube de carbone permettent d'expliquer les différents scénarios. Les principales caractéristiques sont les suivantes :

- lorsque le nanotube de carbone est approché d'une surface, le début de la courbe de déplacement de fréquence montre un petit déplacement de fréquence négatif due à l'interaction attractive;
- lorsqu'un contact intermittent se produit sur une période d'oscillation, le nanotube de carbone se courbe et la réponse élastique du nanotube apporte une contribution positive au gradient de force. Une augmentation monotone a lieu jusqu'à ce que le contact permanent

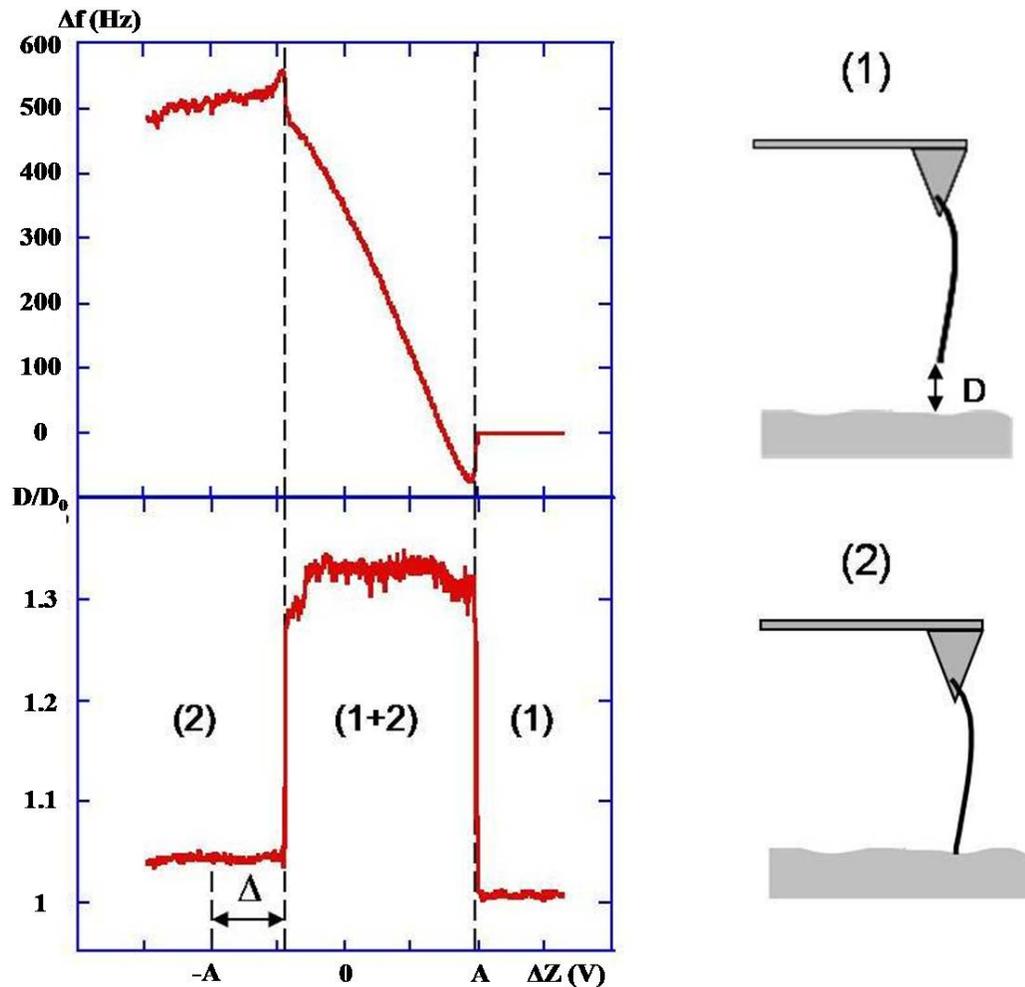


FIG. 3.19 – Schémas de la position verticale de la pointe et des courbes de déplacement de fréquence (haut) et de dissipation (bas) enregistrées lors de courbes d'approche-retrait effectués avec un nanotube de carbone en mode FM-AFM. Les traits pointillés verticaux délimitent le domaine de non contact (zone 1), le contact intermittent (zone 1+2) et le contact permanent (zone 2) comme indiqué sur les schémas.  $A$  est l'amplitude d'oscillation et la longueur  $\Delta$  est la longueur manquante pour atteindre la valeur  $-A$  qui définit la taille du domaine de contact intermittent.

La zone 1 (non contact) correspond à la phase d'approche sans interaction, qui se termine par l'apparition d'une force attractive provoquant le contact du nanotube sur la surface. La zone 2 (contact intermittent) est une phase répulsive : le nanotube, pendant chaque période, a son extrémité fixée pendant la durée du contact, et exerce donc une force répulsive élastique qui augmente avec la durée du contact et la diminution de la distance nanotube-surface. La force d'adhésion au contact est alors responsable d'une hystérésis, provoquant de la dissipation. La zone 3 (contact permanent) se manifeste par une disparition de la dissipation et une décroissance de la force répulsive. Le déclenchement du glissement du nanotube sur la surface coïncide généralement avec le début de la phase de contact permanent et permet d'expliquer la décroissance de cette force.

soit atteint. La pente positive du déplacement de fréquence est proportionnel à la constante de raideur du nanotube  $k_{NT}$  ;

- pour une force d’adhésion faible comparée à la force répulsive élastique, le nanotube atteint le contact permanent uniquement lorsque la taille de la zone de contact intermittent est égale au double de la valeur de l’amplitude d’oscillation. La courbe de fréquence atteint alors un plateau défini par :

$$\Delta\nu \simeq \frac{\nu_0}{2} \frac{k_{NT}}{k_C} \quad (3.26)$$

- a contrario, lorsque c’est la force d’adhésion qui domine, nous sommes face à une situation dans laquelle, à une position verticale donnée de la surface, la force élastique  $F = kA$  devient inférieure à la force d’adhésion et le nanotube de carbone reste collé sur la surface. Dans ce cas, le contact permanent arrive avant que le déplacement de la surface ait atteint le double de la valeur de l’amplitude d’oscillation (zone 2 dans la figure 3.19) et la transition entre le contact intermittent et le contact permanent conduit à un saut de fréquence.

Les courbes de dissipation correspondantes présentent également des caractéristiques marquées qui nous apportent des informations complémentaires utiles pour la compréhension de l’évolution du gradient de force :

- le début de la courbe présente toujours un saut net de dissipation, puis un plateau, plus ou moins bien défini. Nous verrons plus tard que l’évolution de la dissipation montre déjà en soi que les processus de dissipation sont principalement gouvernés par une hystérésis mécanique comme expliqué dans la figure 3.17 ;
- pour une position verticale donnée de la surface, lorsque le mouvement vertical libre de la surface devient trop faible pour décoller le nanotube, la transition vers le contact permanent apparaît. La transition permet de revenir à des mouvements aller et retour symétriques dans le cycle d’oscillation, ainsi la dissipation supplémentaire due à un cycle mécanique avec hystérésis disparaît. Nous observons alors une brusque diminution de la dissipation et le coefficient de dissipation retourne à une valeur proche de celle qu’il avait quand il n’y avait aucune interaction entre la pointe et l’échantillon, soit pour une dissipation uniquement due à la force d’adhésion.

C’est exactement le cas pour les données présentées sur la figure 3.19 où les forces visqueuses (ou forces de friction) n’apportent qu’une contribution négligeable à la dissipation totale. La longueur  $\Delta$  est la longueur nécessaire pour atteindre la force de décollement du nanotube (figure 3.17).

Pour un domaine de contact du nanotube de carbone qui dépend faiblement du niveau de compression ou de courbure du tube, la force de décollement devrait rester la même pour une surface donnée. Par conséquent, la position verticale du saut de fréquence devrait être à environ la même distance  $\Delta$  de la position verticale permanente théorique, et devrait ainsi montrer une très faible dépendance vis-à-vis de l’amplitude d’oscillation. Ainsi, une interprétation convenable de la distance  $\Delta$  est que cette distance manquante représente la valeur seuil nécessaire pour décoller le nanotube de carbone de la surface.

Le décalage de la fréquence de résonance d’un nanotube de carbone peut donc se résumer de la manière suivante. À l’approche d’une surface, l’extrémité libre du tube ressent une interaction attractive, ce qui entraîne un déplacement de fréquence négatif. Ensuite, lorsque le tube touche la surface de manière intermittente, le décalage en fréquence reste négatif tant que l’interaction attractive domine. Lorsque la surface est déplacée vers le haut, le tube est comprimé entre la pointe et la surface. Cette déformation élastique du tube engendre une interaction répulsive qui croît avec le déplacement, jusqu’à dépasser l’interaction attractive, conduisant ainsi à un déplacement de fréquence positif.

Dans le cas d’un contact permanent du tube sur toute la période d’oscillation, la relation entre le déplacement de la fréquence de résonance  $\nu_0$  et la constante de raideur  $k_{NT}$  du nanotube est :

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \sqrt{1 + \frac{k_{NT}}{k_C}} - 1 \simeq \frac{1}{2} \frac{k_{NT}}{k_C} \quad (3.27)$$

où  $k_C$  est la constante de raideur du levier ( $k_{NT} \ll k_C$ ).

Dans le cas d'un contact intermittent entre le tube et la surface, sans adhésion, la relation entre le déplacement en fréquence et la constante de raideur du tube est plus compliquée. Lorsque la surface est déplacée vers le haut, le temps de contact entre la pointe et la surface augmente, ce qui entraîne également une augmentation de la contribution de la réponse élastique du tube sur le décalage en fréquence. En supposant que le type de déformation reste toujours le même sur la totalité du domaine de contact intermittent, alors seulement une constante de raideur effective contribue au déplacement de fréquence, conduisant à  $F(z) = k_{NT}(z - x(t))$  (cf. équation 3.12).

Nous retrouvons alors l'expression du décalage de fréquence (équation 3.20) en posant  $k_a = 0$  :

$$\frac{(\nu - \nu_0)}{\nu_0} \approx -\frac{1}{2} \frac{k_{NT}}{\pi k_C} \left( d\sqrt{1-d^2} - \arccos(d) \right) \quad (3.28)$$

où  $d$  est la distance pointe-surface exprimée en coordonnées réduites, soit cette même distance divisée par l'amplitude d'oscillation. Il faut noter que l'équation 3.28 prédit une courbe universelle identique à la courbe prévue pour un déplacement de fréquence variant selon une loi en  $A^{-3/2}$  [34, 35], prédites pour des amplitudes supérieures à la portée des forces d'interaction pointe-surface et pour des interactions variant selon des lois de puissance inverse ou selon des variations exponentielles.

En plus des forces conservatives, nous devons également considérer des interactions dissipatives qui conduisent à des pertes d'énergie durant un cycle d'oscillation. Cette dissipation peut avoir pour origine des pertes électriques, des processus viscoélastiques [29, 31, 36, 37], ou des instabilités mécaniques dues à l'adhésion [31, 33].

Rappelons ici l'équation 3.2 définissant le coefficient total de dissipation de l'oscillateur :

$$\gamma_{tot} = \gamma_0 + \gamma_{int}$$

où  $\gamma_0 = \frac{m\omega_0}{Q} = \frac{k_C}{2\pi\nu_0 Q}$  est le coefficient de dissipation sans interaction,  $m$  la masse effective de l'oscillateur,  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  la pulsation de l'oscillateur et  $Q$  son facteur de qualité. Le coefficient total de dissipation est relié à l'énergie dissipée par cycle d'oscillation par la formule suivante :

$$E_{diss} = \pi\gamma_{tot}\omega A^2 \quad (3.29)$$

Le passage du domaine de non contact à celui de contact intermittent est marqué par une augmentation brutale de la dissipation. À chaque période d'oscillation, l'oscillateur perd l'énergie correspondant à l'hystérésis mécanique (figure 3.17). Le niveau de dissipation est à peu près constant pendant la période de contact intermittent, correspondant à l'aire hachurée sur la figure 3.17, ce qui confirme la nécessité d'une énergie constante pour décoller le nanotube de la surface. Le coefficient de dissipation et l'énergie associée peuvent alors être calculés selon les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \gamma_{int} &= \gamma_{tot} - \gamma_0 = \left( \frac{Damp_{tot}}{Damp_0} - 1 \right) \gamma_0 \\ E_{int} &= E_{tot} - E_0 = \left( \frac{Damp_{tot}}{Damp_0} - 1 \right) E_0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

En considérant alors que les pertes d'énergie sont uniquement dues à l'adhésion, la force de décollement peut également être évaluée :

$$F_{adh} = \gamma_{int} A \omega \quad (3.31)$$

Pour un coefficient de dissipation  $\gamma_{int} \approx 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ kg.s}^{-1}$  obtenu avec un nanotube, la force de décollement est de l'ordre de  $250 \text{ pN}$ . Cette valeur est tout à fait comparable aux valeurs obtenues avec les simulations réalisées sur un SWNT [25] où la force a été calculée en utilisant une interaction de type Lennard-Jones. En considérant la force négative initiale comme principalement adhésive, ce modèle donne une valeur pour la force de décollement d'environ  $0.3 \text{ nN}$ .

En considérant une force de Van der Waals agissant entre l'extrémité sphérique d'un nanotube et une surface plane, nous obtenons l'évaluation suivante de la force d'adhésion :

$$F_{sphere-plan} = \frac{Hr}{6d_c^2} \approx \frac{10^{-19}10^{-9}}{6(0.165 \cdot 10^{-9})^2} \approx 600 \text{ pN} \quad (3.32)$$

avec  $r = 1 \text{ nm}$  le rayon de l'extrémité du nanotube,  $H = 10^{-19} \text{ J}$  la constante d'Hamaker et  $d_c = 0.165 \cdot 10^{-9} \text{ m}$  la distance de contact la plus proche. Cette expression donne le même ordre de grandeur que les données expérimentales.

Tant que le nanotube ne quitte pas la surface, le signal de dissipation décroît rapidement vers des valeurs plus faibles. Cette partie de la courbe où le tube est en contact permanent peut présenter quelques variations probablement dues à différentes conditions de collage et de glissement entre le nanotube et la surface, comme nous le verrons dans le cas des boucles dans un paragraphe ultérieur (paragraphe 4.3.2). Ce contact permanent n'est quasiment jamais atteint avec les pointes pyramidales classiques en silicium, sans nanotube de carbone à leur extrémité, car les déplacements de fréquence (en raison de la forte raideur du levier) et les pertes d'énergie (donc la dissipation) augmentent trop rapidement et dépassent les limites hautes des appareils.

## Conclusion

Les descriptions du fonctionnement du microscope à force atomique et de la modélisation basée sur le principe de moindre action vont nous permettre de comprendre les recherches que nous avons menées sur différentes nanosondes. Dans le cadre de notre étude des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone mono et multiparois fixés à l'extrémité d'une pointe AFM, nous allons voir que les rôles respectifs de l'adhésion et de l'élasticité sont essentiels.

# Bibliographie

- [1] Kis Andreas, *Mechanical Properties of Mesoscopic Objects*, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de base, Institut de Physique de la Matière Complexe, Lausanne, EPFL (2003)
- [2] Landau L.D., Lifchitz E.M., *Théorie de l'Élasticité*, Physique Théorique, tome 7, Éditions MIR, Moscou, 2ème édition (1990)
- [3] Polesel Jérôme, *Modélisations et Experiments en Microscopie à Force Atomique Dynamique en Ultra Vide*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III (2005)
- [4] Aimé J.P., Boisgard R., Couturier G., *Microscopie de force dynamique : Parties A et B*, Cours de l'école Nanosciences (2003)
- [5] Aimé J.P., Boisgard R., Nony L., Couturier G., *Physical Review Letters* **82** (17), 3388-3391 (1999)
- [6] Nony Laurent, *Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'ADN*, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2000)
- [7] London F.W., *Phys. Chem. (B)* **11**, 222-251 (1931)
- [8] Hamaker H.C., *Physica* **4** 1058-1072 (1937)
- [9] Israelachvili J., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, New York, Second Edition (1992)
- [10] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., *Mécanique Quantique*, Tome II. Hermann (1966)
- [11] Landau L., Lifchitz E.M., *Electrodynamique des milieux continus*, tome VII. Mir (1969)
- [12] Derjaguin B.V., Muller V.M. and Toporov Y.P., *Effect of contact deformations on the adhesion of particles*, *J. Colloid Interface Sci.* **53** : 314-326 (1975)
- [13] Johnson K.L., Kendall K. and Roberts A.D., *Surface energy and the contact of elastic solids*, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* **324** : 301-313 (1971)
- [14] Martin Pascal, *Etude par AFM dynamique d'ADN sur des surfaces et des nanostructures chimiquement modifiées*, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2004)
- [15] Nony L., Boisgard R. and Aimé J.P., *J. Chem. Phys.* **111** 1615 (1999)
- [16] Albrecht T.R., Grütter P., Horne D., Rugar D., *J. Appl. Phys.* **69**(2), 668-673 (1991)
- [17] Giessibl F.J., Atomic Resolution of the Silicon (111) – (7 × 7) Surface by Atomic Force Microscopy, *Science* **267**, 68. 24, 28 (1995)
- [18] Cleveland J.P., Anckyskowsky B., Schmid A.E., Elings V.B., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2613-2615 (1998)
- [19] Nguyen C.V., Chao K.J., Stevens R.M.D., Delzeit L., Cassel A., Hans J. and Meyyappan M., *Nanotechnology* **12** 363 (2001)
- [20] Yenilmez E., Wang Q., Chen R.J., Wang D., Dai H., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2225 (2002)
- [21] Bunch J.S., Rhodin T.N., McEuen P.L., *Nanotechnology* **15**, S76-S78 (2004)
- [22] Marty L., Bouchiat V., Naud C., Chaumont M., Fournier T., Bonnot A.M., *Nanoletters* **3**, 1115 (2003)

- [23] Iaia A., Marty L., Naud C., Bouchiat V., Loiseau A., Di Muoio E., Fournier T., Bonnot A.M., *Thin Sol. Films* **501**, 221 (2006)
- [24] Strus M.C., Raman A., Han C.S. and Nguyen C.V., *Nanotechnology* **16**, 2482-2492 (2005)
- [25] Kutana A., Giapis K.P., Chen J.Y., Collier C.P., *Nanoletters* **6**, 1669 (2006)
- [26] Austin A.J., Nguyen C.V., Ngo Q., *J. Appl. Phys.* **99**, 114304 (2006)
- [27] Jungen A., Stampfer C., Hoetzel J., Bright V.M., Hierold C., *Sensors and Actuators A* **130-131**, 588 (2006)
- [28] Boisgard R., Michel D., Aimé J.P., *Surf. Science* **401**, 199-205 (1998). R. Boisgard, J.P. Aimé, *Surf. Science* **511**, 171-182 (2002)
- [29] Dürig U., *Surf. Interf. Anal.* **27**, 467 (1999). Dürig U., *New J. Phys.* **2** 5.1 (2000)
- [30] Dietzel D., Faucher M., Iaia A., Aimé J.P., Marsaudon S., Bonnot A.M., Bouchiat V., Couturier G., *Nanotechnology* **16**, S73-S78 (2004)
- [31] Dürig U., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 433 (1999)
- [32] Rodriguez T.R., Garcia R., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1646 (2002)
- [33] Dietzel D., Marsaudon S., Aimé J.P., Nguyen C.V. and Couturier G., *Phys. Rev. B* **72** 035445 (2005)
- [34] Giessibl F.J., *Phys. Rev. B.* **56**, 16010 (1997)
- [35] Garcia R., Pérez R., *Surf. Sci. Rep.* **47**, 197 (2002)
- [36] Dubourg F., Aimé J.P., Marsaudon S., Couturier G., Boisgard R., *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 6167 (2003)
- [37] Boisgard R., Aimé J.P., Couturier G., *Appl. Surf. Sci.* **188**, 363-371 (2002)

## Chapitre 4

# Résultats obtenus sur les nanotubes de carbone

Cette étude visant à développer une méthode de croissance ou de fixation de nanotubes de carbone en bout de pointe AFM et à analyser ensuite le comportement mécanique de ces nanosondes par AFM a été réalisée dans le cadre d'une Action Concertée Incitative (ACI) « Nanocapteur de force ». Cette ACI est une collaboration entre l'Institut Néel de Grenoble, le CEA-LETI de Grenoble, l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Villeneuve d'Ascq et le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) de Bordeaux. Les MWNT présentés ici proviennent quant à eux du NASA Ames Research Center.

Les études réalisées en AFM du comportement mécanique des SWNT et des MWNT vont permettre d'optimiser les procédés de fabrication en détectant les paramètres nécessaires à améliorer pour une meilleure utilisation en AFM.

Après avoir décrit les différentes méthodes de fabrication des pointes nanotubes utilisées, nous présenterons une analyse complète pour déterminer le contact entre le nanotube de carbone et différents substrats et la compétition qui apparaît entre l'énergie élastique stockée dans le tube et l'énergie d'adhésion.

### 4.1 Méthode de fabrication des pointes greffées avec un nanotube

Pour une application directe en AFM, la fabrication de pointes greffées avec un nanotube nécessite un positionnement précis du nanotube de carbone à l'apex d'une pointe classique en silicium, avec un bon contact mécanique. Ces techniques de fabrication de telles pointes peuvent être classées selon deux approches distinctes : un attachement manuel des nanotubes de carbone sur la pointe commerciale après une croissance séparée des nanotubes d'une part et une croissance directe des nanotubes de carbone sur la pointe d'autre part.

Différentes méthodes ont été développées pour attacher des nanotubes de carbone sur des pointes. La technique dite « pick up » développée par Lieber et son équipe [1] utilise des pointes balayant une surface plane avec des nanotubes qui ont poussé perpendiculairement à la surface. La pointe peut alors attraper un nanotube qui s'attache à celle-ci par l'intermédiaire des forces attractives de Van der Waals. Une autre technique utilise un attachement manuel contrôlé par un microscope optique en soudant localement une couche métallique pour fixer le nanotube sur la pointe [2]. Le courant utilisé pour la soudure produit également une cassure au niveau du nanotube, ce qui permet de le détacher de sa surface initiale. Dans le cas des SWNT, l'attache-

ment manuel ou la technique « pick up » conduisent plus souvent à des fagots des SWNT qu'à des SWNT individuels. Afin de limiter ces fagots, un attachement mécanique peut être réalisé dans un microscope électronique à balayage [3, 4, 5], mais cela augmente le temps requis pour le processus d'attachement.

La croissance directe sur une pointe en silicium est quant à elle réalisée avec un positionnement précis et un contrôle de la taille des particules de catalyseur à l'apex de la pointe [6].

Le terme « soudure » désignant un assemblage permanent de deux pièces métalliques exécuté par voie thermique, nous utiliserons ce terme dans toute la suite pour désigner l'attachement des nanotubes sur une pointe commerciale.

Les deux différentes stratégies, la soudure des nanotubes ou la croissance directe, vont être présentées en détails : la croissance des MWNT par CVD catalytique suivie d'une soudure sur la pointe à l'aide d'un microscope optique et la croissance directe par CVD des SWNT à l'apex de la pointe sous un filament de tungstène.

#### 4.1.1 Soudure des MWNT

Depuis 1996, lorsqu'il a été démontré qu'il était possible de faire des pointes utilisables en microscopie de champ proche avec des nanotubes de carbone [7], nous avons assisté au développement de nombreuses méthodes de fabrication de ces sondes nanotubes. Les pointes avec des nanotubes multifeuillets (MWNT) ont été réalisées avec succès en attachant manuellement des MWNT aux pointes pyramidales en silicium aussi bien qu'en faisant croître directement des nanotubes individuels sur une structure en silicium d'un levier AFM. Cependant, une production reproductible et en grande quantité de ces pointes AFM n'est pas encore réalisable en raison d'un manque de contrôle lors de la synthèse des structures de nanotubes. Néanmoins, de récentes avancées ont permis de faire un pas vers cette production en série.

La première pointe avec un MWNT a été réalisée en collant le nanotube sur l'une des faces de la pointe pyramidale d'un levier conventionnel en silicium [7]. Une source de MWNT a été créée en transférant des MWNT fabriqués préalablement sur une bande de ruban adhésif. En utilisant un microscope optique inversé équipé de deux micromanipulateurs (micropositionneurs) se déplaçant dans les trois directions X, Y, Z, un MWNT collé sur le ruban adhésif est alors décollé de ce ruban puis attaché sur la pointe en silicium d'un levier conventionnel.

De nombreux laboratoires ont ensuite amélioré cette technique. Par exemple, un champ électrique a été appliqué afin de faciliter le processus d'attachement des nanotubes sur une pointe pyramidale en silicium. Ce champ électrique a permis d'améliorer l'efficacité du transfert et l'orientation des nanotubes pour un meilleur alignement le long de la pointe. Moloni et al. [8] ont inventé une technique de raccourcissement des nanotubes basée sur le même procédé. Leur méthode utilise des échantillons rainurés de taille nanométrique comme substrat sur lesquels des fagots de MWNT peuvent être raccourcis, produisant ainsi une pointe avec un seul MWNT à l'extrémité.

Dans le laboratoire de la NASA où sont produits les MWNT que nous avons utilisés dans toutes nos expériences, la source de nanotubes a été améliorée en faisant croître directement sur un fil de platine/iridium de longs MWNT individualisés et en faible densité, en utilisant un catalyseur sous forme liquide afin de mieux contrôler la dispersion des MWNT. Ces nanotubes sont fabriqués dans un four, dans lequel la température avoisine les 650 à 700°C, avec des fils de platine/iridium et un catalyseur. La densité de nanotubes sur ces fils ne doit pas être trop forte pour que l'on puisse les attraper un par un. Cette croissance sur des fils a permis une meilleure séparation et un alignement optimal des MWNT individuels pour la microscopie optique, soit une meilleure manipulation, ce qui s'est par conséquent révélé être une méthode très efficace pour attacher un MWNT individuel sur une sonde en silicium (figure 4.1).

Afin de permettre la soudure du nanotube sur la pointe en silicium, une couche de nickel d'une épaisseur de 10 nm est déposée au préalable sur la pointe par pulvérisation afin de la rendre conductrice. La pointe ainsi recouverte de nickel est alors approchée du MWNT à l'aide

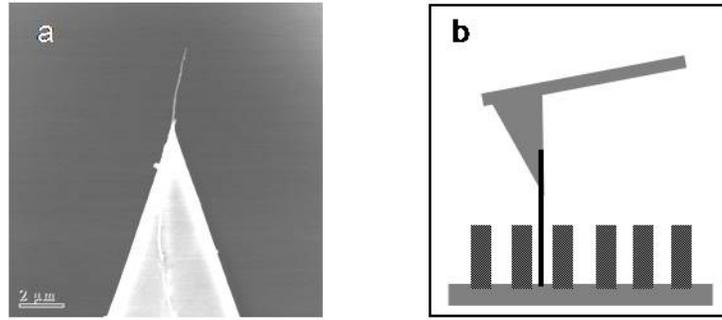


FIG. 4.1 – (a) Image MEB présentant une pointe MWNT avec un bon alignement ; (b) Schéma présentant le fort rapport d'aspect obtenu avec une telle pointe MWNT.

des micromanipulateurs du microscope optique inversé. Un courant est ensuite appliqué afin de le détacher de la cartouche sur laquelle sont attachés tous les nanotubes et de le souder solidement sur la pointe.

La manipulation des MWNT pour la fabrication des pointes AFM est rendue possible grâce au fait que le MWNT dépasse d'une grande longueur à partir du substrat. En raison de leur raideur suffisamment élevée, les MWNT dont la longueur atteint plusieurs dizaines de micromètres peuvent croître perpendiculairement à la surface sans se courber. Ceci est principalement dû au grand rayon du tube, comme nous le verrons dans le paragraphe 4.2. Au contraire, les SWNT ont une constante de raideur plus faible. Il est impossible de les voir avec un simple microscope optique, et par conséquent, la manipulation manuelle comme méthode de fabrication de pointes nanotubes n'est pas applicable avec des SWNT.

La figure 4.2 détaille les différentes parties du dispositif expérimental utilisé pour attacher manuellement les MWNT et pour les souder à l'aide d'un champ électrique sur les pointes AFM en silicium à l'aide d'un microscope optique. Le système pointe + levier est incliné à  $45^\circ$  dans ce dispositif. Les différentes étapes de l'attachement du nanotube sur la pointe sont les suivantes :

- le MWNT doit être aligné avec l'apex de la pointe en silicium (qui a été au préalable recouverte d'une couche de nickel pour la rendre conductrice) ;
- le MWNT est déplacé afin de le mettre en contact avec la surface de silicium ;
- l'alignement du MWNT est optimisé à l'aide des positionneurs X,Y,Z ;
- un courant électrique (0-60 V et 0-0.5 A) est alors appliqué au MWNT en contact avec la pointe en silicium, ce qui permet de souder le MWNT sur la pointe ;
- l'augmentation du courant appliqué permet ensuite de couper le nanotube et donc de le détacher de la cartouche.

Des exemples de MWNT obtenus par cette méthode de soudure sont présentés sur la figure 4.3. Ces nanotubes possèdent typiquement un diamètre de l'ordre de 50 nm et une longueur comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ . Cette méthode permet d'obtenir un bon rendement de fabrication (de l'ordre de 65 %) avec un temps moyen de 20 minutes par pointe. L'avantage de la soudure réside dans sa robustesse : la couche de nickel assure un attachement solide du MWNT sur les pointes en silicium. Certaines pointes avec des MWNT peuvent ainsi être utilisées pour des centaines d'expériences en microscopie de champ proche sans aucun signe de dégradation. Les propriétés mécaniques de ces sondes avec MWNT seront détaillées dans un paragraphe ultérieur.

Cette méthode contrôlée par microscopie optique permet également de raccourcir les nanotubes en jouant sur la différence de potentiel appliquée (de 1 à 2V pour un raccourcissement).

Suivant la méthode d'oxydation par fort courant présentée dans le paragraphe 2.5, l'équipe de la NASA AMES s'est attachée à exploiter cette technique pour modifier, amincir et raccourcir des nanotubes multiparois situés à l'extrémité d'une pointe AFM. Une étude fut entreprise alliant à la fois des mesures de force en courbe d'approche-retrait et les caractéristiques courant-tension

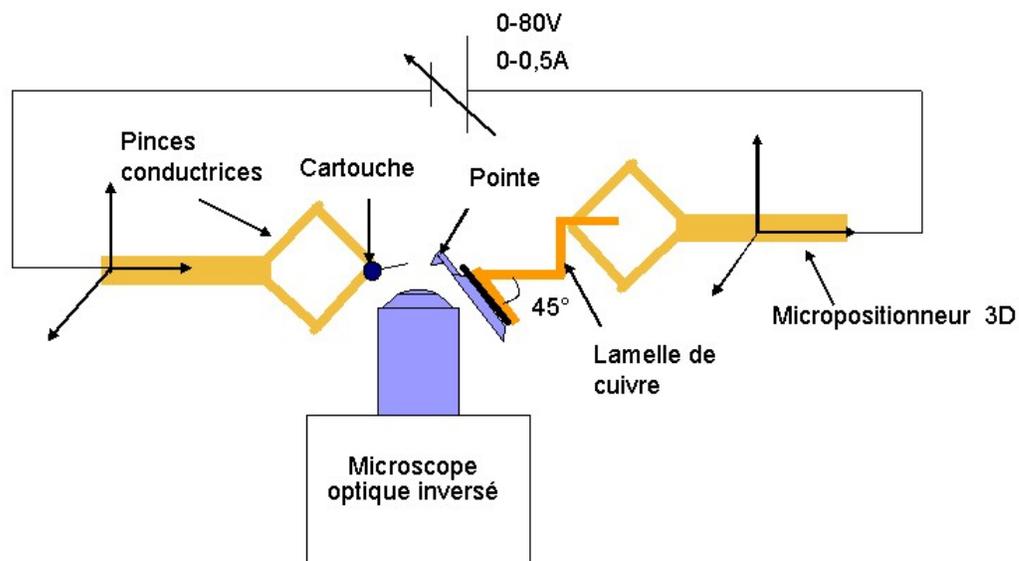


FIG. 4.2 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour souder les MWNT sur les pointes en silicium. Toute l'expérience est contrôlée par un microscope optique (grossissement x500). La pointe et le fil de nanotubes peuvent être déplacés dans les trois directions de l'espace et sont reliés par une source de tension continue.

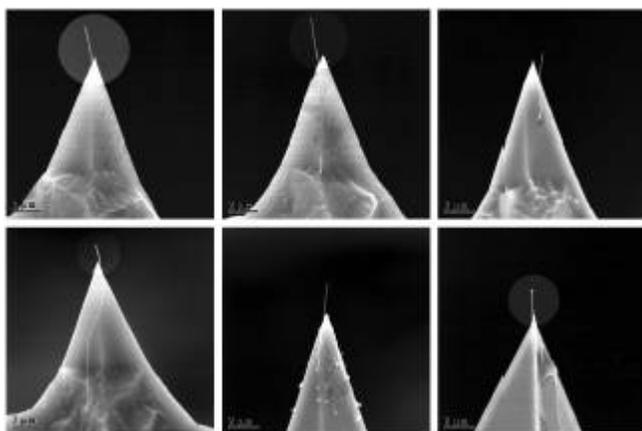


FIG. 4.3 – Images MEB montrant des exemples de MWNT soudés sur des pointes en silicium.

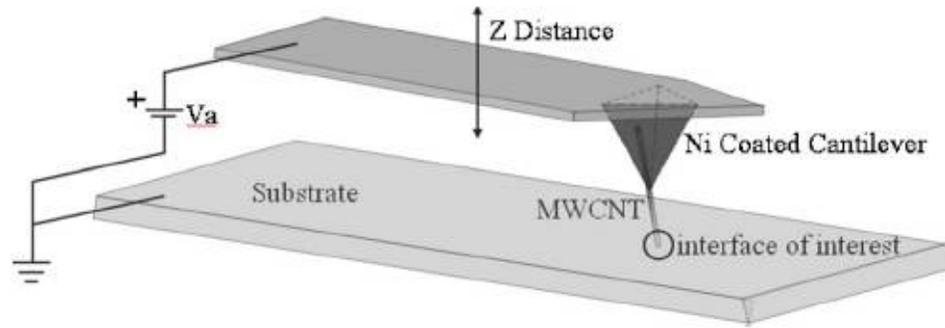
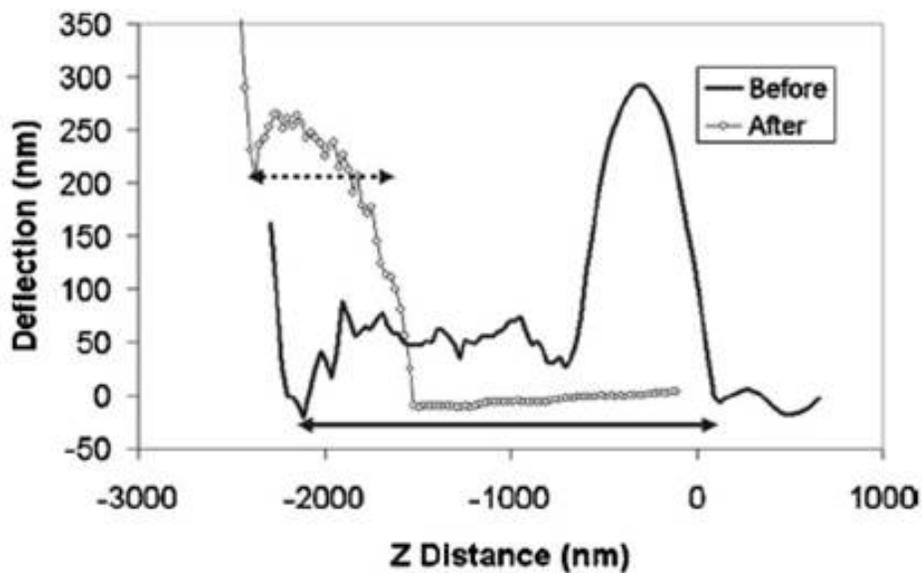


FIG. 4.4 – Représentation schématique d'un nanotube multiparois attaché sur une pointe AFM, dans une configuration où l'extrémité du nanotube est en contact avec le substrat. L'angle de contact entre le nanotube et la surface peut être ajusté par l'intermédiaire du point de déflexion. La réponse mécanique de cette pointe avec un nanotube peut également être étudiée par des mesures de force en courbe d'approche-retrait. Figure extraite de la référence [9].

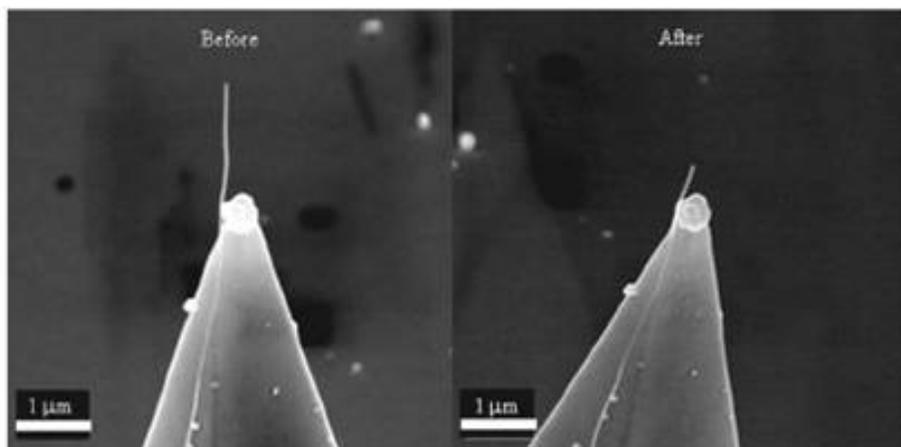
des nanotubes de carbone. Le dispositif extrait de la référence [9] est décrit dans la figure 4.4.

Les courbes de force constituent un moyen commode de valider le raccourcissement d'un nanotube de carbone. Elles constituent également un moyen pratique de s'assurer du contact du nanotube de carbone avec le substrat, dans le cas présent du platine, à l'aide du déplacement vertical du piézoélectrique. Par contre, il sera plus difficile de déterminer précisément l'aire de contact du nanotube sur la surface, problème que nous rencontrerons également lors de nos mesures en AFM dynamique.

Les conditions expérimentales qui conduisent au raccourcissement du nanotube de carbone montré sur la figure 4.5 sont une tension appliquée de 0.25 V, ce qui avec une résistance de  $43\text{ k}\Omega$  déduite de la caractéristique I-V sur un balayage en tension de -1V à +1V, donne un courant de l'ordre de  $5\text{ }\mu\text{A}$ . Les auteurs obtiennent une évaluation du courant de saturation conduisant au raccourcissement en estimant l'aire de contact entre le nanotube de carbone et la surface à  $6.10^{-12}\text{ cm}^2$  qui donne une valeur de l'ordre de  $10^6\text{ A/cm}^2$  bien inférieure aux valeurs maximales attendues pour les nanotubes. Comme le montre la figure 4.5, le raccourcissement est significatif avec une longueur initiale de  $2,4\text{ }\mu\text{m}$  et au final une longueur de  $0,85\text{ }\mu\text{m}$ . De façon générale les courants utilisés, et les puissances, sont bien inférieures à celles utilisées par Cumings et al [10] ou par le groupe d'Avouris et al [11], à savoir 2 ordres de grandeur,  $1 - 5\text{ }\mu\text{A}$  au lieu de  $100 - 200\text{ }\mu\text{A}$ , et des puissances de  $1 - 5\text{ }\mu\text{W}$  au lieu de  $300 - 500\text{ }\mu\text{W}$ . Comme le montrent les travaux de Collins et al [12], la raison de tels écarts ne s'explique probablement pas uniquement par le recours à des énergies plus élevées pour casser les liaisons C - C dans des expériences réalisées dans le vide. De fait, les travaux décrits dans les références [10] et [11] indiquent que, y compris à l'air ambiant, des puissances supérieures à  $100\text{ }\mu\text{W}$  sont nécessaires pour casser les nanotubes. En conséquence, l'argument évident que l'oxydation assistée par un fort courant est plus aisée en milieu ambiant par rapport au vide n'est pas suffisant pour expliquer ces écarts. Il est probable qu'il soit également nécessaire de considérer la présence de défauts plus nombreux dans les travaux reportés dans les références [9] et [13] par rapport aux expériences décrites dans les références [12] et [14]. Une autre raison envisagée pour expliquer ces écarts est celle du flambage des nanotubes de carbone sous les contraintes imposées pendant les expériences décrites dans les références [9] et [13].



(a)



(b)

FIG. 4.5 – (a) Courbes de déflexion en fonction de la distance Z du piézoélectrique avant (ligne continue) et après (cercles) l'application du courant utilisé pour raccourcir les nanotubes. Noter la diminution de la longueur mesurée (notée par la double flèche). (b) Images MEB de la pointe nanotube utilisée en (a), avant et après le procédé d'oxydation par fort courant. Figure extraite de la référence [9].

### 4.1.2 Croissance directe par HFCVD des SWNT

Après la démonstration réussie des MWNT utilisables en tant que sondes pour les microscopies de champ proche, il y a eu un énorme engouement pour créer des pointes avec des SWNT en raison de leur plus faible diamètre (de 0.5 à 2 nm) qui permettrait ainsi une plus faible interaction et une meilleure résolution. En 1998, Wong et son équipe [15] furent les premiers à exploiter des SWNT. Dans leurs travaux, la sonde était obtenue par attachement manuel de plusieurs SWNT sur la pointe en silicium par la même technique que celle décrite précédemment pour les MWNT. Toutes ces approches sont des assemblages manuels et ne peuvent être utilisées pour fabriquer des pointes nanotubes de façon reproductible. La capacité de faire croître des MWNT et des SWNT sur des surfaces par des techniques de CVD (Chemical Vapor Deposition) a ouvert la voie à des croissances directes de nanotubes sur des pointes en silicium et rend ainsi possible la production en série de telles pointes.

Tout d'abord utilisée afin de faire croître des nanotubes multiparois (MWNT), la méthode de déposition de vapeur chimique assistée par un filament chaud (HFCVD pour Hot Filament assisted Chemical Vapor Deposition) conduit également à la croissance de SWNT, et permet de localiser et d'autoassembler des SWNT isolés et suspendus [16].

L'appareil qui permet de faire la HFCVD a d'abord été construit pour la croissance de minces films de diamant [17]. Pour la synthèse des SWNT, les substrats sont recouverts d'une couche de catalyseur (dans ce cas, le cobalt) de 0.5 à 8 nm d'épaisseur déposée par des techniques standard d'évaporation. Les paramètres de synthèse sont alors ajustés par rapport à ceux utilisés dans le cas des films de diamant. La vapeur est composée d'environ 10 % en volume de méthane dans de l'hydrogène. Les paramètres typiques de déposition sont une température de substrat allant de 750 à 850°C et une pression totale à l'intérieur de la chambre de 30 à 100 mbar. Le filament de tungstène, placé 1 cm au-dessus du substrat, voit sa température monter entre 1990 et 2100°C. La particularité de cette technique de HFCVD est de tirer profit de ce filament chaud de tungstène pour décomposer la vapeur en espèces actives. Ce filament permet également de contrôler la formation des particules de catalyseur pendant la montée en température. Au cours de la synthèse, des mesures *in situ* de la réflectivité et de la diffusion de la lumière émise par la radiation d'un laser à 633 nm donnent un aperçu en temps réel de la cinétique de la réaction de croissance (figure 4.6).

Le carbone commence à réagir avec le cobalt lorsque le substrat atteint une température de 450 à 500°C. Les nanotubes créés à cette température présentent de nombreux défauts, mais ces derniers disparaissent progressivement en augmentant la température du substrat, et permettent ainsi d'obtenir des tubes sans défaut.

L'épaisseur de la couche de catalyseur est un paramètre essentiel. Une couche de cobalt d'épaisseur supérieure à 9 nm conduit à une croissance de tubes trop nombreux à l'apex de la pointe, alors que pour une épaisseur trop faible ( $< 0.5$  nm), le rendement de croissance des SWNT à l'apex du cône en silicium devient négligeable [18]. Avec une épaisseur optimale de catalyseur de l'ordre de 0.5 à 4 nm, le rendement de production d'un nanotube unique à l'apex d'une pointe commerciale en silicium est d'environ 46 %. La longueur des nanotubes est également liée à la quantité de catalyseur (nous obtenons en moyenne des nanotubes de 300 nm de long avec une couche de cobalt de 1 nm d'épaisseur). En outre, la diminution de la quantité de catalyseur permet de réduire la formation de boucles.

La figure 4.7 montre des pointes en silicium recouvertes d'une couche de cobalt de 7 nm d'épaisseur sur lesquelles la croissance de nanotubes a été réalisée. Les pointes apparaissent enveloppées par les particules de cobalt et un tube isolé émerge de leur apex. Le diamètre de ces tubes isolés est de l'ordre du nm et leur longueur de quelques centaines de nm. La vibration se produisant à l'extrémité libre du nanotube de carbone sous le faisceau d'électrons du MEB reflète bien sa flexibilité. Les caractéristiques des leviers de ces pointes sont présentées dans le tableau 4.1.

La particularité de ce procédé est de mettre en valeur la croissance d'un tube unique à

## SWNT growth by HFCVD

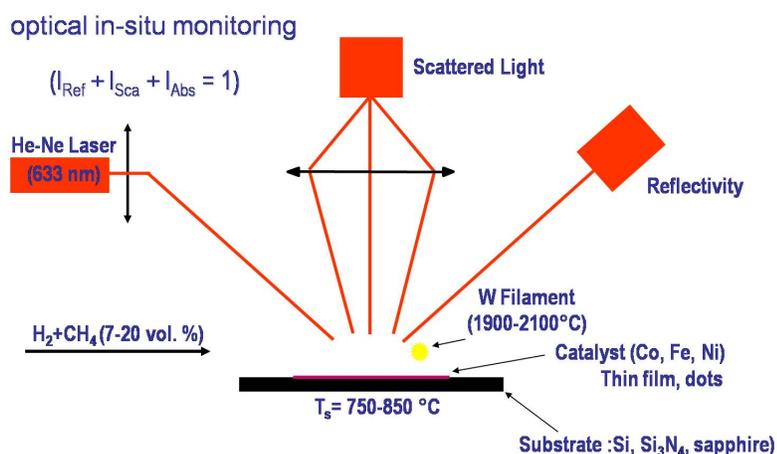


FIG. 4.6 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des SWNT et des nanotubes biparois par HFCVD avec un suivi optique in situ.

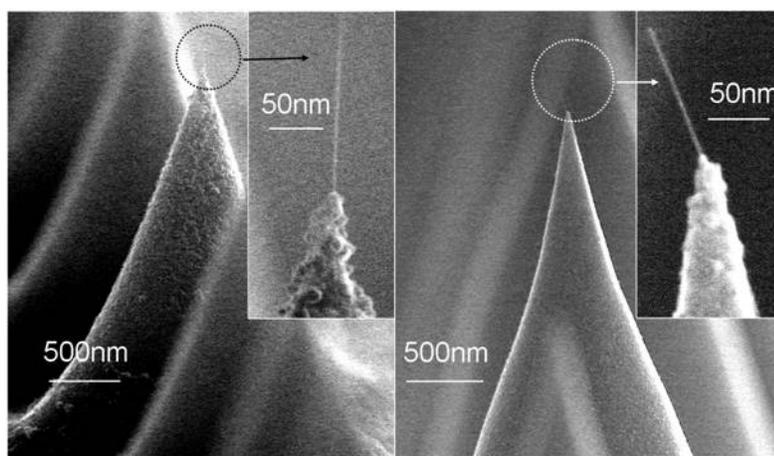


FIG. 4.7 – Images MEB de pointes en silicium avec un nanotube de carbone émergeant à l'apex.

Caractéristiques	Gamme indiquée	Valeur nominale
Épaisseur (μm)	6-8	7
Largeur moyenne (μm)	30-45	38
Longueur (μm)	215-235	225
Raideur (N.m <sup>-1</sup> )	21-98	48
Fréquence de résonance (kHz)	146-236	190

TAB. 4.1 – Caractéristiques des leviers des pointes (pointes POINTPROBE (ref PPP-NCL-50) de chez NANOANDMORE) sur lesquelles sont fixés les nanotubes de carbone.

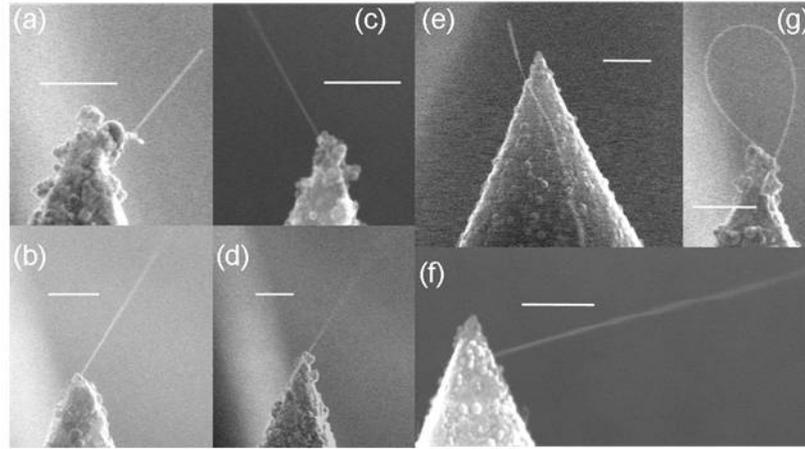


FIG. 4.8 – Orientation des nanotubes de carbone : une majorité émerge à l’apex, parallèlement au bord du cône de la pointe en silicium (a-d), quelques-uns sortent avant d’avoir atteint l’apex et s’échappent parallèlement (e) ou perpendiculairement (f) au flanc de la pointe en silicium. D’autres tubes se referment sur eux-mêmes, formant ainsi une boucle (g). La barre d’échelle représente 100 nm.

l’apex d’une pointe avec une orientation préférentielle donnée par la forme du cône [19] (figure 4.8 (a-d)). La figure 4.8 (e) est une illustration du trajet de croissance du nanotube : le tube part de la base de la pointe, est collé par des forces adhésives et croît le long d’un des flancs du cône, jusqu’à ce qu’il soit proche de l’apex et émerge tout en gardant la même orientation. Les figures 4.8 (f) et (g) montrent d’autres dispositions de nanotubes obtenus par croissance HFCVD. Dans la figure 4.8 (f), le tube s’échappe avant d’avoir atteint l’apex de la pointe et perpendiculairement au flanc de la pointe en silicium. Dans la figure 4.8 (g), un tube s’échappe de l’apex mais se replie sur lui-même pour former une boucle. L’origine de la formation de ces boucles est non triviale. Elles peuvent notamment se former lors d’observations MEB, en raison de l’irradiation provoquée par le faisceau d’électrons. Il est donc utile de faire attention à la vitesse de balayage afin de limiter le temps d’illumination des électrons qui peut également créer des défauts le long du tube.

La structure des nanotubes de carbone est déterminée par un microscope électronique en transmission haute résolution (HRTEM) et par spectroscopie Raman (figure 4.9). Les observations réalisées en HRTEM démontrent la prédominance de la formation de nanotubes monoparois (SWNT) et biparois (Double Wall NanoTube DWNT) [20] (figure 4.9 a). Les nanotubes de carbone sont soit isolés soit en cordes de deux ou trois tubes, assurant ainsi une diamètre de corde inférieur à 5 nm.

La qualité de la structure des nanotubes est confirmée par la spectroscopie Raman utilisant la radiation d’un laser He-Ne à 633 nm focalisée à l’apex de la pointe sur une surface d’1  $\mu\text{m}^2$ . La figure 4.9 b montre un exemple d’un spectre Raman avec un mode de respiration radial à  $\omega_{RBM} = 128\text{cm}^{-1}$  (RBM pour *Radial Breathing Mode*) et trois pics Raman tangentiels à  $\omega_T = 1597, 1579$  et  $1568\text{cm}^{-1}$  [21]. A partir de la relation  $d(\text{nm}) = \frac{248}{\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1})}$  reliant le diamètre  $d$  du tube à la fréquence RBM, un tube semi-conducteur Raman résonant [22] avec un diamètre  $d=1.9\text{ nm}$  a été identifié. Cependant, la condition de résonance Raman n’est pas satisfaite pour chaque diamètre de tube, ce qui ne permet donc pas de distinguer les SWNT des DWNT. Le fait que le pic tangentiel le plus intense à  $\omega_T = 1597\text{cm}^{-1}$  soit très étroit, avec une largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega_T = 7\text{cm}^{-1}$ , ainsi que la bande D quasiment indiscernable attribuée au carbone désordonné à  $1320\text{cm}^{-1}$  sont également de fortes indications d’une excellente cristallinité et pureté des nanotubes de carbone obtenus par cette méthode de croissance.

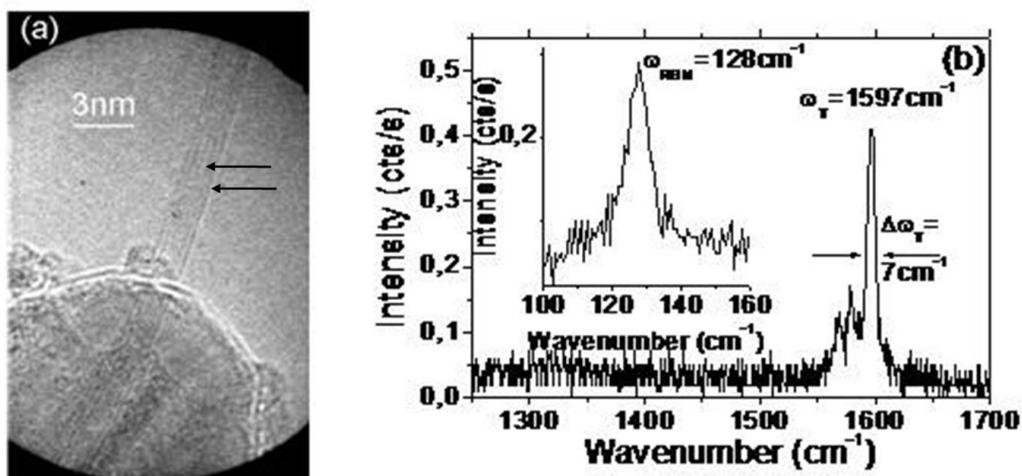


FIG. 4.9 – Image en HRTEM d’un nanotube biparois (a) à l’apex d’une pointe en silicium et son spectre Raman typique (b). Les flèches indiquent les contours des deux parois.

La technique de HFCVD est très performante pour faire croître des SWNT purs et cristallins à l’extrémité de pointes commerciales en silicium en tirant profit des propriétés catalytiques d’une mince couche de cobalt. En particulier, l’ajustement de la préparation du substrat et des conditions de synthèse permettent d’auto-assembler des SWNT isolés. L’avantage exceptionnel de cette méthode réside dans la croissance d’un nanotube unique se prolongeant à partir de l’apex de la pointe en silicium. La microscopie électronique en transmission haute résolution et la spectroscopie Raman montrent que ce procédé conduit principalement à des SWNT et des DWNT avec des propriétés structurales excellentes. De plus, les observations en microscopie électronique à balayage indiquent qu’au cours de la croissance, les forces d’adhésion collent les nanotubes de carbone le long de la pointe jusqu’à ce que l’un d’entre eux atteigne l’extrémité de la pointe. Ainsi, les pointes coniques guident la croissance du nanotube vers l’apex de la pointe où il s’échappe dans une direction parallèle au flanc du cône.

### 4.1.3 Contrôle des propriétés des pointes greffées avec un nanotube de carbone

Comme pour toutes les applications des nanotubes de carbone, l’un des plus grands défis est de contrôler à la fois la position du nanotube, sa longueur, son diamètre et son angle de contact. Ce sont des paramètres essentiels pour leur utilisation. Différentes techniques ont à ce jour été développées pour essayer d’éviter ces inconvénients mais aucune n’est parvenue à les résoudre tous. Nous allons détailler plusieurs méthodes qui permettent de contrôler l’angle que fait le nanotube avec la surface, son diamètre, sa longueur et qui permettent également d’affiner son extrémité. Dans le cas des nanotubes qui ne sont pas alignés dans l’axe de la pointe, une voie explorée est celle de l’utilisation d’un faisceau d’ions focalisés [23], mais comme nous le verrons par la suite, l’exploitation d’un FIB pose d’autres problèmes.

Le diamètre d’un nanotube de carbone est délicat à contrôler. Il est possible d’assurer l’obtention de nanotubes monoparois ou multiparois mais la distribution de diamètres varie généralement de 1 à quelques nanomètres pour les SWNT et de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres pour les MWNT.

Le contrôle de la longueur peut être réalisé avec une technique de microscopie à balayage in situ qui permet de raccourcir les nanotubes après leur fabrication. Les nanotubes sont raccourcis

en appliquant un courant continu entre la pointe et le substrat. Les nanotubes attrapés par la méthode « pick up » et attachés uniquement par les forces de Van der Waals peuvent être réduits en diminuant progressivement la distance entre la pointe et la surface [24]. Récemment, une méthode a été utilisée pour rétrécir les nanotubes à l'intérieur d'un microscope électronique à transmission [25], en combinant la formation de défauts par irradiation électronique, le chauffage résistif simultané et la migration des électrons. L'amincissement en AFM de l'extrémité des MWNT a également été effectué en enlevant localement les couches externes [11, 13]. Cette méthode requiert un courant moins important que celui requis pour rétrécir les nanotubes.

Pour les échantillons biologiques, un point crucial est la possibilité d'imager dans un milieu liquide. Il est donc essentiel de connaître le comportement des nanotubes de carbone dans un liquide. En effet, le mouillage d'un tel nano-objet hydrophobe n'est pas évident à première vue. Pour les nanotubes obtenus par la méthode « pick up », les interactions de Van der Waals ne sont pas suffisantes pour supporter une immersion dans l'eau [1], mais il est tout à fait possible d'empêcher cette immersion en collant le nanotube sur la pointe à l'aide d'une colle se solidifiant sous UV avant de balayer la surface pour attraper les nanotubes [26]. Les MWNT attachés sous MEB ont également été utilisés en mode FM dynamique en liquide afin de réduire la dissipation hydrodynamique entre l'apex de la pointe et la surface [4]. En outre, la plupart des MWNT soudés sur la pointe et dont la longueur est assez importante, résistent moins bien à une immersion dans l'eau et se recourbent sur la pointe [27]. Diminuer le caractère hydrophobe du MWNT en le modifiant chimiquement, par exemple avec de l'éthylenediamine, a permis d'imager en milieu liquide.

## 4.2 Résultats expérimentaux

Les résultats présentés ici constituent une partie du travail destiné à résoudre le problème de la caractérisation des propriétés mécaniques du contact d'un nanomatériau fortement anisotrope.

L'étude du comportement mécanique des nanotubes de carbone est réalisée à l'aide d'un AFM utilisé en mode dynamique de modulation de fréquence, dans lequel les forces conservatives et non conservatives sont mesurées séparément [28]. Ici, nous nous concentrons sur les courbes d'approche-retrait dans lesquelles le décalage de la fréquence de résonance et les variations du signal de dissipation sont enregistrés en fonction du déplacement vertical de la surface.

Les décalages de la fréquence de résonance nous fournissent des informations sur la constante de raideur effective du nanotube de carbone, alors que le signal de damping nous renseigne sur les pertes additionnelles d'énergie par période dues à l'interaction entre le nanotube et la surface. Les mécanismes de dissipation peuvent entraîner des pertes d'origine visqueuse, comme cela arrive lorsque la pointe pénètre dans des matériaux viscoélastiques [29], ou encore des instabilités mécaniques dues à l'adhésion [30, 31], ainsi que nous l'avons présenté dans le paragraphe 3.4.

La distinction entre la contribution des processus visqueux et de l'hystérésis d'adhésion aux pertes d'énergie peut être certaines fois difficile à faire. Néanmoins, certaines caractéristiques sont spécifiques à chaque mécanisme. Lorsque l'on étudie des matériaux mous, les pertes d'énergie d'origine visqueuse dépendent de l'amplitude d'oscillation et de la profondeur d'indentation. En ce qui concerne l'hystérésis d'adhésion, sans aucun effet visqueux, un critère d'instabilité gouverne les pertes d'énergie, une valeur seuil doit ainsi être atteinte pendant le déplacement vertical, valeur qui dépend de la raideur du nanotube et de la géométrie du contact. Par conséquent, contrairement à la dissipation gouvernée par un processus visqueux, les pertes additionnelles d'énergie dues à l'hystérésis d'adhésion doivent être constantes, indépendantes de l'amplitude d'oscillation, ce qui nous permet d'identifier sans ambiguïté l'origine physique du processus de dissipation.

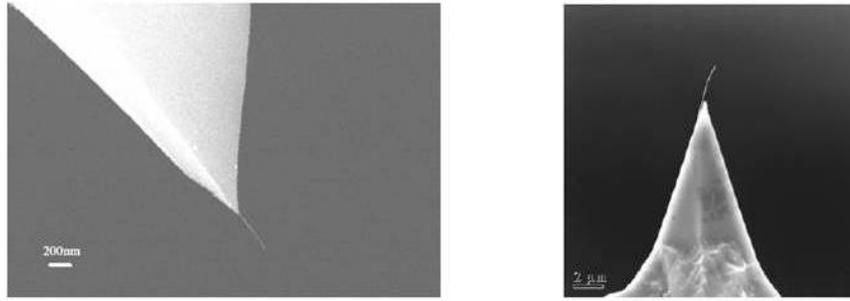


FIG. 4.10 – Images MEB d’un nanotube de carbone monoparois (gauche) et multiparois (droite). Noter qu’il y a un facteur 10 entre les échelles des deux figures.

### 4.2.1 Réponse mécanique des SWNT et des MWNT

Des exemples de nanotubes de carbone utilisés pour cette étude sont donnés sur la figure 4.10 avec un nanotube monoparois ou biparois que l’on a fait croître directement sur la pointe (figure 4.10 a) et un nanotube multiparois soudé sur la pointe (figure 4.10 b). Les mesures sont réalisées sur silice préalablement chauffée à  $400^{\circ}\text{C}$  afin d’enlever le film d’eau sur la surface, sur graphite cleavé et sur mica cleavé. Afin d’obtenir un bon facteur de qualité pour augmenter la sensibilité, les expériences sont réalisées dans un vide modéré,  $p \sim 7-8\text{mbar}$ , avec les propriétés oscillatoires suivantes : pour le nanotube de carbone monoparois (SWNT) sur le graphite  $\nu_0 = 143800\text{Hz}$  et  $Q = 2390$ ; sur la silice  $\nu_0 = 143860\text{Hz}$  et  $Q = 2000$ ; pour le nanotube de carbone multiparois (MWNT) sur le graphite  $\nu_0 = 161634\text{Hz}$  et  $Q = 2690$ ; sur la silice  $\nu_0 = 161660\text{Hz}$  et  $Q = 2695$ ; sur le mica  $\nu_0 = 161668\text{Hz}$  et  $Q = 2020$ . La constante de raideur du levier est estimée à  $k_C = 20\text{N.m}^{-1}$ .

Comme le contact du tube gouverne à la fois la réponse élastique et la perte d’énergie, nous nous intéresserons ici aux déplacements de fréquence et aux variations de dissipation en tant que mesure de la force de l’adhésion du nanotube de carbone.

La principale difficulté avec l’AFM est de décrire de façon appropriée l’interaction entre la pointe et le substrat. Il n’existe pas de réponse simple à ce problème. En particulier, les expressions simples de  $F_{int}$  ne sont la plupart du temps pas suffisantes pour expliquer la totalité des modifications des déplacements de fréquence et les pertes d’énergie. De nombreux travaux ont tenté de décrire cette interaction, que ce soit en utilisant des expressions phénoménologiques ou en essayant de résoudre le problème inverse [32, 33, 34, 35, 36]. Cependant, pour des pointes avec des nanotubes de carbone mono et multiparois à leur apex, nous allons montrer que les expériences réalisées en mode FM-AFM peuvent être décrites en partie avec l’expression analytique de  $F_{int}$ . Lorsqu’un déplacement de fréquence positif est principalement le résultat de la force répulsive élastique du nanotube de carbone, il existe une expression linéaire entre la déformation du nanotube et le déplacement vertical de la surface [31]. Ainsi, la description de l’interaction entre la pointe AFM terminée par un nanotube de carbone et le substrat devient plus aisée que lorsque la mécanique du contact entre en jeu, avec un contact élastique et une adhésion finie [37, 38].

L’interprétation donnée par le modèle de la référence [31] est valable tant que les forces d’adhésion n’apportent pas de contribution significative sur la variation totale du déplacement de fréquence. Si ce n’est pas le cas, la variation de la fréquence montre un comportement plus complexe, qui, néanmoins, nous aide à décrire le contact du nanotube avec le substrat. Nous comparerons ce comportement aux expressions analytiques (équation 3.20) du paragraphe 3.4.

Afin d’inclure la valeur seuil de la longueur  $\Delta$  nécessaire au décollement du nanotube décrite dans les précédents paragraphes, nous définissons une force élastique du nanotube équilibrant la force d’adhésion. La longueur  $\Delta$  nécessaire pour assurer le décollement du nanotube donne

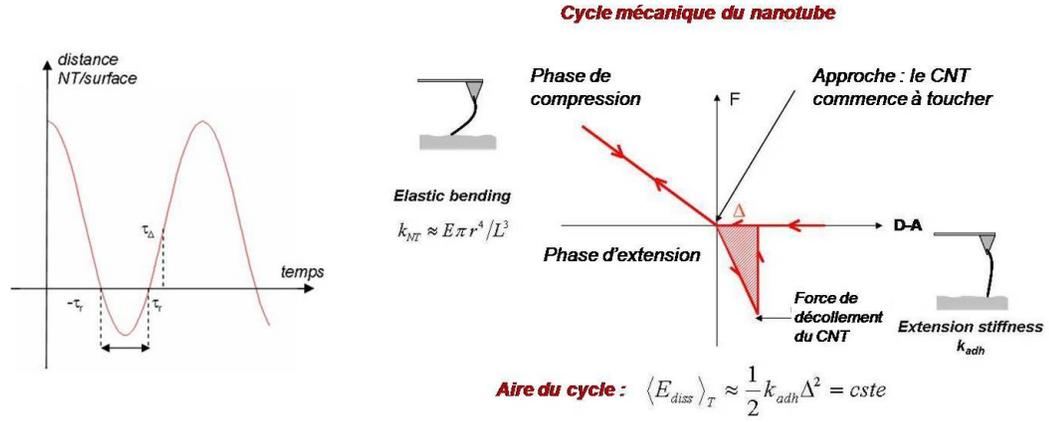


FIG. 4.11 – Rappel des figures 3.15 et 3.17 que nous reprenons à nouveau pour faciliter la lecture.

l'équation  $F_{adh} = k_{adh}\Delta$ , où  $k_{adh}$  est la constante de raideur du nanotube dans sa phase attractive. L'énergie dissipée est calculée facilement comme l'aire de la surface du cycle mécanique (figure 4.11) :

$$\langle E_{dissip} \rangle_T = \frac{1}{2} k_{adh} \Delta^2 \quad (4.1)$$

Lorsque l'aire de contact entre le tube et le substrat reste une constante, l'énergie dissipée est aussi une constante indépendante de l'amplitude d'oscillation et de la vitesse de la pointe. La description élastique de la contribution de l'adhésion donne deux constantes de raideur agissant sur le déplacement de fréquence (figure 4.11). En définissant le temps de résidence  $\tau_{res} = \frac{1}{\omega} \arccos \frac{D}{A}$ , sur une période d'oscillation, la contribution élastique en flexion agit pendant l'intervalle de temps  $[-\tau_{res}, \tau_{res}]$ . Si aucune force d'adhésion n'intervient, au-delà du temps  $\tau_{res}$ , le tube se décolle et il n'y a plus d'interaction. Si le nanotube reste sur la surface sur un déplacement vertical supplémentaire  $\Delta$ , le temps supplémentaire correspondant durant lequel le tube touche la surface est  $\tau_{\Delta} = \frac{1}{\omega} \arccos \left( \frac{D-\Delta}{A} \right)$  et la force élastique équilibrant l'adhésion agit pendant l'intervalle de temps  $[\tau_{res}, \tau_{res} + \tau_{\Delta}]$ . Ce trajet non symétrique sur une période entre les mouvements aller et retour de la pointe crée une énergie dissipée supplémentaire (équation 4.1 et figure 4.11). Pour une position verticale  $Z$  donnée et une amplitude d'oscillation donnée qui ne permet pas de décoller le nanotube, le contact permanent apparaît, conduisant à une transition où la force d'adhésion contribue à la fois au mouvement d'approche et de retrait de la pointe.

Dans ce cas, la dissipation liée à l'hystérésis mécanique disparaît. La transition entre le contact intermittent et le contact permanent donne le saut de fréquence que l'on peut voir sur les courbes de fréquence de la figure 4.12. L'influence des différentes forces sur le déplacement de fréquence s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = & -\frac{1}{k_C T} \left[ \int_{-\tau_{res}}^{\tau_{res}} k_{NT} \left( \frac{Z}{A} - \cos(\omega t) \right) \cos(\omega t) dt \right. \\ & \left. + \int_{\tau_{res}}^{\tau_{res} + \tau_{\Delta}} k_{adh} \left( \frac{Z}{A} - \cos(\omega t) \right) \cos(\omega t) dt \right] \end{aligned} \quad (4.2)$$

en écrivant le déplacement vertical normalisé  $d = \frac{Z}{A}$  et la longueur de décollement normalisée  $\delta = \frac{\Delta}{A}$ , l'équation 4.2 donne le résultat suivant :

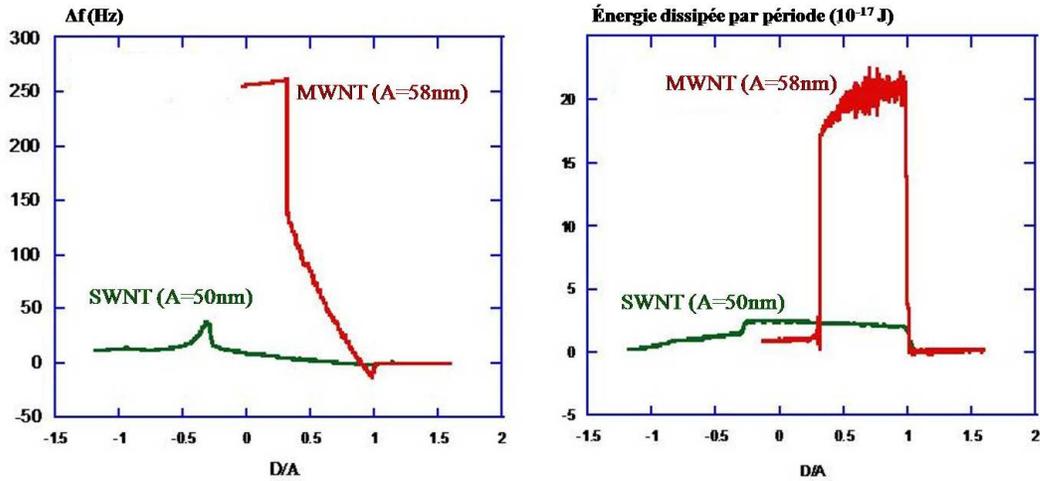


FIG. 4.12 – Comparaison entre les courbes expérimentales réalisées avec un SWNT et avec un MWNT. La courbe de fréquence du SWNT témoigne d'un comportement gouverné par la force d'adhésion. L'énergie dissipée par le MWNT est un ordre de grandeur plus élevé que l'énergie dissipée par le SWNT.

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{2\pi k_C} \left\{ k_{NT} [(-d\sqrt{1-d^2} + \arccos(d))] + k_{adh} \left[ \frac{\arccos(d-\delta) - \arccos(\delta)}{2} + \frac{d}{2}\sqrt{1-d^2} - \frac{(d+\delta)}{2}\sqrt{1-(d-\delta)^2} \right] \right\} \quad (4.3)$$

alors que pour la partie de contact permanent, la contribution est :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{2\pi k_C} \left\{ k_{NT} [(-d\sqrt{1-d^2} + \arccos(d))] + k_{adh} [\pi - \arccos(d) + d\sqrt{1-d^2}] \right\} \quad (4.4)$$

La contribution adhésive apparaît désormais durant le cycle d'oscillation alors que la force répulsive n'apparaît pas. Par ailleurs, aucune dissipation supplémentaire n'intervient pendant le contact permanent.

## 4.2.2 Compétition entre élasticité et adhésion

En plus des données présentées dans la figure 3.19, d'autres résultats expérimentaux montrent des changements correspondant à des modifications des contacts entre le nanotube de carbone et la surface. Comme la réponse mécanique du nanotube est gouvernée à la fois par les paramètres géométriques et les conditions aux limites, nous présentons dans la suite des résultats concernant les SWNT et les MWNT sur des surfaces de graphite, silice et mica.

La figure 4.12 présente une comparaison directe entre les SWNT et les MWNT, montrant des caractéristiques notables :

- premièrement, le déplacement total de fréquence des MWNT est plus d'un ordre de grandeur supérieur à celui des SWNT ;
- deuxièmement, pour les SWNT la majorité du déplacement de fréquence est dominé par les forces d'adhésion ;
- troisièmement, en ne tenant pas compte du saut de fréquence relatif à la force d'adhésion, la pente positive étant proportionnelle à la constante de raideur du nanotube de carbone, nous

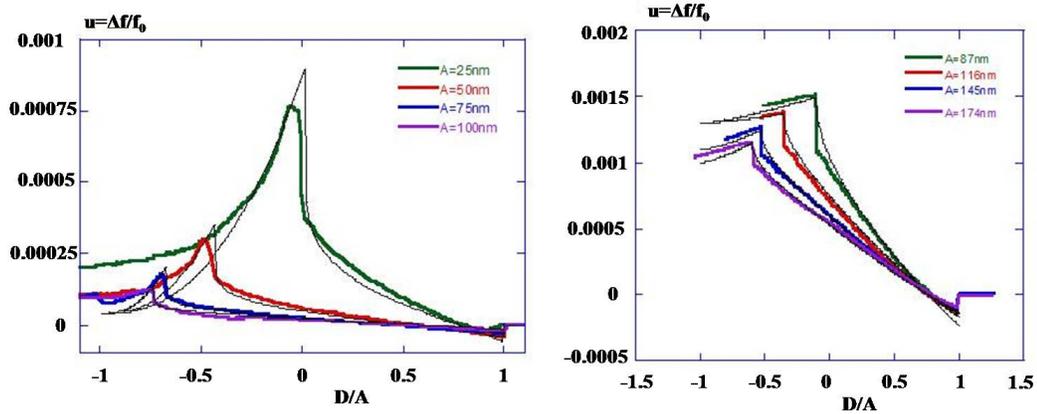


FIG. 4.13 – Comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques (traits noirs continus) utilisant les 4.3 et 4.4 pour différentes amplitudes d’oscillation. A gauche, SWNT ; à droite, MWNT. Noter que l’échelle verticale représente cette fois-ci la fréquence normalisée par rapport à l’amplitude d’oscillation.

- avons déduit une constante de raideur du MWNT plus d’un ordre de grandeur supérieur à celle du SWNT ;
- quatrième, l’énergie dissipée dans le cas du MWNT est également un ordre de grandeur supérieur à celle dissipée dans le cas du SWNT.

En prenant en compte que la modélisation de la réponse mécanique du nanotube de carbone suppose l’existence d’une relation linéaire entre la déformation du nanotube de carbone et le déplacement vertical de la surface, les équations 4.3 et 4.4 associées aux variations de dissipation permettent de différencier la contribution venant de la force d’adhésion et celle venant de la force élastique de courbure.

La figure 4.13 présente une comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques. De très bonnes similitudes sont obtenues à la fois pour les courbes expérimentales du SWNT et pour celles du MWNT, et ce quelle que soit la surface utilisée (données non présentées). À partir des courbes expérimentales, la longueur  $\Delta$  est mesurée comme la distance entre la position verticale du saut positif de fréquence et du déplacement vertical correspondant au double de l’amplitude d’oscillation (figure 3.19). Ainsi, seules les constantes de raideur  $k_{adh}$  et  $k_{NT}$  sont des paramètres que l’on peut faire varier afin d’obtenir des courbes théoriques qui se rapprochent le plus possible des courbes expérimentales.

Les courbes de dissipation donnent des informations quantitatives sur l’origine physique de la perte d’énergie. Comme cette dernière, correspondant à la zone hachurée sur la figure 4.11, doit être une constante, le produit de coefficient de dissipation normalisé par le carré de l’amplitude d’oscillation doit aussi être une constante. Ceci n’est vrai que pour une force de décollement qui ne varie pas avec la déformation du tube, ou de façon équivalente qui ne dépend ni du déplacement vertical ni de l’amplitude d’oscillation. Sur la figure 4.14 sont présentées plusieurs courbes de dissipation pour un SWNT et un MWNT. Les courbes montrent un plateau constant sur quasiment tout le domaine de déplacement vertical de la surface, comme le plateau obtenu lors d’expériences précédentes réalisées avec un MWNT hélicoïdal ayant un large diamètre. Des résultats similaires sont obtenus à la fois pour les SWNT et pour les MWNT droits. Cependant, pour de grands déplacements verticaux, cette affirmation n’est plus vraie et les valeurs de dissipation présentent une variation notable en fonction du déplacement vertical de la surface et de l’amplitude d’oscillation. Ce résultat est particulièrement évident pour les SWNT, pour lequel quelques courbes montrent des variations significatives indiquant une zone de contact très

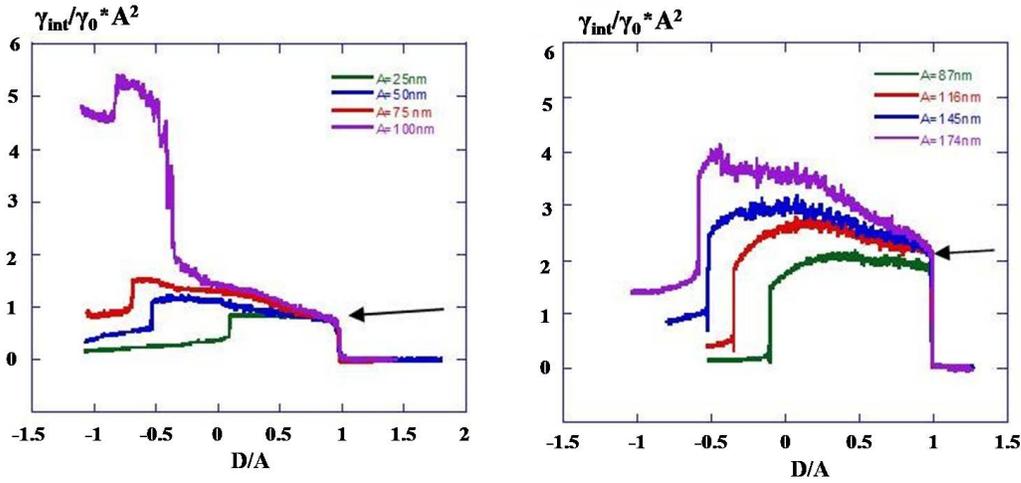


FIG. 4.14 – Courbes de dissipation enregistrées simultanément avec les courbes de la figure 4.13. À gauche, SWNT ; à droite, MWNT. Les flèches indiquent la hauteur du saut de dissipation se produisant au début de la courbe lorsque le premier contact se produit entre le nanotube de carbone et la surface.

sensible à la compression du nanotube. Comme la flexibilité du tube et la variation de la zone de contact entre le nanotube et la surface conduisent à des situations expérimentales compliquées, nous restreignons notre analyse au premier saut de dissipation apparaissant au tout début de la courbe. Dans le cas d'un saut principalement dû à l'hystérésis d'adhésion, les données expérimentales normalisées multipliées par le carré de l'amplitude doivent être une constante (voir figure 4.14 et équation 4.5) :

$$\begin{aligned} \gamma \omega A^2 &\equiv \frac{1}{2} k \Delta^2 \\ \Rightarrow \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} A^2 &= \text{constante} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Ceci est assez bien vérifié pour les SWNT ; pour les MWNT il existe de faibles variations d'énergie dissipée déduites de ces premiers sauts.

Dans de nombreux cas, la modification de la dissipation augmente avec le déplacement vertical, contrastant ainsi avec le comportement en plateau attendu. Une hypothèse plausible est que le contact entre le nanotube et la surface devient une fonction du déplacement vertical imposé. En l'état actuel, nous ne pouvons pas décrire plus précisément les conditions aux limites conduisant à différentes courbures du nanotube de carbone [39]. Cependant, nous pouvons nous interroger sur la possible contribution de la force de friction entre le nanotube et la surface. En suivant la loi d'Amontou qui stipule que la force de cisaillement nécessaire pour provoquer le glissement varie linéairement avec la force normale, nous pouvons donc en déduire que la force de friction tangentielle est proportionnelle à la force normale appliquée au nanotube. Comme la force répulsive élastique du nanotube de carbone est la force normale et qu'elle croît avec le déplacement vertical, la dissipation due à la friction du nanotube contre la surface augmente également. Dans le cadre de nos mesures, un tel processus conduit à un effet non linéaire, car le temps durant lequel la force normale agit sur le nanotube augmente également et est donc capable de reproduire qualitativement une partie de l'augmentation de la dissipation en fonction de la déformation du tube.

Les constantes de raideur en flexion calculées à partir des courbes théoriques sont présentées dans la figure 4.15. Pour les SWNT, les valeurs sont proches de  $10^{-3} N.m^{-1}$  et pour les MWNT elles varient entre 3 et  $6.10^{-2} N.m^{-1}$ . Il y a environ un facteur 50 entre les MWNT et les SWNT qui peut s'expliquer en partie avec l'équation 3.24 et donc avec les paramètres géométriques.

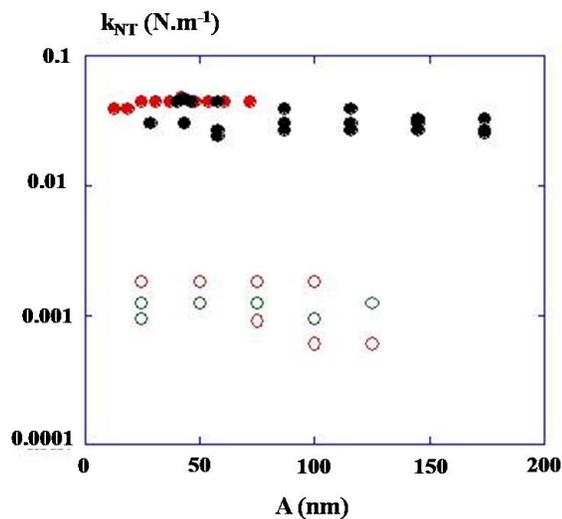


FIG. 4.15 – Valeur des constantes de raideur en flexion  $k_{NT}$  extraites des courbes théoriques présentées sur la figure 4.13. Symboles pleins : MWNT, symboles vides : SWNT. Les données sont extraites des mesures réalisées sur différents nanotubes et différentes surfaces.

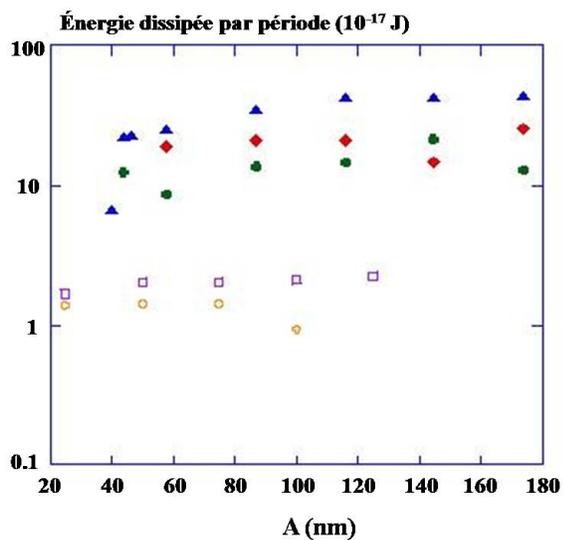


FIG. 4.16 – Valeurs expérimentales de l'énergie dissipée pour les MWNT (symboles pleins) et pour les SWNT (symboles vides). Les couleurs et symboles différents correspondent à des mesures réalisées sur différentes surfaces (silice, garphite, mica).

Même si nous ne pouvons pas connaître précisément la longueur effective de contour impliquée dans la déformation, nous pouvons commencer par les longueurs montrées dans la figure 4.10. Typiquement, pour les MWNT et les SWNT, les longueurs impliquées sont respectivement 2  $\mu\text{m}$  et 400 nm et les diamètres des tubes sont 20 nm et 2 nm. En utilisant l'équation 3.24  $k_{NT,glissement} = E \frac{\pi r^4}{L^3}$ , le rapport de la constante de raideur en flexion entre les deux types de tubes est d'environ :  $\frac{10^4}{5^3} = 80$ , donc un rapport proche de la valeur 50 déduite à partir des courbes expérimentales. Par conséquent, nos résultats indiquent que les SWNT et MWNT montrent la même réponse élastique et que la plupart des différences peuvent être expliquées par les disparités dans les paramètres géométriques.

L'énergie dissipée est obtenue avec le produit  $\langle E_{dissip} \rangle_T = \pi \omega \gamma_{int} A^2$ . Ainsi le produit du saut de dissipation observé au début de la courbe par le carré de l'amplitude d'oscillation et la fréquence de résonance donnent une dissipation pertinente, proche de celle qui se produit lorsque le nanotube touche la surface. La figure 4.14 montre une dépendance faible avec l'amplitude d'oscillation, et soutient ainsi l'hypothèse d'un processus de dissipation gouverné par l'hystérésis d'adhésion. Les données présentées dans la figure 4.16 montrent un ordre de grandeur de différence entre les SWNT et les MWNT, typiquement une énergie dissipée de  $1.5 - 2.10^{-17} J$  pour les SWNT et  $2 - 3.10^{-16} J$  pour les MWNT. Comme au tout début de la courbe, le tube ne touche la surface qu'avec son extrémité, donc en supposant qu'il n'y a pas de longueur de tube couchée sur la surface, nous pouvons considérer que la force d'adhésion varie comme le rayon du nanotube de carbone et par conséquent que le taux de dissipation d'énergie suit la même variation. Ainsi, les résultats expérimentaux sont bien compatibles avec les différences de rayon entre les SWNT et les MWNT.

Une méthode simple pour réduire l'énergie élastique stockée dans le nanotube est de diminuer l'amplitude d'oscillation. Il est ainsi possible d'atteindre des situations expérimentales dans lesquelles l'énergie d'adhésion devient plus importante que l'énergie élastique pour de faibles amplitudes d'oscillation. Cette situation de transition vers une contribution principalement adhésive est illustrée sur la figure 4.17 avec des données expérimentales obtenues avec un SWNT de 250 nm de long.

Pour les grandes amplitudes (courbes sombres), le décalage en fréquence (figure 4.17 b) commence par diminuer du fait de l'interaction attractive et ensuite augmente à cause de l'interaction répulsive élastique. Les valeurs de fréquence les plus faibles sont obtenues pour les amplitudes les plus grandes, ce qui confirme le fait que la fréquence diminue lorsque l'amplitude augmente, conformément à la loi en  $A^{-3/2}$  [34, 40, 41]. Les courbes de dissipation (figure 4.17 c) présentent un comportement en marches dans le cas des grandes amplitudes, comme défini précédemment, avec une hauteur de saut augmentant lorsque les amplitudes diminuent, confirmant ainsi une énergie constante proportionnelle au produit  $Damp \times Amplitude$  et donc proportionnel à  $\gamma A^2$ .

Cependant, pour les deux plus faibles amplitudes, la forme des courbes change : la pente de la courbe de fréquence est plus forte, les plus faibles fréquences tendent à devenir nulles, la hauteur du saut de dissipation n'est plus constante ou tout du moins sa valeur n'est plus supérieure à celle obtenue avec l'amplitude la plus forte. Cette modification est due au fait que l'amplitude d'oscillation est inférieure à la distance  $\Delta$  nécessaire pour décoller le nanotube de la surface. Dès que le nanotube touche la surface, sa force élastique n'est plus suffisante pour dépasser la force d'adhésion de la surface. Le nanotube se colle alors sur la surface et atteint directement le domaine de contact permanent sans passer par le domaine de contact intermittent.

Les courbes de fréquence et de dissipation pour une amplitude d'oscillation de 12 nm révèlent un domaine de contact intermittent très court, sur un mouvement vertical de seulement 3 à 4 nm, avant la transition vers un contact permanent beaucoup plus long.

Lorsque l'amplitude d'oscillation est inférieure à la distance  $\Delta$ , le nanotube reste collé pendant l'oscillation. En pratique, pour éviter que le nanotube ne se colle sur la surface si son attache sur la pointe n'est pas très forte, de grandes amplitudes d'oscillation sont préférables pour l'étude de son comportement mécanique.

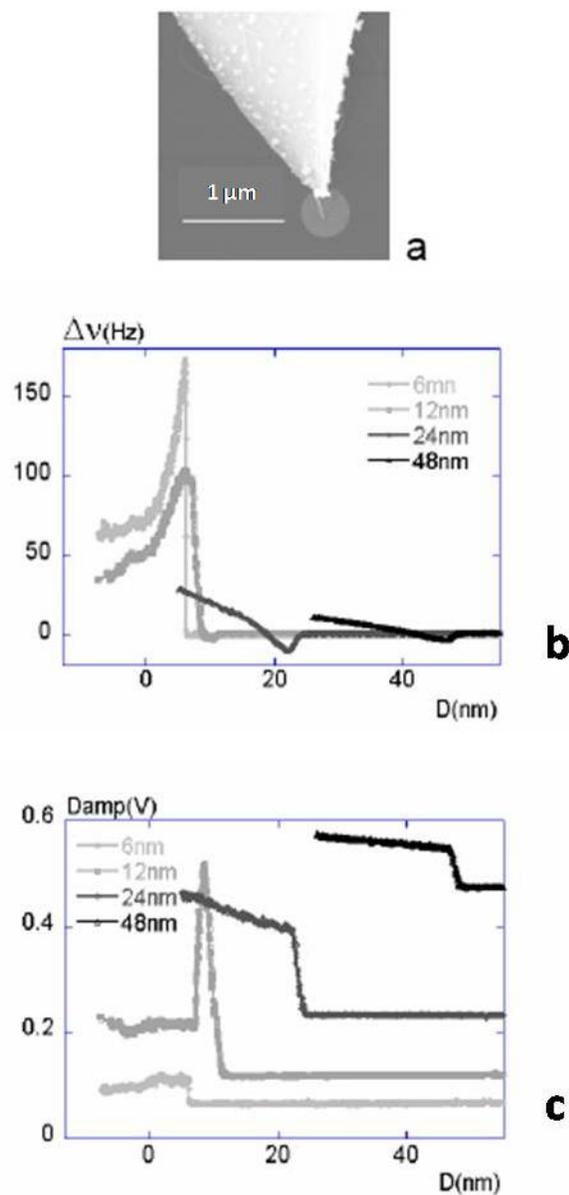


FIG. 4.17 – Illustration de la transition entre les contributions élastiques et adhésives (pour de grandes amplitudes d'oscillation) et une contribution entièrement adhésive (pour de faibles amplitudes d'oscillation) obtenue avec un SWNT présenté sur la figure 4.17 a. (b) Variation de la fréquence de résonance en fonction de la distance  $D$  pour 4 amplitudes différentes. (c) Variations correspondantes de la dissipation. La transition se produit entre l'amplitude de 12 nm et celle de 6 nm pour laquelle le domaine de contact intermittent disparaît complètement.

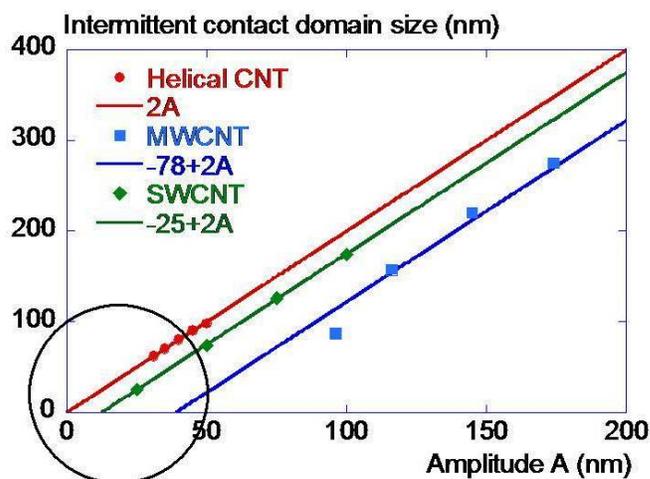


FIG. 4.18 – Variation de la taille du domaine de contact intermittent en fonction de l’amplitude d’oscillation pour un MWNT hélicoïdal (figure 4.20), un MWNT et un SWNT. Le cercle souligne les interpolations linéaires qui passent par l’origine dans le cas du MWNT hélicoïdal, mais pas pour les nanotubes droits qui présentent une contribution adhésive significative. La valeur à l’origine représente la distance nécessaire pour décoller le nanotube de la surface.

Cette transition vers un comportement totalement gouverné par l’adhésion est illustrée sur la figure 4.18 représentant la variation de la taille du domaine de contact intermittent en fonction de l’amplitude d’oscillation, et ce pour trois nanotubes différents.

Dans le cas du MWNT hélicoïdal, la taille du domaine de contact intermittent est proportionnelle à l’amplitude d’oscillation, avec une pente égale à 2. L’extrapolation linéaire réalisée dans le cas du MWNT hélicoïdal passe par l’origine alors que les deux autres nanotubes ont une valeur seuil de l’amplitude en dessous de laquelle il n’y a pas de domaine de contact intermittent. Cette valeur seuil est de  $\frac{25}{2} = 12.5$  nm dans le cas du SWNT et de  $\frac{78}{2} = 39$  nm dans le cas du MWNT. Pour des amplitudes inférieures à cette valeur seuil, dès que le nanotube entre en contact avec la surface, il ne peut plus la quitter car sa force élastique n’est pas suffisante pour dépasser la force d’adhésion. Cette amplitude d’oscillation correspond à la distance  $\Delta$  utilisée dans le modèle analytique, qui correspond à la distance nécessaire pour décoller le nanotube. Ceci met également en avant la contribution plus importante des propriétés élastiques dans le cas du nanotube hélicoïdal, et le mélange des propriétés élastiques et adhésives dans la plupart des autres cas.

Il existe donc des différences notables entre la réponse élastique et l’adhésion des MWNT et des SWNT. Des différences significatives peuvent se produire, en particulier lorsque le SWNT est fortement comprimé. Cependant, comme de nombreux événements entrent en jeu, tels que l’effet des forces de friction, l’influence de la longueur de tube couché sur la surface, la courbure du tube... il n’existe pas de méthode efficace pour décrire précisément une configuration si complexe. Les résultats présentés ici, parmi de nombreux autres, montrent combien les nanotubes de carbone sont des systèmes mécaniques robustes et flexibles sur lesquels il est possible d’appliquer d’importantes déformations qui le ramèneront toujours dans un état stable. Néanmoins, nous cherchons à aborder ces questions en étudiant le comportement des nanotubes de carbone sur différentes surfaces.

### 4.2.3 Sensibilité aux différentes surfaces

Analysons maintenant les différences de comportement observées en fonction des surfaces étudiées.

Rappelons tout d'abord que si nous supposons un type de déformation uniforme sur le domaine de contact intermittent, dans le cas d'une adhésion faible, le décalage de fréquence relatif a pour expression (cf. équation 3.28) :

$$\frac{(\nu - \nu_0)}{\nu_0} \approx -\frac{1}{2} \frac{k_{NT}}{\pi k_C} \left( d\sqrt{1-d^2} - \arccos(d) \right)$$

où  $d$  est la distance pointe-surface exprimée en coordonnées réduites, soit cette même distance divisée par l'amplitude d'oscillation.  $k_C$  est la raideur du levier et  $k_{NT}$  celle du nanotube.

Les variations typiques de la fréquence de résonance obtenues avec une pointe terminée par un nanotube de carbone monoparoi sont présentées dans la figure 4.19 (a). Le pic très net en fréquence localisé vers la coordonnée  $z = -1$  correspond à la transition entre le contact intermittent du tube sur la surface et le contact permanent.

Les courbes théoriques, en traits pointillés, sont tracées à partir de l'équation 3.28 et la valeur de la pente dans le domaine de contact intermittent correspond à la raideur du nanotube  $k_{NT}$ .

Sur la silice, le nanotube de carbone présente un décalage total de la fréquence de résonance induit par une contribution répulsive d'une trentaine de Hertz au maximum. L'équation 3.28 donne une constante de raideur du tube de l'ordre de  $6.10^{-3} N.m^{-1}$ . Cette valeur est un ordre de grandeur plus faible que celle calculée pour un nanotube de carbone multiparois de diamètre égal à 120 nm et d'une longueur totale de contour de 10  $\mu m$  [31]. Une telle diminution de la constante de raideur est attendue pour un tube mince et long, tel le nanotube monoparoi étudié ici. L'équation 3.28 nous donne l'évolution du décalage de fréquence en fonction de l'importance relative du contact intermittent. En utilisant  $k_{NT} = 6.10^{-3} N.m^{-1}$ , l'équation 3.28 nous donne une courbe théorique en bon accord avec la courbe expérimentale au début du contact mais pas aussi bon que sur les mesures réalisées sur le nanotube multiparois, pour lesquels les décalages en fréquence étaient de quelques centaines de Hertz. Un meilleur accord a été obtenu avec un nanotube monoparoi donnant une plus grande pente et un plus fort décalage en fréquence [33]. Ainsi, pour de longs nanotubes flexibles avec de faibles constantes de raideur, l'hypothèse d'une déformation du tube qui reste identique pendant toute la durée du contact intermittent n'est pas entièrement vérifiée.

La pente du déplacement de fréquence observé lorsque le tube touche la surface de graphite (figure 4.19) est légèrement plus forte que sur la silice, ce qui implique une constante de raideur plus élevée sur le graphite. Cette augmentation de la constante de raideur effective souligne l'influence du contact entre le tube et la surface. En comparaison avec la silice, l'interaction du nanotube de carbone avec le graphite semble plus prononcée et induit une plus grande déformation élastique en fonction du déplacement vertical de la surface et donc une pente plus importante.

La courbe de dissipation obtenue sur le graphite montre un comportement caractéristique d'une perte additionnelle d'énergie due à une instabilité mécanique conduisant à une hystérésis d'adhésion (figure 4.19 b).

Le fait que le plateau soit plus haut sur la surface de graphite que sur la silice indique une force d'adhésion plus importante du nanotube de carbone sur le graphite (figure 4.19 b). Les courbes de dissipation confirment le fait que l'augmentation de la pente du déplacement en fréquence sur le graphite est bien une conséquence d'une interaction plus forte entre l'extrémité du nanotube de carbone et la surface de graphite.

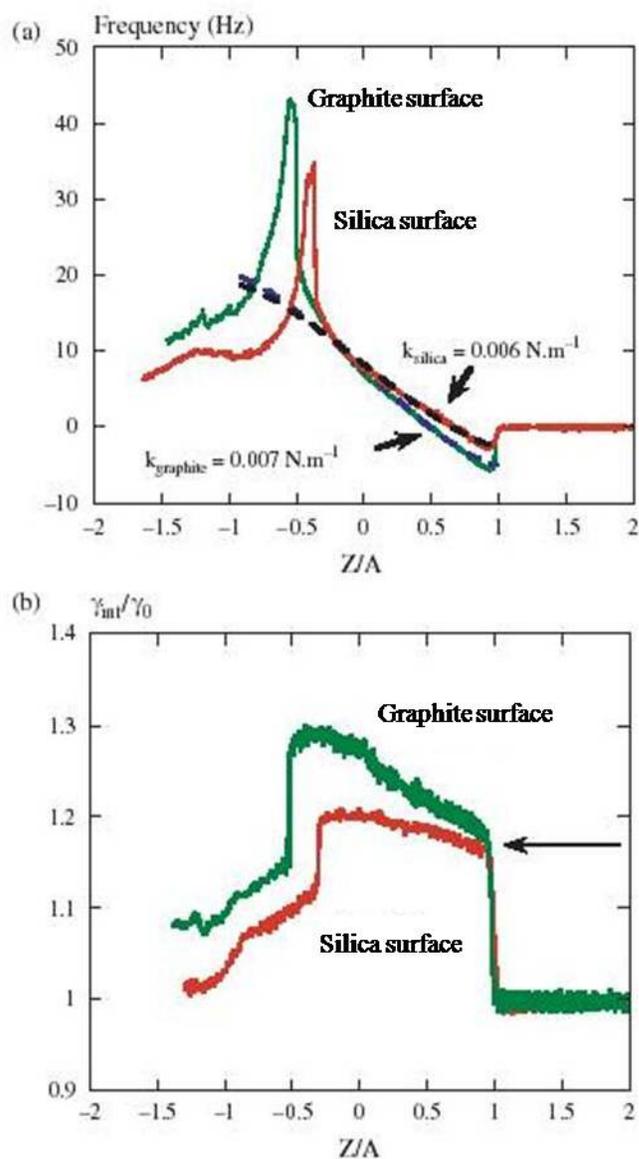


FIG. 4.19 – (a) Variation du décalage de la fréquence de résonance pour un nanotube de carbone monoparoil sur la silice et le graphite. Comparaison avec les courbes théoriques (traits pointillés) calculées avec l'équation 3.28. La pente et la raideur correspondantes sont plus importantes sur le graphite. L'amplitude d'oscillation est  $A = 50 \text{ nm}$ . (b) Courbes correspondantes de dissipation normalisée observées sur la silice et le graphite. Le coefficient de dissipation  $\gamma$  est lié à la perte d'énergie par la relation  $E_{\text{dissip}} \approx \gamma \omega A^2$ . Le coefficient de dissipation  $\gamma$  reste à peu près constant pendant toute la période de contact intermittent. La hauteur du plateau est plus importante sur le graphite, comme le laissait supposer la force d'adhésion plus grande. L'amplitude d'oscillation est  $A = 50 \text{ nm}$ . La flèche indique la hauteur du premier saut lié à l'hystérésis d'adhésion.

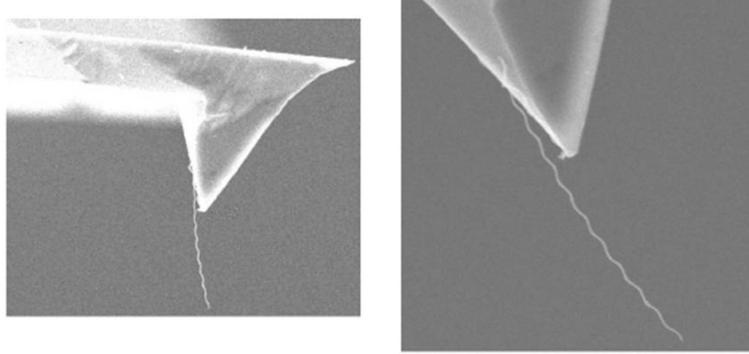


FIG. 4.20 – Images MEB d’un MWNT hélicoïdal soudé sur une pointe en silicium. Ce nanotube a une longueur libre d’environ  $12\ \mu\text{m}$ , une longueur d’hélice de  $1.2\ \mu\text{m}$  et un rayon de l’ordre de  $80\ \text{nm}$ .

## 4.3 Nanotubes originaux

### 4.3.1 Nanotube multiparois hélicoïdal

Nous présentons ici des résultats obtenus avant le début de ce travail de thèse en raison du fait qu’ils illustrent bien la balance entre l’adhésion et l’élasticité.

La structure en hélices du MWNT présenté sur la figure 4.20 possède des propriétés mécaniques dues à la périodicité des hélices que l’on voit très bien sur les courbes d’approche réalisées sur une grande zone de déplacement vertical (figure 4.21).

Ces courbes enregistrées avec ce MWNT hélicoïdal révèlent des caractéristiques périodiques dentelées à la fois sur les courbes de fréquence (figure 4.21 b) et sur les courbes de dissipation (figure 4.21 c). Chaque événement en fréquence ou en dissipation est cohérent avec le scénario suivant : le nanotube colle tant que l’énergie élastique de celui-ci ne peut pas dépasser l’énergie d’adhésion de la surface. La distance entre deux événements périodiques est d’environ  $1.2\ \mu\text{m}$ , soit très proche de la valeur du pas de l’hélice ou spire.

Le scénario envisagé pour de grandes distances d’approche est donc le suivant : le nanotube entre en contact avec la surface, l’extrémité du nanotube adhère à la surface puis le nanotube glisse sur la surface. Cependant, contrairement aux nanotubes droits, après chaque spire, la spire suivante entre en contact avec la surface, se colle et ensuite glisse, suivie par les autres spires. . . donnant alors les signaux périodiques observés sur les figures 4.21 b et c.

Une déviation attractive à peine perceptible est aussitôt suivie d’une croissance importante du déplacement de fréquence, ce qui correspond à la phase de contact intermittent, jusqu’au déclenchement du glissement du nanotube provoquant alors la décroissance du  $\Delta f$ . Ce déclenchement nécessite pour la première spire une force importante, tandis que les suivantes bénéficient du glissement des spires précédentes. L’excédent de force nécessaire au déclenchement se relaxe aussitôt dans un déplacement horizontal de la spire et l’angle du MWNT avec la surface est de plus en plus faible. Les maxima successifs reproduisent la décroissance observée dans la phase de contact permanent du SWNT. Parallèlement, la dissipation présente des pics pendant les différentes phases, relativement courtes, de contact intermittent des spires successives, et croît légèrement, comme l’on peut s’y attendre, avec le nombre de spires en glissement.

### 4.3.2 Nanotube monoparoi replié en forme de boucle

Les nanotubes monoparois d’Anne-Marie Bonnot (cf. méthode de synthèse décrite dans le paragraphe 4.1.2) se présentent parfois sous forme de boucle (figure 4.22 a) avec une extrémité

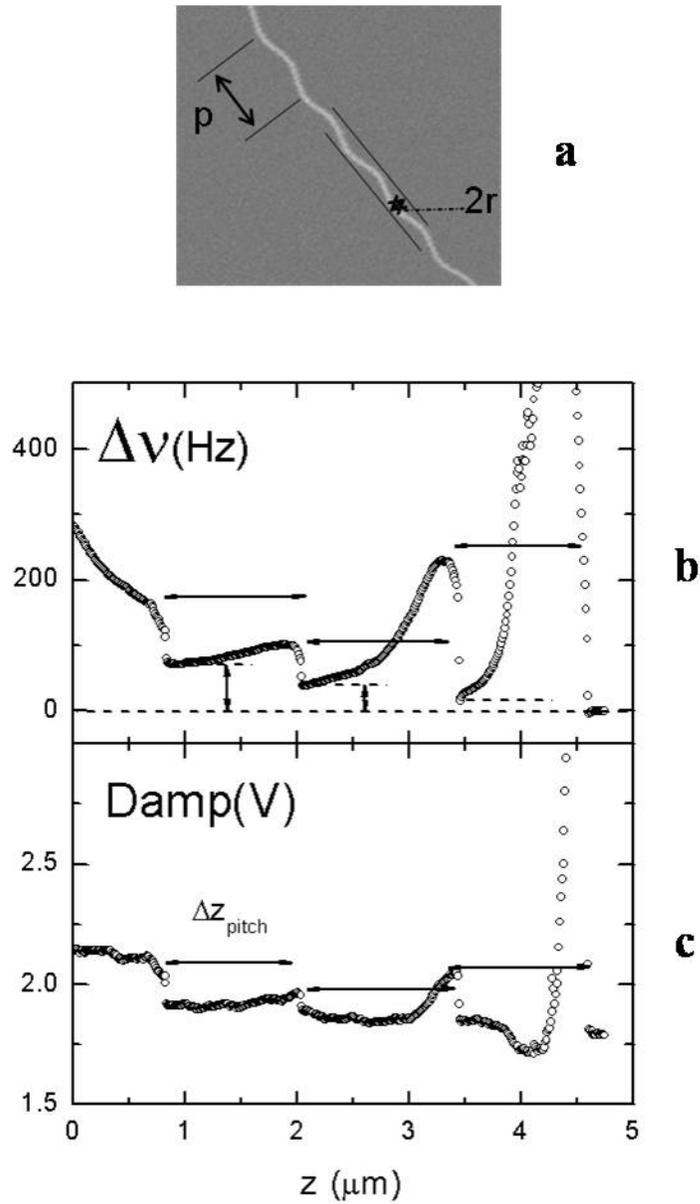


FIG. 4.21 – Données obtenues sur le MWNT hélicoïdal. (a) Zoom sur le nanotube. La longueur d'hélice est de 1.2  $\mu\text{m}$ , son rayon de courbure de 50 nm. (b) Variation de la fréquence de résonance sur une grande zone de balayage montrant des événements périodiques. (c) Variation correspondante de la dissipation.

fixée sur la pointe et l'autre uniquement posée par interaction de Van der Waals. Les courbes de fréquence et de dissipation (figures 4.22 b et c) révèlent alors des phénomènes complexes, mais néanmoins informatifs. Un scénario peut être envisagé en se basant sur une analyse qualitative des résultats précédents.

Comme dans les cas des nanotubes droits, la courbe de fréquence commence par décroître du fait des forces attractives puis croît à cause de l'augmentation de la contribution répulsive, ce qui se traduit par une variation brutale de la fréquence en coïncidence avec une variation de la dissipation. Cependant, la dissipation augmente après le premier saut dans la zone de « contact intermittent » et ensuite diminue simultanément avec la forte augmentation du signal de fréquence. Ces variations coïncidentes ont été précédemment utilisées pour définir le début de la zone de « contact permanent ». Les tailles de domaines de contact intermittent et de contact permanent sont à peu près semblables, environ 160 nm. La courbe de dissipation peut être schématisée par le diagramme présenté sur la figure 4.22 c'. Ce schéma montre six zones différentes, numérotées de 1 à 6, liées à la déformation de la boucle durant l'approche vers la surface. L'augmentation de la dissipation pendant le domaine de contact intermittent (zones 2 à 3) et sa diminution dans le domaine de contact permanent (zones 3 à 4) sont compatibles avec la variation de la surface de contact de la boucle avec la surface. En effet, de nouveaux points de collage entre la boucle et l'échantillon apparaissent de la zone 2 à la zone 3, augmentant alors l'aire de la surface de contact et donc la dissipation. Il faut également noter qu'une hystérésis est souvent observée pour une boucle entre les courbes d'approche et les courbes de retrait par opposition aux courbes réalisées avec un nanotube de carbone droit où l'hystérésis est très faible. Dans la zone 3, une majeure partie de la boucle est en contact permanent avec la surface, mais pas toute la boucle. Quelques parties sont toujours en contact intermittent et c'est seulement à partir de la zone 5 que la totalité de la boucle ne quitte plus jamais la surface pendant toute une période. Cette différenciation sur les deux parties de la boucle est compatible avec les pics observés en fréquence (figure 4.22 b) associés à des diminutions de la dissipation, et aussi avec les tailles similaires des domaines de contact intermittent et de contact permanent.

Il est possible d'évaluer l'énergie d'interaction ( $E_{int12}$ ) sur le premier saut de dissipation faisant la transition entre les zones 1 et 2 (figure 4.22 c) et aussi juste avant la diminution de la dissipation entre les zones 2 et 3 ( $E_{int23}$ ) :

$$E_{int12} \approx 1580eV \text{ and } E_{int23} \approx 2252eV$$

Ces énergies sont plus importantes que celles obtenues sur les SWNT droits, et  $E_{int23}$  est même la plus forte valeur d'énergie que nous ayons jamais obtenue avec un nanotube de carbone.

Lorsque les boucles se forment pendant la croissance par CVD des SWNT, une face de la boucle est reliée à la pointe uniquement par des interactions de Van der Waals, l'attache du nanotube sur cette face est donc plus faible, et la forme de la boucle peut donc évoluer au cours des expériences.

Le fait que la boucle glisse sur la pointe est confirmée par l'image MEB réalisée après les expériences AFM (figure 4.22 f) : à la fin de la série d'expériences, la boucle est repliée sur la pointe.

Ces résultats confirment le fait qu'à partir des données expérimentales, nous pouvons déterminer si le nanotube glisse sur la surface ou sur la pointe. En effet, si le nanotube n'est pas attaché fermement sur la pointe, les courbes évoluent au fur et à mesure des expériences.

Les données expérimentales obtenues par AFM nous permettent également de confirmer ou infirmer la présence d'une boucle ou d'un deuxième nanotube sur la pointe. Ainsi, la première observation MEB de la pointe présentée sur l'image 4.23 ne nous avait pas permis de distinguer la boucle à côté du nanotube situé à l'apex de la pointe. Cependant, les courbes expérimentales montrent clairement deux événements distincts, le premier correspondant au contact intermittent du tube avec la surface et le deuxième événement au contact intermittent du tube et de la boucle avec la surface. Ces courbes nous ont donc permis de soupçonner la présence d'un

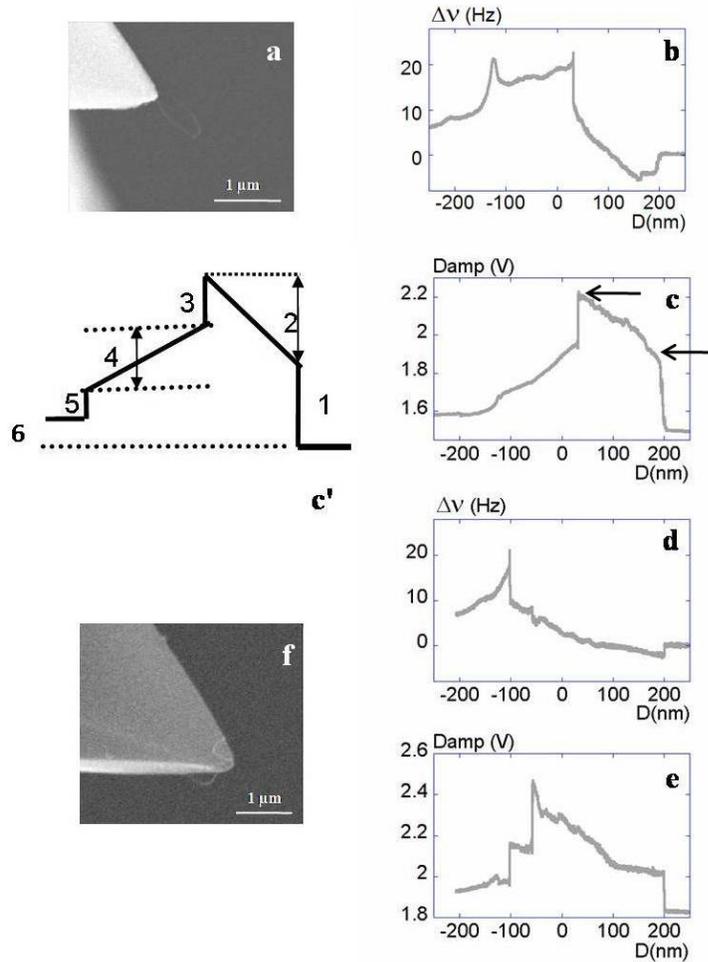


FIG. 4.22 – Données expérimentales obtenues avec un nanotube de carbone greffé à l'apex d'une pointe et qui forme une boucle. (a) Images MEB de la boucle émergeant de la pointe. Ce nanotube, greffé par la méthode CVD décrite au paragraphe 4.1.2, est mono ou biparoi et son extrémité est collée sur la pointe, formant ainsi une boucle d'environ 850 nm. (b) Variation de la fréquence de résonance en fonction de la distance entre la boucle et la surface. Première courbe enregistrée après l'engagement de la pointe. (c) Variation correspondante du signal de dissipation (première courbe enregistrée). Les flèches représentent les sauts de dissipation pour lesquels les énergies d'interaction sont évaluées. (c') Diagramme représentant les différentes parties de la courbe de dissipation. (d) Dixième courbe enregistrée : la variation de fréquence a changé. (e) Variation correspondante du signal de dissipation (dixième courbe enregistrée). (f) Image MEB obtenue après les expériences AFM, montrant clairement que la boucle a évolué.

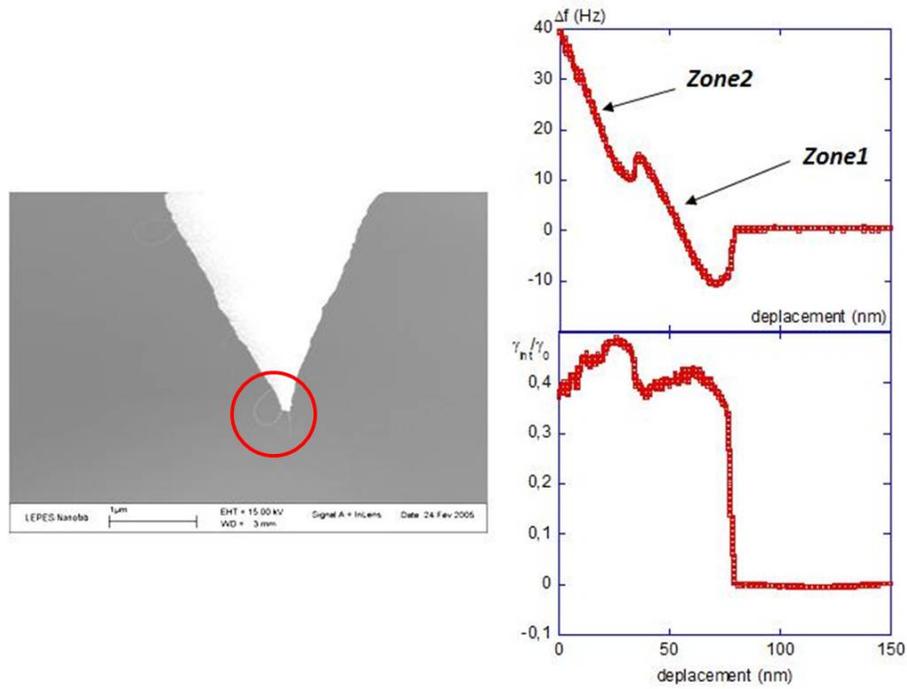


FIG. 4.23 – À gauche, image MEB d'une pointe avec un nanotube de carbone et une boucle à son apex. À droite, courbes expérimentales obtenues avec cette pointe. Ces courbes montrent la présence de deux événements distincts. La zone 1 correspond au moment où le nanotube est en contact intermittent avec la surface et la zone 2 au moment où le tube et la boucle sont en contact intermittent avec la surface.

deuxième tube (ou boucle) que nous avons alors confirmé par une nouvelle image MEB plus précise. Cette expérience témoigne donc de la réelle sensibilité de l'AFM.

## 4.4 Utiliser les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone pour l'imagerie

### 4.4.1 Avec un MWNT

Outre le fait de pouvoir évaluer les forces et les interactions mises en jeu, les courbes d'approche obtenues avec un nanotube de carbone peuvent également aider à comprendre le contraste des images, en considérant un état d'équilibre et un signal de rétroaction stable pour l'oscillateur constitué par le levier et le nanotube à chaque point de l'image. Des études précédentes d'imagerie avec des nanotubes de carbone montrent les atouts en comparaison avec les pointes en silicium conventionnelles en mode Tapping. En effet, notamment sur les échantillons biologiques, les nanotubes de carbone permettent d'obtenir une meilleure résolution [6, 42, 43, 44], un contraste en hauteur plus proche de la topographie réelle [45, 46], et une stabilité plus importante pendant de longs balayages [45].

La raideur de la pointe est un paramètre essentiel. En effet, des nanotubes trop fins et trop longs conduisent à une image floue et instable [46, 47]; l'influence de l'angle du nanotube par rapport à la surface est également un facteur clé et toutes les études [47, 48, 49] aboutissent à la même conclusion : le nanotube doit faire un angle de  $90^\circ$  avec la surface.

Mais la géométrie et la taille ne sont pas les seuls facteurs permettant d'imager avec une forte résolution. Le contraste de l'image dépend également de l'équilibre entre les forces élastiques et adhésives (ce qui induit une imagerie en mode attractif ou répulsif dominant), du facteur de qualité de l'oscillateur constitué par le levier et le nanotube, de la valeur des forces... C'est l'interaction du nanotube avec l'échantillon qui gouverne l'imagerie.

Un exemple, obtenu par Dirk Dietzel, dans lequel le contraste de l'image est lié à la sensibilité du nanotube est donné sur la figure 4.24. Une surface d'arséniure de gallium (GaAs) sur laquelle a été réalisée une croissance par épitaxie de plots d'arséniure d'indium (InAs) est imagée en mode répulsif avec une pointe commerciale (figure 4.24 a) et en mode modulation de fréquence avec un MWNT hélicoïdal (figure 4.24 b). Les plots d'InAs d'une hauteur d'environ 3 nm sur la figure 4.24 a apparaissent comme des trous lorsqu'ils sont imagés avec le MWNT hélicoïdal. L'origine de cette inversion de contraste entre les images obtenues avec une pointe classique et avec un nanotube de carbone se trouve dans la variation de fréquence enregistrée sur les îlots d'InAs et sur la surface de GaAs (figure 4.24 c). Le collage du MWNT est plus important sur la surface de GaAs que sur les îlots d'InAs. Cet ancrage plus fort induit une raideur plus élevée, d'où un déplacement de fréquence avec une pente plus importante sur la surface de GaAs. La distance de collage  $\Delta z$  est donc plus faible sur la surface de GaAs. Pour maintenir le décalage en fréquence à une valeur positive, le signal de rétroaction doit déplacer la surface d'une distance  $\Delta Z \approx 8 \text{ nm}$ , provoquant alors un mouvement de la céramique piézo-électrique enregistré sur l'image de hauteur. Les îlots de 3 nm apparaissent alors comme des trous d'environ 5 nm. La sensibilité du nanotube de carbone à différents matériaux illustre bien la possibilité d'utiliser les nanotubes de carbone en tant que sondes mécaniques.

### 4.4.2 Avec un SWNT

Les nanotubes de carbone semblent être solidement attachés sur la pointe tant que leur longueur n'excède pas  $1 \mu\text{m}$ . Pour démontrer cette qualité, une surface de graphite fraîchement cleavé a été imagée (cf. figure 4.25) avec un nanotube de carbone monoparoï en mode FM avec une fréquence de balayage de 0.1 Hz. Cette image de  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  a été réalisée sous une pression de 10 mbar.

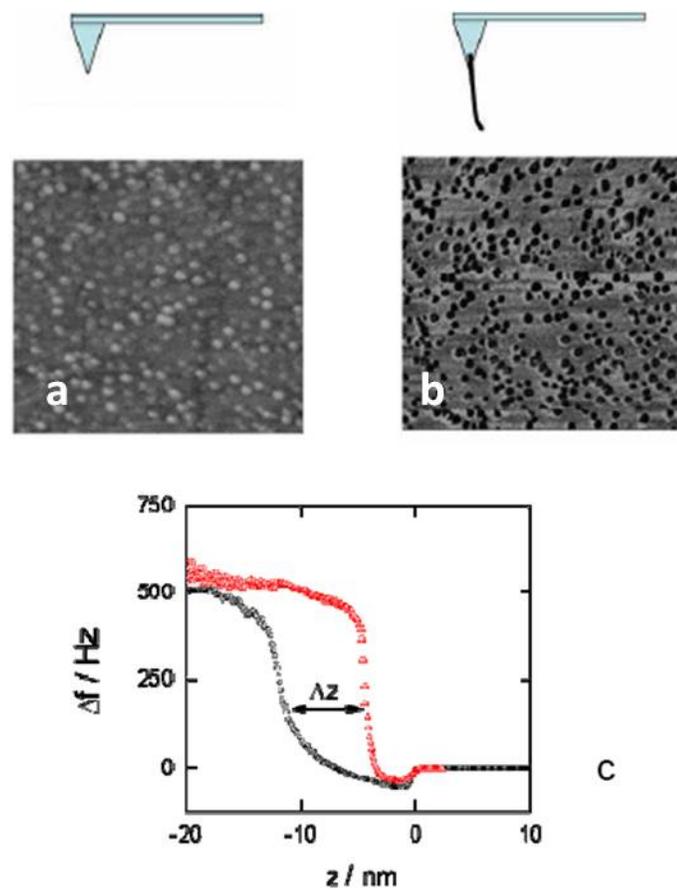


FIG. 4.24 – Données obtenues sur des plots d'InAs que l'on a fait croître par épitaxie sur une surface de GaAs. (a) Image de hauteur (1 mm×1 mm) enregistrée en mode répulsif avec une pointe commerciale en silicium. (b) Image de hauteur (1 mm×1 mm) enregistrée avec un MWNT hélicoïdal (figure 4.20) en mode modulation de fréquence, avec un décalage positif en fréquence de 150 Hz. (c) Variation du signal de fréquence durant l'approche du MWNT vers la surface de GaAs (triangles rouges) et vers les îlots d'InAs (cercles noirs) : les différences de collage sur InAs expliquent la différence de hauteur observée sur les images 4.24 a et b.

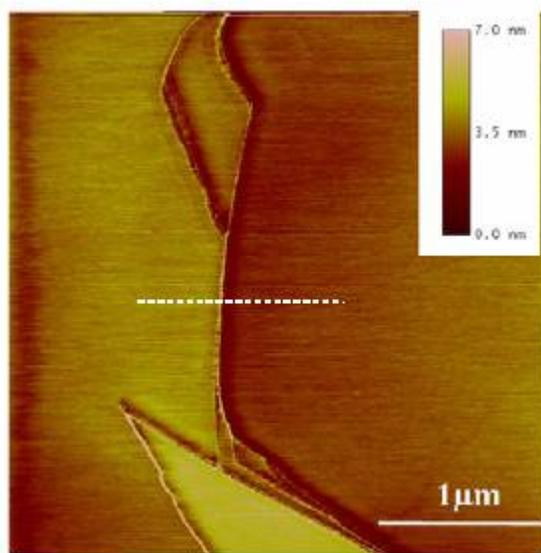


FIG. 4.25 – Image AFM en hauteur d’une surface de graphite cleavé en mode FM à 0.1 Hz sous une pression de 10 mbar.

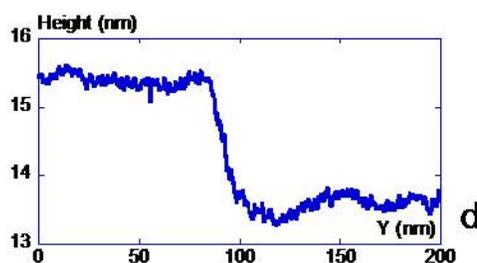


FIG. 4.26 – Section transversale en hauteur de la marche de graphite correspondant aux traits pointillés sur la figure 4.25

Lorsqu’une marche de graphite est imagée avec une telle nanosonde, cf. figure 4.26, la marche est abrupte, ce qui signifie que l’effet de convolution est moindre comparé à celui obtenu avec une pointe AFM commerciale. C’est l’un des avantages des sondes AFM terminées par un nanotube de carbone.

La taille de la marche de graphite est d’environ 2.6 nm, ce qui correspond à 8 strates atomiques de graphite.

## 4.5 Différentes tentatives pour contrôler les propriétés des nanotubes de carbone en bout de pointe

La croissance de nanotubes de carbone à l’apex d’une pointe AFM a nettement progressé. La figure 4.27 montre des croissances de nanotubes réalisées au début de cette étude. Nous prenons conscience, grâce à ces différentes images, de la difficulté d’obtenir un nanotube unique, que ce nanotube soit droit, et dans un angle propice à son utilisation en tant que nanosonde AFM.

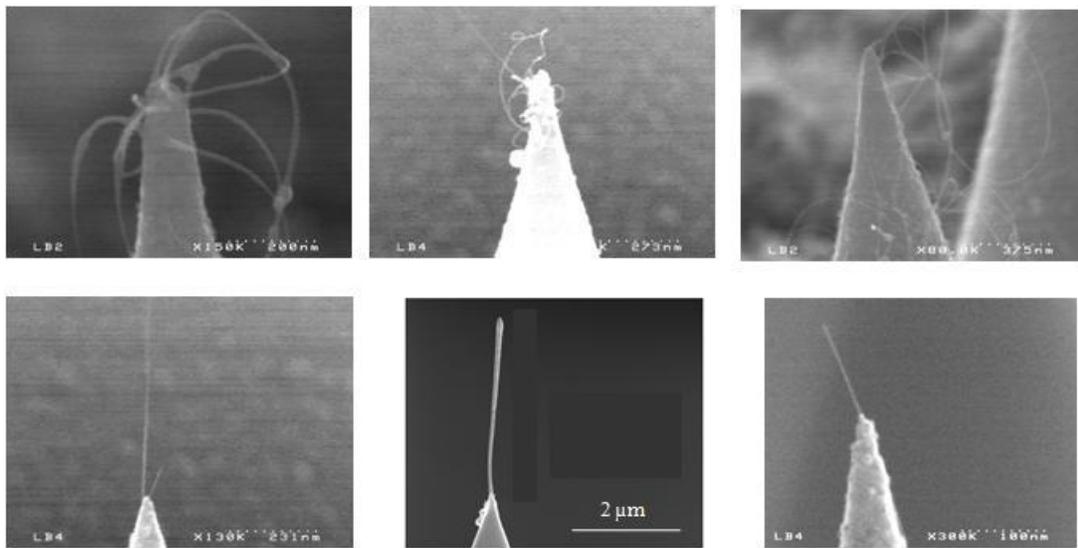


FIG. 4.27 – Images MEB de différentes pointes AFM sur lesquelles a été effectuée la croissance de nanotubes de carbone par HFCVD.

La fixation d'un nanotube de carbone en bout de pointe AFM nécessite donc de maîtriser plusieurs paramètres, tels que la longueur du nanotube, son angle, ainsi que la qualité de son attache sur la pointe. Dans les paragraphes suivants, nous allons expliquer certaines tentatives effectuées afin d'améliorer le contrôle de ces différents facteurs.

#### 4.5.1 Raccourcissement par FIB

Le contrôle de la longueur d'un nanotube est un facteur important et néanmoins difficile à maîtriser au cours de la croissance. Il est possible de raccourcir des nanotubes de carbone à l'aide d'un FIB, ce qui a été tenté par Denis Mariolle, du CEA-LETI (voir figure 4.28). La figure de droite montre bien que le nanotube a été raccourci mais il présente désormais une excroissance de gallium à sa base qui le rend plus épais. La présence de cette excroissance ne nous a pas incités à poursuivre les expériences dans cette voie de raccourcissement par FIB.

#### 4.5.2 Croissance de nanotubes de carbone sur des champs de pointes en silicium

L'innovation apportée par ce travail réalisé dans le cadre de la thèse d'Anne-Sophie Rollier, en collaboration avec l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) situé à Villeneuve d'Ascq, réside dans la fabrication de pointes de taille nanométrique sans aucune facette. Le procédé de fabrication de ces pointes sur un wafer est décrit en détails dans la référence [50].

Ces pointes, qui sont regroupées par milliers sur un même wafer, dénommé alors « champ de pointes », sont ensuite utilisées pour la croissance de nanotubes en bout de sonde AFM. Leur géométrie sans aucune facette permet un fort rendement de croissance de ces nanotubes de carbone greffés à l'apex de pointes AFM.

De telles pointes, avec des nanotubes de carbone à leur extrémité, pourraient ainsi devenir des standards, si le positionnement précis de ces nanotubes à l'apex de la pointe arrive à se faire de façon routinière. Ceci est un enjeu très stimulant puisque le rendement de croissance des nanotubes de carbone sur des pointes commerciales est à l'heure actuelle trop faible pour

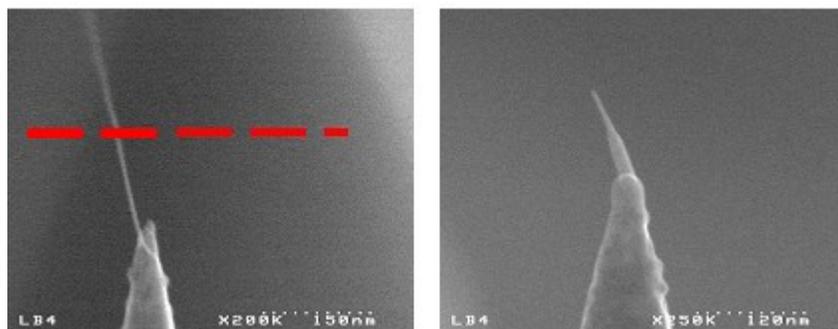


FIG. 4.28 – Images MEB montrant le raccourcissement d'un nanotube de carbone à l'aide d'un FIB. Ce raccourcissement a été réalisé par Denis Mariolle (CEA-LETI). Le nanotube est certes plus court mais il présente une excroissance de gallium.

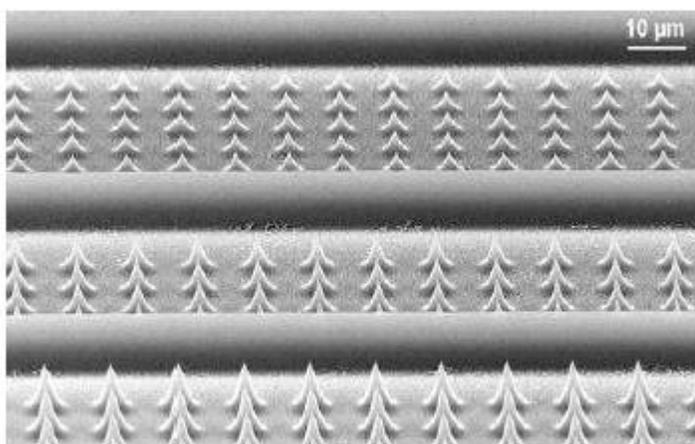


FIG. 4.29 – Image MEB d'un champ de pointes en silicium, 75% des pointes ont été greffées avec un CNT.

assurer une production en série rentable. Le procédé détaillé ici présente une sonde AFM dont la forme a été optimisée afin d'augmenter le rendement de croissance des nanotubes de carbone à l'apex de la pointe.

#### 4.5.2.1 Amélioration du rendement de croissance de nanotubes de carbone par HFCVD

Afin d'étudier le procédé de greffage des nanotubes de carbone, les champs de pointes en silicium ont été fabriqués sur un wafer 3 pouces de silicium (100) dopé n. Des champs constitués de milliers de pointes coniques effilées en silicium ont pu être réalisés. Les pointes ont une hauteur variant entre 0.5 et 2  $\mu\text{m}$  et un rayon de courbure à l'apex entre 10 et 20 nm. La figure 4.29 est une image réalisée en microscopie électronique à balayage d'un tel champ de pointes.

La technique de croissance des nanotubes de carbone sur des pointes AFM a été décrite précédemment dans le paragraphe 4.1.2. Cette technique a permis d'obtenir des nanotubes suspendus, isolés ou en petits fagots, avec un fort degré de cristallinité et de pureté [51]. Ce procédé a alors été appliqué avec succès à la fabrication en lots de transistors à effet de champ

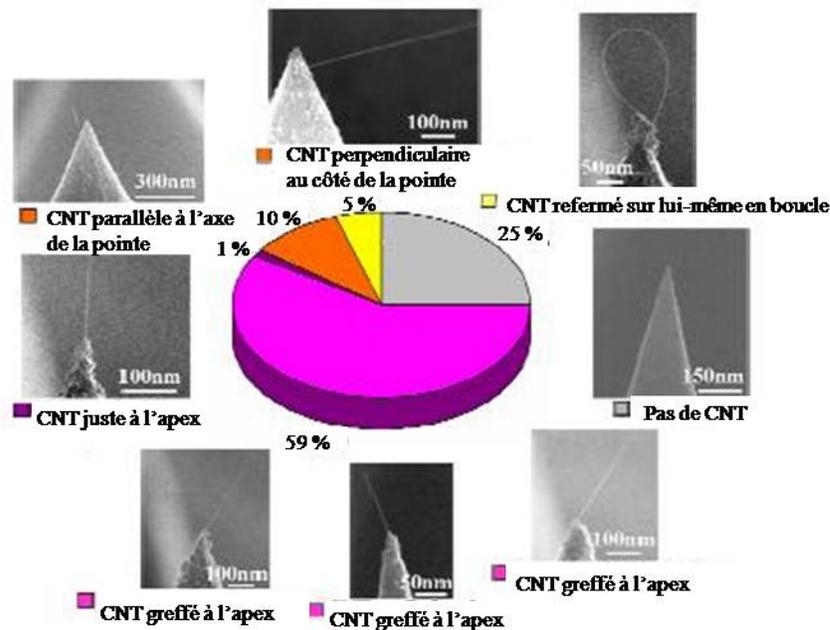


FIG. 4.30 – Statistiques sur le greffage des nanotubes de carbone réalisés sur 200 pointes.

avec des nanotubes de carbone soudés aux électrodes en titane [52], ou encore au greffage des nanotubes de carbone à l'apex de pointes AFM commerciales en silicium [53] pour des études en microscopie de champ proche.

Tirant profit de la fabrication des pointes en silicium sur un wafer, cette même technique a pu être appliquée avec succès à la fabrication en lots de milliers de pointes greffées avec des nanotubes. Jusqu'à présent, le rendement de greffage des CNT sur des pointes commerciales en silicium était autour de 20 % et la longueur du nanotube n'était pas bien contrôlée. L'optimisation de la forme de la pointe a permis d'augmenter ce taux de greffage jusqu'à 75% comme le présente le graphique de la figure 4.30. 80% des nanotubes greffés le sont à l'apex de la pointe et la longueur de ces nanotubes se limite à une gamme comprise entre 100 et 500 nm. Environ 1.3 % des nanotubes greffés sont orientés le long de l'axe principal de la pointe. Environ 13.3 % des pointes greffées ont un nanotube orienté parallèlement ou perpendiculairement à un flanc de la pointe. Plus rarement, le nanotube se présente replié sur lui-même, formant alors une boucle.

Cette étude statistique a été réalisée sur 200 pointes. Cependant, il faut préciser que le rendement de greffage des nanotubes de carbone peut être supérieur puisque les nanotubes monoparois ne peuvent pas être imagés en microscopie électronique à balayage si leur diamètre est plus faible que la résolution du microscope utilisé (pour la plupart des observations, le microscope utilisé est un MEB à émission de champ haute résolution (HITACHI S5000)). À cause de cette incertitude et en tenant compte du fait que l'une des particularités de cette technique HFCVD est de permettre la croissance de SWNT isolés, la dénomination CNT a été utilisée indifféremment pour les SWNT ou les MWNT avec peu de parois, qu'ils soient isolés ou en fagots.

#### 4.5.2.2 Réponse mécanique de ces pointes greffées

L'intérêt de faire croître des nanotubes de carbone sur ce type de pointes est d'exploiter la faible raideur du levier (ici inférieure à  $10 \text{ N.m}^{-1}$ ), et donc sa plus grande souplesse, pour

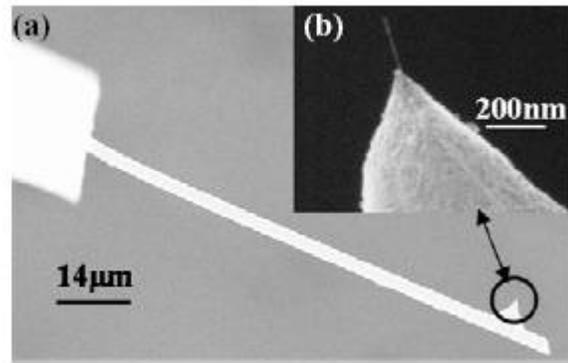


FIG. 4.31 – (a) Image MEB d'un levier de 86  $\mu\text{m}$  de long, 15  $\mu\text{m}$  de large et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur réalisé à l'IEMN ( $k = 7.54 \text{ N.m}^{-1}$ ) (référence [50]). (b) Vue rapprochée du CNT de 200 nm de long greffé à l'apex de la pointe.

obtenir ainsi une sonde plus sensible qu'avec un levier commercial classique dont la raideur est d'environ 20  $\text{N.m}^{-1}$ .

La figure 4.31 (a) présente un levier de 86  $\mu\text{m}$  de long, de 15  $\mu\text{m}$  de large et de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, surmonté d'une pointe sur laquelle a été greffé un nanotube de carbone de 200 nm de long à l'apex d'une pointe de 3  $\mu\text{m}$  de haut, l'image de celle-ci étant présentée sur la figure 4.31 (b).

La réponse mécanique de ce levier a été caractérisée et comparée, en bon accord, avec le modèle de l'oscillateur harmonique. La fréquence de résonance mesurée et le facteur de qualité sont respectivement de 359 445 Hz et 1390 (figure 4.32) sous une pression de 10 mbar.

La figure 4.33 présente les courbes de déplacement de fréquence et de dissipation obtenues avec un nanotube de carbone greffé à l'apex d'une pointe montée sur le levier donné figure 4.31. Nous pouvons distinguer les trois zones différentes en fonction du contact entre l'extrémité du nanotube et la surface. Dans la première zone, le nanotube n'interagit pas avec la surface, c'est la zone de Non Contact (NC). Lorsque le déplacement de la céramique piézo-électrique de l'AFM est plus important, nous entrons dans la zone de Contact Intermittent (CI). Dans la dernière zone, un contact permanent (CP) est établi entre le nanotube et la surface.

Dans la zone de Contact Intermittent, un modèle analytique permet d'extraire la raideur mécanique du nanotube de carbone. Pour un nanotube de 350 nm de long, la raideur d'élongation est d'environ 0.065  $\text{N.m}^{-1}$ . Cette forte valeur de la constante de raideur, un ordre de grandeur supérieur à celle attendue, peut être due à un contact complètement différent entre le nanotube de carbone et la surface, et certainement une adhésion beaucoup plus forte. Une étude est actuellement en cours afin d'inclure la force d'adhésion dans le modèle analytique.

Néanmoins, la variation de fréquence obtenue sur cette courbe d'approche permet de certifier la présence d'un nanotube de carbone à l'apex de la pointe.

Les études en microscopie de force atomique du comportement mécanique des nanotubes de carbone ont mis en valeur les excellentes propriétés mécaniques de ces sondes terminées par un nanotube de carbone. Ce travail a démontré la possibilité d'obtenir un fort rendement (de l'ordre de 75 %) de greffage de nanotubes de carbone à l'apex de pointes effilées en silicium de forme conique avec une très bonne reproductibilité.

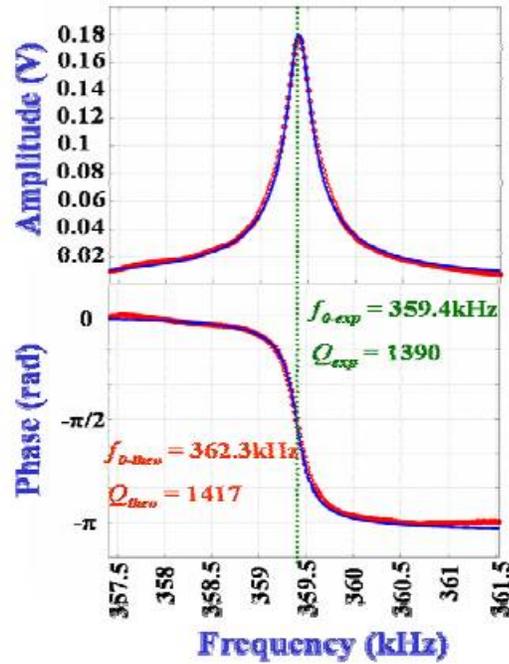


FIG. 4.32 – Courbe de résonance expérimentale (cercles rouges) et théorique (ligne bleue) en amplitude et en phase en fonction de la fréquence du levier présenté dans la figure 4.31 sous une pression de 10 mbar.

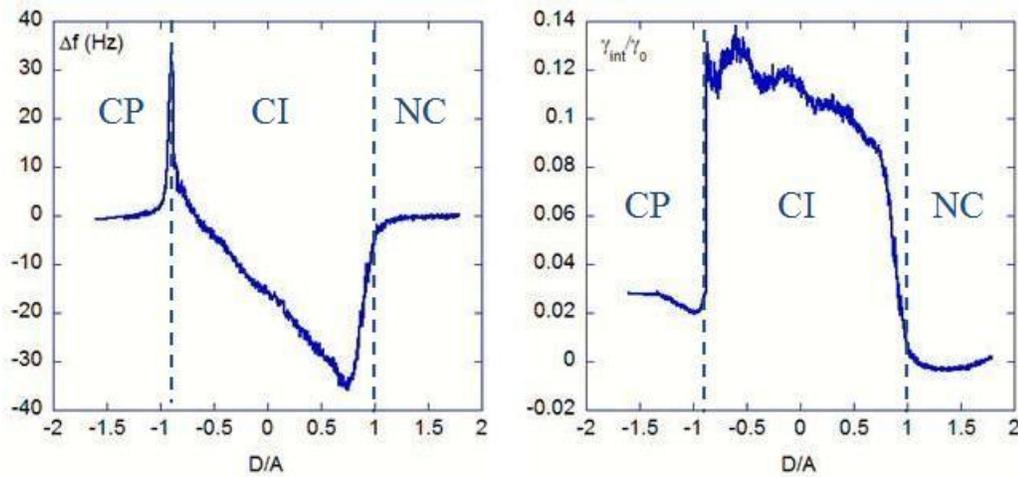


FIG. 4.33 – Courbes expérimentales obtenues avec un nanotube de carbone greffé sur le levier présenté sur la figure 4.31. La figure de gauche représente le décalage en fréquence et la figure de droite les courbes de dissipation enregistrées simultanément. Ces courbes ont été réalisées sur une surface de graphite avec une amplitude d'oscillation de 45 nm. Nous voyons bien trois zones différentes : la zone de non contact (NC) dans laquelle le nanotube n'interagit pas avec la surface, la zone de contact intermittent (CI) durant laquelle le nanotube touche la surface pendant seulement une partie du cycle d'oscillation et la zone de contact permanent (CP) où le nanotube ne quitte plus la surface.

## Conclusion

Il est assez immédiat de se convaincre que les nanotubes de carbone sont des pointes très intéressantes pour les microscopies à sonde locale, car non seulement ils permettent d'obtenir de très bonnes résolutions grâce à leur fort rapport d'aspect, mais de plus ils possèdent un temps de vie plus long en raison de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles.

Parmi les nombreuses voies qui existent pour produire des pointes avec des nanotubes de carbone, nous avons étudié les pointes modifiées par deux stratégies différentes : soit attacher des MWNT un par un sur des pointes à l'aide d'un microscope optique en effectuant une nano-soudure, soit faire croître directement des SWNT sur une pointe par un traitement en série. De telles pointes avec des nanotubes multi ou monoparois sont suffisamment stables pour permettre l'enregistrement de multiples courbes d'approche-retrait de la surface. Un MWNT a réussi à supporter de nombreuses expériences durant 6 mois. Les études réalisées en AFM sur les SWNT créés par HFCVD ont permis de déceler les éléments de la croissance nécessaires à améliorer pour une meilleure utilisation en AFM. La quantité de catalyseur a par exemple été réduite afin de ne pas noircir le levier et ainsi diminuer la réflexion du laser sur ce dernier. Le procédé de croissance HFCVD a ainsi pu être optimisé pour obtenir des nanotubes monoparois tout à fait exploitables en bout de pointe AFM.

Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone peuvent être mesurées directement en microscopie à sonde locale, et peuvent être décrites à partir d'une force de volume provenant de l'élasticité et une force de surface : l'adhésion. Ces deux forces sont en compétition, la contribution élastique pouvant être ajustée expérimentalement avec le choix de l'amplitude d'oscillation : plus l'amplitude est faible, moins le tube stocke d'énergie élastique. En pratique, une énergie d'adhésion plus importante signifie que le nanotube de carbone se colle sur la surface, ce qui peut conduire à la perte du nanotube si l'attache de ce dernier sur la pointe est trop faible. Nous utilisons un modèle analytique simple capable de décrire les propriétés mécaniques de pointes aussi différentes que des MWNT hélicoïdaux, des MWNT droits, des SWNT droits, afin de quantifier les raideurs effectives des nanotubes et aussi les raideurs effectives d'adhésion, assimilées à l'extension du nanotube. Les données indiquent directement la distance nécessaire pour décoller le nanotube de la surface. Les pertes d'énergie mesurées en mode modulation de fréquence indiquent que l'origine principale est l'adhésion. Les raideurs des nanotubes varient typiquement entre 0.001 (pour les SWNT) et quelques  $0.1 N.m^{-1}$  (pour les MWNT) ; les énergies d'adhésion sont dans une gamme comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'eV. Le mode dynamique de modulation de fréquence est un outil efficace pour mesurer la dissipation des nanotubes de carbone et lorsqu'il est conjugué avec un modèle analytique, il peut également permettre d'évaluer la raideur effective des nanotubes lorsque ces derniers sont comprimés entre la pointe et la surface. Il est également possible de différencier les forces de surface et les forces de volume (respectivement l'adhésion et l'élasticité), ce qui peut s'avérer très important pour le traitement et l'utilisation des nano-matériaux.

Ce travail permet ainsi de mieux comprendre l'interaction entre un nanotube de carbone et une surface pendant un contact. En particulier, le contact du nanotube dépend spécifiquement des paramètres géométriques essentiels tels que le diamètre des nanotubes. Cette étude, réalisée sur plusieurs nanotubes mono et multiparois, montre que pour le SWNT l'adhésion gouverne l'interaction entre le nanotube et la surface et que la majorité du déplacement de fréquence est due à la force d'adhésion. De plus, l'augmentation de la déformation du nanotube peut induire une modification notable de l'aire de contact entre le SWNT et la surface. Pour le MWNT, nous observons un mélange de deux forces, l'adhésion et l'élasticité, qui dépendent fortement du diamètre du tube.

Nous pouvons également en conclure que les SWNT (à l'exception de quelques-uns) et les MWNT sont capables de supporter de nombreuses courbes d'approche-retrait. Dans certains cas, la pointe en silicium peut même être atteinte durant l'approche, et elle peut toucher la surface sans signe apparent de modification du comportement mécanique du nanotube. Dans la

majorité des cas, les sondes trop flexibles doivent être évitées. Bien que les SWNT présentent l'avantage d'un faible rayon et d'une croissance en lots, la question de la solidité de leur attache sur la pointe reste cruciale. Pour les MWNT soudés, leur avantage réside dans cette solidité de l'attache, mais avec un diamètre plus important.

# Bibliographie

- [1] Hafner J.H., Cheung C.L., Oosterkamp T.H., Lieber C.M., *J. Chem. Phys.* **105**, 743-746 (2001)
- [2] Stevens R., Nguyen C., Cassel A., Delzeit L., Meyyappan M., Han J., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3453-3455 (2000)
- [3] Nishijima H., Kamo S., Akita S., Nakayama Y., Hohmura K.I., Yoshimura S.H., Takkeyasu K., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 4061-4063 (1999)
- [4] Jarvis S., Ishida T., Uchihashi T., Tokumoto H., *Appl. Phys. A.* **72[suppl]**, S129-S132 (2001)
- [5] Martinez J., Yusvinsky T.D., Fennimore A.M., Zettl A., Garcia R., Bustamante C., *Nanotechnology* **16**, 2493-2496 (2005)
- [6] Cheung C.L., Hafner J.H., Lieber C.M., *PNAS* **97**, 3809-3813 (2000)
- [7] Dai H.J., Hafner J.H., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smalley R.E., *Nature* **384**, 147-150 (1996)
- [8] Moloni K., Lal A., Lagally M.G., *Proceedings of SPIE*, volume **4098**, 76-83 (2000)
- [9] Austin A.J., Nguyen C.V., Ngo Q., *Journal of Applied Physics* **99**, 114304 (2006)
- [10] Cumings J., Collins P.G., Zettl A., *Nature* **406**, 586 (2000)
- [11] Collins P.G., Arnold M.S., Avouris Ph., *Science* **292**, 706-709 (2001)
- [12] Collins P.G., Hersam M., Arnold M., Martel R., Avouris P., *Physical Review Letters* **86**, 14 3128 (2001)
- [13] Nguyen C.V., So C., Stevens R.M., Li Y., Sarrazin Ph., Meyyapan M., *J. Phys. Chem. B.* **108**, 2816-2821 (2004)
- [14] Kis A., Csanyi G., Salvétat J.P., Lee T.N., Couteau E., Kulik A.J., Benoit W., Brugger J., Forró L., *Nature Materials* **3**, 153-157 (2004)
- [15] Wong S.S., Joselevitch E., Wooley A.T., Cheung C.L., Lieber C.M., *Nature* **394**, 52-55 (1998)
- [16] Marty L., Bouchiat V., Naud C., Chaumont M, Fournier T., Bonnot A.M., *Nanoletters* **3**, 1115 (2003)
- [17] Bonnot A.M., Mathis B., Moulin S., *Appl. Phys. Lett.* **63** 1754 (1993)
- [18] Marty L., Iaia A., Faucher M., Bouchiat V., Naud C., Chaumont M., Fournier T., Bonnot A.M., *Thin Solid Films* **501** 299 (2006)
- [19] Rollier A.S., Bonnot A.M., Iaia A., Buchaillet L., Faucher M., Bernard C., Kociak M., Mariolle D., Aimé J.P., submitted to *Nanotechnology*
- [20] Kociak M., Suenaga K., Hirahara K., Saito Y., Nakahira T., Iijima S., *Phys. Rev. Lett.* **89** 155501 (2002)
- [21] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998)

- [22] Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa I., Umezu I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y., *Synth. Met.* **103** 2555 (1999)
- [23] Park B.C., Yung K.Y., Song W.Y., O B.H., Ahn S.J., *Advanced Materials* **18**, 95-98 (2006)
- [24] Wade L.A., Shapiro I.R., Ma Z., Quake S.R., Collier C.P., *Nano Lett.* **4**, 725-731 (2004)
- [25] Yuzvinsky T.D., Mickelson W., Aloni S., Begtrup G.E., Kis A., Zettl A., *Nano Lett.* **6**, 2718-2722 (2006)
- [26] Chen L., Cheung C.L., Ashby P.D., Lieber C.M., *Nano Lett.* **4**, 1725-1731 (2004)
- [27] Stevens R.M., Nguyen C.V., Meyyapan M., *IEEE Transactions on Nanobioscience* **3**, 56-60 (2004)
- [28] Couturier G., Boisgard R., Dietzel D., Aimé J.P., *Nanotechnology* **16** 1346-1353 (2005)
- [29] Dubourg F., Aimé J.P., Marsaudon S., Couturier G., Boisgard R., *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 6167 (2003)
- [30] Dürig U., *Surf. Interf. Anal.* **27**, 467 (1999). Dürig U., *New J. Phys.* **2** 5.1 (2000)
- [31] Dietzel D., Marsaudon S., Aimé J.P., Nguyen C.V. and Couturier G., *Phys. Rev. B* **72** 035445 (2005)
- [32] Nony L., Boisgard R. and Aimé J.P., *J. Chem. Phys.* **111** 1615 (1999)
- [33] Dietzel D., Faucher M., Iaia A., Aimé J.P., Marsaudon S., Bonnot A.M., Bouchiat V., Couturier G., *Nanotechnology* **16**, S73-S78 (2004)
- [34] Giessibl F.J., *Phys. Rev. B* **56**, 16010 (1997)
- [35] Hölscher H., Schwarz A., Allers W., Schwarz U.D., Wiesendanger R., *Phys. Rev. B* **61**, 12678 (2000)
- [36] Dürig U., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1203 (2000)
- [37] Israelachvili J.N., *Intermolecular and surface forces*. Academic press, New York, 2nd edition (1992)
- [38] Derjaguin B.V., Muller V.M. and Toporov Y.P., *Effect of contact deformations on the adhesion of particles*, *J. Colloid Interface Sci.* **53** : 314-326 (1975)
- [39] Landau L. et Lifchitz E., *Elasticité*, Edition du Mir (1967)
- [40] Garcia R., Pérez R., *Surf. Sci. Rep.* **47**, 197 (2002)
- [41] Aimé J.P., Boisgard R., Nony L. and Couturier G., *Phys. Rev. Letters* **82** 3388 (1999)
- [42] Bunch J.S., Rhodin T.N., McEuen P.L., *Nanotechnology* **15**, S76-S78 (2004)
- [43] Hafner J.H., Cheung C.L., Lieber C.M., *Nature* **398**, 761-762 (1999)
- [44] Woolley A.T., Guillemette C., Cheung C.L., Housman D.E., Lieber C.M., *Nature Biotechnology* **18**, 760-763 (2000)
- [45] Nguyen C.V., Chao K.J., Stevens R.M.D., Delzeit L., Cassel A., Hans J. and Meyyapan M., *Nanotechnology* **12** 363 (2001)
- [46] Akita S., Nishijima H., Nakayama Y., *J. Phys. D : Appl. Phys.* **33**, 2673-2677 (2000)
- [47] Snow E.S., Casavant M.J., Novak J.P., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2002-2005 (2002)
- [48] Kutana A., Giapis K.P., Chen J.Y., Collier C.P., *Nanoletters* **6**, 1669 (2006)
- [49] Solares S.D., Matsuda Y., Goddard W.A., *J. Phys. Chem. B* **109**, 16658-16664 (2005)
- [50] Rollier Anne-Sophie, *Technologies microsystèmes avancées pour le fonctionnement de dispositifs en milieu liquide et les applications nanométriques*, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, UFR d'Électronique (2006)
- [51] Iaia A., Marty L., Naud C., Bouchiat V., Loiseau A., Di Muccio E., Fournier T., Bonnot A.M., *Thin Sol. Films* **501**, 221 (2006)

- [52] Marty L., Bonnot A.M., Bonhomme A., Iaia A., Naud C., André E., Bouchiat V., *Small* **1**, 110 (2006)
- [53] Marty L., Iaia A., Faucher M., Bouchiat V., Naud C., Chaumont M., Fournier T., Bonnot A.M., *Thin Solid Films* **501**, 229 (2006)

## Chapitre 5

# Autres pointes avec un fort rapport d'aspect

Une alternative possible aux nanotubes de carbone à l'extrémité d'une pointe AFM est l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisés (FIB pour *Focused Ion Beam*) pour usiner une pointe commerciale [1, 2]. En suivant cette approche, les nano-aiguilles ont été réalisées pour étudier la réponse mécanique de cellules vivantes [3].

Nous présenterons ici des études réalisées en microscopie de force atomique en mode modulation de fréquence (FM-AFM) pour analyser la réponse mécanique de pointes avec un rapport d'aspect élevé : cylindres de silice usinés avec un FIB et surpointes en tungstène pour les comparer aux réponses obtenues avec des nanotubes de carbone. Les nano-aiguilles en silice sont créées en usinant des pointes commerciales à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés et les surpointes en tungstène sont réalisées à partir de pointes AFM commerciales en silicium, sur lesquelles sont effectuées des croissances de cylindres de tungstène par la méthode EBID (*Electron Beam Induced Deposition*) dont le FIB est muni (figure 5.1).

### 5.1 Les nano-aiguilles en silice

La nano-aiguille a été usinée avec un faisceau d'ions gallium accélérés à 30 keV. Les différentes étapes de l'usinage d'une telle pointe sont présentées sur la figure 5.2. La pointe utilisée est une pointe AFM commerciale classique, de forme conique, sur laquelle est réalisé un usinage à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (cf. annexe B). Ces usinages sont réalisés par Denis Mariolle (Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble, CEA-LETI). Le cylindre de silice ainsi créé

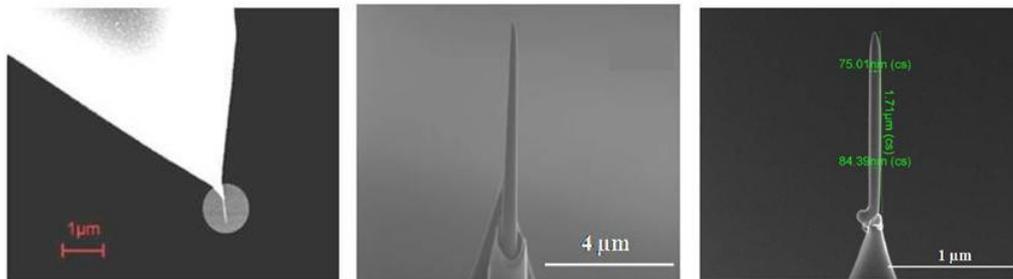


FIG. 5.1 – Images MEB d'un nanotube de carbone (gauche), d'une nano-aiguille en silice (centre) et d'une surpointe en tungstène (droite).

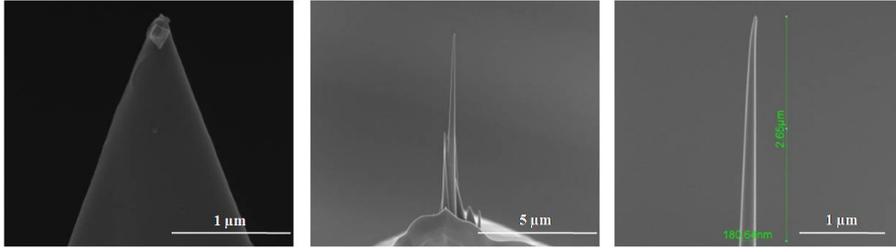


FIG. 5.2 – Images MEB représentant l’usinage d’une pointe AFM classique par un faisceau d’ions focalisés afin d’obtenir une nano-aiguille en silice.

est épais et assez court (figure 5.2), avec un diamètre à son apex d’environ  $d = 90\text{nm}$  et une longueur de  $L \simeq 2,65\ \mu\text{m}$ . Son module d’Young étant proche de celui d’un tube de carbone ( $G = 160\text{GPa}$ ), nous nous attendons à avoir une constante de raideur plus importante, autour de  $10\ \text{N.m}^{-1}$ . L’équation 3.28 nous permet de reproduire assez bien la variation du déplacement en fréquence. La comparaison entre les données expérimentales et l’équation 3.28 donne une constante de raideur  $k_{\text{nano-aiguille}} = 0,9\ \text{N.m}^{-1}$  sur la surface de silice (figure 5.3).

Ainsi, la raideur calculée est environ un ordre de grandeur plus faible que celui attendu. Cet écart peut être dû au fait que le module d’Young du tube de silice usiné, avec sa partie amorphe, est plus faible que celui de la silice cristalline. D’après la courbe montrant le déplacement de fréquence, la nano-aiguille présente un comportement élastique identique à celui du nanotube de carbone. Ici aussi, comme dans le cas du nanotube de carbone, la pente varie en fonction de la surface et une diminution de la pente est observée sur la surface de graphite.

Comme pour le cas du nanotube de carbone, l’adhésion entre l’extrémité de la nano-aiguille et la surface est un paramètre essentiel qui gouverne la réponse élastique de l’aiguille. En effet, en regardant la courbe de dissipation sur la surface de graphite, la contribution de l’adhésion est moindre et le saut présent au début de la courbe (figure 5.3 b) est assez faible.

Une différence notable entre le nanotube de carbone et la nano-aiguille est la variation du coefficient de dissipation. Une première différence concerne la hauteur du premier saut en fonction de l’amplitude d’oscillation (indiquée par les flèches sur les figures 4.19 b et 5.3 b). Pour une dissipation supplémentaire uniquement due à une hystérésis d’adhésion, le produit  $\pi\gamma_{\text{int}}\omega A^2$  doit être une constante égale à l’énergie du cycle d’hystérésis. Cette constante est bien observée pour le nanotube de carbone mais cela est moins net dans le cas de la nano-aiguille (figure 5.4). Une augmentation de la dissipation avec l’amplitude d’oscillation et liée à l’adhésion peut être due aux pertes d’origine visqueuse se produisant au contact entre l’aiguille de silice et la surface.

Pour le nanotube de carbone, en utilisant le fait que le produit  $\pi\gamma_{\text{int}}\omega A^2$  (ou une formule équivalente  $\pi\frac{k_C}{Q}A^2$ ) soit constant, la perte additionnelle d’énergie est de  $1,5 \cdot 10^{-17}\ \text{J}$  par période d’oscillation. Le déplacement de fréquence négatif et la variation de dissipation due à l’adhésion doivent être apparentés, car ils sont dus tous les deux à l’interaction attractive.

Une autre différence notable avec le comportement du nanotube de carbone est que la nano-aiguille présente une augmentation continue de la dissipation avec le déplacement vertical de la surface. Lorsque la déformation de l’aiguille augmente, la perte additionnelle d’énergie croît également. Une analyse plus complète du coefficient de dissipation est obtenue en enregistrant les courbes de dissipation pour différentes amplitudes d’oscillation [4, 5]. Comme expliqué précédemment, lorsque la perte d’énergie est due à l’hystérésis d’adhésion, le damping reste à peu près constant sur tout le domaine de contact intermittent entre le tube et la surface. De plus, contrairement aux effets visqueux, la perte d’énergie due à l’hystérésis d’adhésion est une constante qui ne doit pas dépendre de l’amplitude d’oscillation. Par conséquent, comme il y a toujours une hystérésis d’adhésion, la variation de dissipation de la nano-aiguille provient de deux origines. L’effet de l’hystérésis d’adhésion apparaît au début de la courbe, correspondant

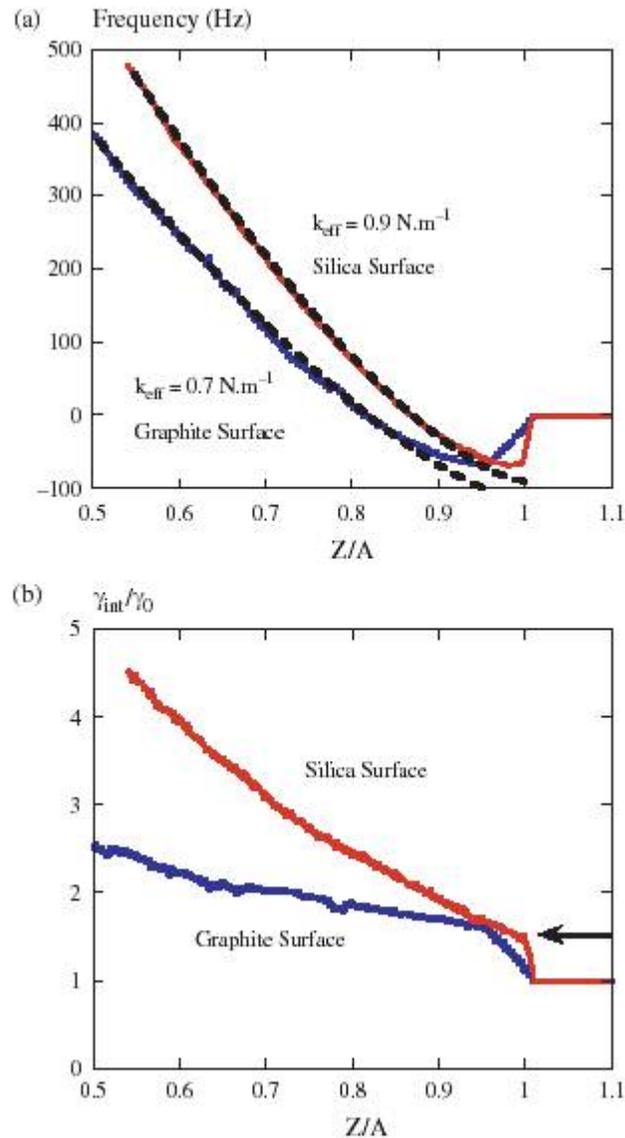


FIG. 5.3 – (a) Comparaison entre courbes théoriques (traits pointillés) calculées avec l'équation 3.28 et variations expérimentales du déplacement de fréquence pendant la situation de contact intermittent de la nano-aiguille. Nous pouvons observer une nette différence de raideur en fonction de l'interaction entre le tube et la surface. (b) Courbes de dissipation normalisée observées sur graphite et silice. Contrairement aux courbes de dissipation obtenues sur le nanotube de carbone, une augmentation continue est observée ici. Comme pour le nanotube de carbone, il y a une corrélation entre l'augmentation de la constante de raideur effective et la dissipation selon le matériau. Sur le graphite, le saut et l'augmentation de la dissipation sont plus faibles. Comme sur la figure 4.19 b, la flèche indique la hauteur du premier saut lié à l'hystérésis d'adhésion.

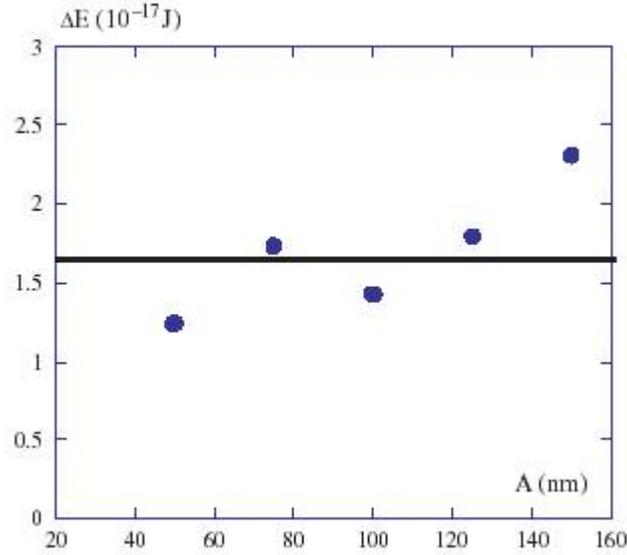


FIG. 5.4 – Variation de l'énergie dissipée obtenue à partir de la hauteur du saut (flèches dans les figures 4.19 b et 5.3 b) pour la nano-aiguille de silice sur la surface de silice (cercles pleins) et pour le nanotube de carbone sur le graphite (ligne droite) en fonction de l'amplitude d'oscillation.

au premier contact du tube sur la surface.

La hauteur du saut de dissipation nous permet d'obtenir l'énergie dissipée due à l'hystérésis d'adhésion. Afin de mieux analyser la variation de dissipation de la nano-aiguille, nous enlevons ce saut du coefficient de dissipation qui intervient au début de la courbe, ce qui se traduit par ôter le produit  $\frac{1}{2}k\Delta^2$  à l'expression de la dissipation  $\gamma\omega A^2$ . Nous isolons ainsi les contributions visqueuses impliquées dans le processus de dissipation :  $\frac{\gamma_{vis}}{\gamma_0}$  (figure 5.5 a). Les lois de puissance nous permettent d'identifier les différents processus physiques mis en jeu, sans pour autant fournir une information sur les processus eux-mêmes.

Toutefois, afin d'être plus précis, nous normalisons la dissipation de la manière suivante :  $\frac{\gamma_{total}}{\gamma_0} - 1 = \gamma_{int}$ , puis nous multiplions ce coefficient de dissipation d'interaction par  $A^\alpha$  ( $\alpha$  étant une constante). Pour des temps de relaxation de processus visqueux plus rapides que le temps d'interaction entre la pointe et la surface, le produit du coefficient de dissipation par  $A^{3/2}$  doit donner une courbe maîtresse qui ne dépend pas de l'amplitude d'oscillation [6]. Au contraire, le comportement asymptotique correspondant aux processus de relaxation lents comparés à la période d'oscillation doit donner une courbe maîtresse lorsque les données expérimentales sont multipliées par  $A^{5/2}$ .

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.5, la variation de dissipation est identique à celle observée sur les polymères [4], à partir desquels nous pouvons en déduire que les cylindres de silice usinés avec un FIB présentent une réponse viscoélastique. Le produit  $\frac{\gamma_{vis}}{\gamma_0} A^\alpha$  conduit à une courbe unique pour l'exposant  $\alpha = 1.5$ . Cette courbe universelle s'étend sur plus de 30 nm de déplacement vertical. Ainsi, la pointe de silice présente un comportement visqueux avec un temps de relaxation inférieur à la microseconde.

Le nanotube de carbone ne montre pas de telles variations, indiquant un comportement purement élastique. Se pose donc la question de l'origine des pertes d'énergie. Une hypothèse raisonnable pour expliquer l'origine des pertes visqueuses réside dans le fait que le FIB crée des défauts avec un taux important de matériau amorphe dans la nano-aiguille [7, 8]. Il existe une relation entre l'énergie incidente du FIB et l'épaisseur de la partie endommagée sur la nano-

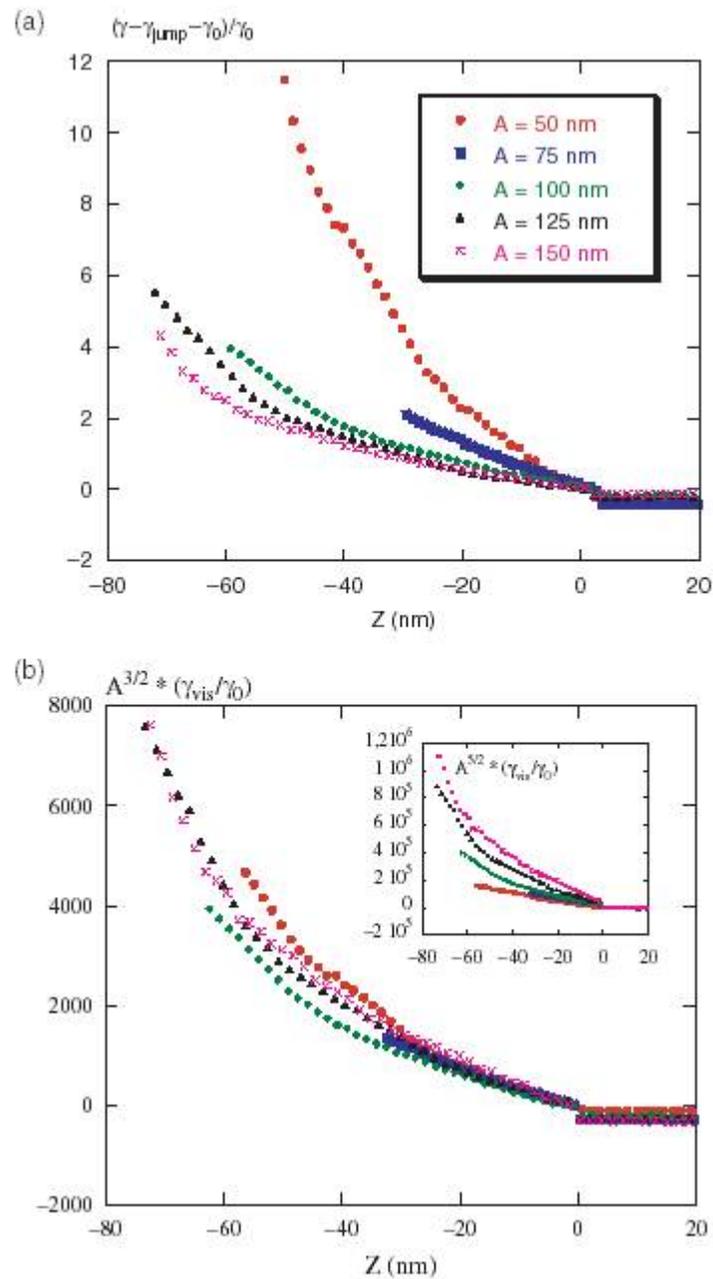


FIG. 5.5 – (a) Courbes de dissipation à différentes amplitudes. Le premier saut est soustrait sur chaque courbe. (b) Mêmes courbes de dissipation que sur la figure 5.5 a, multipliées par  $A^{3/2}$ . Une courbe unique est obtenue sur un déplacement de 30 nm. En comparaison, les courbes de dissipation multipliées par  $A^{5/2}$  sont présentées en insert.

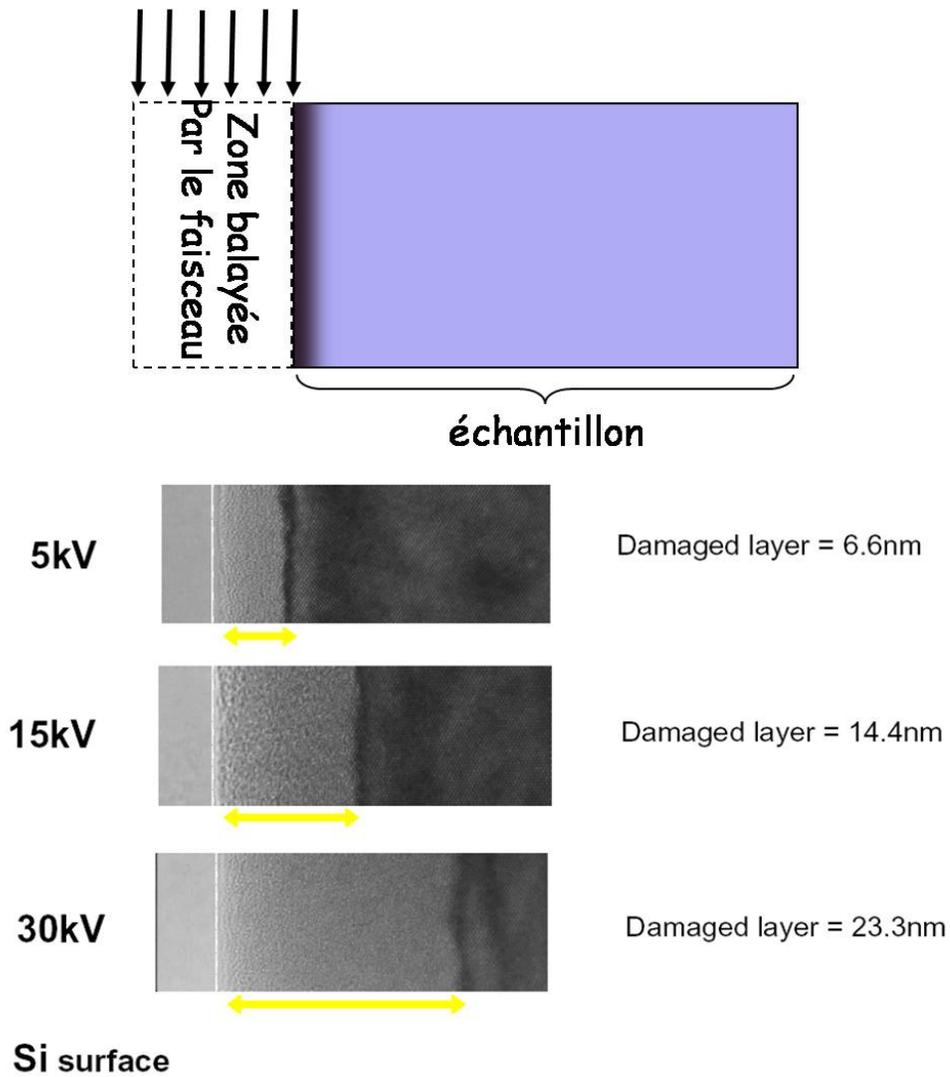


FIG. 5.6 – Images présentant l'amorphisation causée par le faisceau d'ions incident. Nous voyons qu'il existe une forte corrélation entre l'énergie du faisceau d'ions incident et l'épaisseur de la partie endommagée sur l'aiguille. Images extraites de SII NanoTechnology Inc. FIB Application [7] (*Low Acceleration Mode Processing*, application n°5).

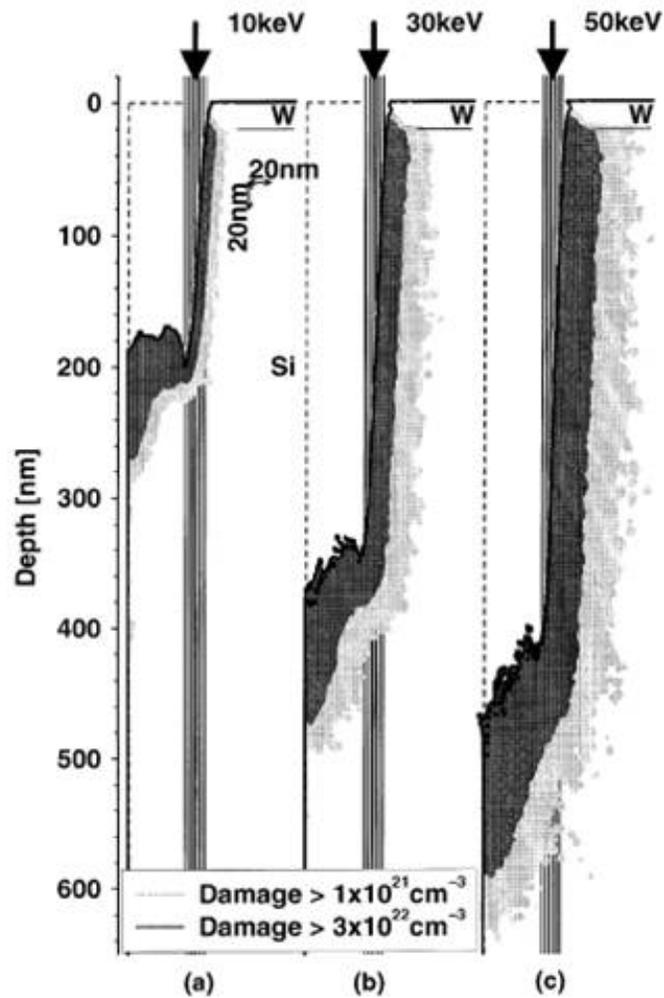


FIG. 5.7 – Distribution de défauts dans une surface de silicium après usinage par faisceau d'ions focalisés. La géométrie originale est indiquée par les lignes pointillées. Le faisceau, démarrant par le bord supérieur, est indiqué par la colonne grise. L'énergie du faisceau varie entre 10 keV (a), 30 keV (b) et 50 keV (c). Les zones grisées correspondent au matériau amorphe et donc à l'implantation de gallium dans le silicium. Les largeurs de matériau amorphe extraites des simulations donnent respectivement 9 (a), 19 (b) et 31 nm (c). Figure extraite de la référence [9].

aiguille (figure B.3). Pour une tension d'accélération du FIB de 30 keV, le cylindre de silice possède un domaine amorphe de 23 nm. En diminuant la tension à 5 keV, le domaine amorphe est réduit à 6.5 nm. Cependant, avec une énergie incidente plus faible, il devient plus difficile de réaliser des nano-aiguilles aussi fines. Un compromis doit donc être trouvé entre la taille et les défauts, afin de minimiser les pertes d'énergie intrinsèques à la nano-aiguille.

Une autre hypothèse envisageable comme contribution à la composante visqueuse des nano-aiguilles est l'implantation de gallium (métal liquide à température ambiante). Cette implantation des ions gallium dans la matière peut varier en fonction de la tension d'accélération (figure 5.7), c'est-à-dire de l'énergie des ions. Une des solutions pour pallier ce problème est de baisser la tension d'accélération. Une autre solution serait de remplacer le gallium par de l'indium mais ceci est difficile à mettre en oeuvre et cela entraîne des pertes de résolution. Il est également possible de modifier l'angle d'incidence du faisceau pour limiter ce phénomène d'amorphisation. La caractérisation du contenu de gallium est importante, que ce soit pour les propriétés mécaniques ou pour la fonctionnalisation de la pointe.

## 5.2 Croissance de surpointes

### 5.2.1 Surpointes en tungstène

Afin de tester une autre catégorie de pointes, nous avons également utilisé des pointes en tungstène. Ces pointes sont réalisées au Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble (CEA-LETI) à partir de pointes AFM commerciales en silicium, sur lesquelles a été effectuée la croissance d'un cylindre de tungstène par la méthode EBID (*Electron Beam Induced Deposition*) dont le FIB est muni. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.8, il est tout à fait possible de réaliser des aiguilles de tailles très différentes.

Le comportement mécanique des ces surpointes en tungstène est assez similaire à celui des nano-aiguilles en silice précédemment décrites (cf. figure 5.9). Ceci est essentiellement dû à leurs paramètres géométriques qui ont de nombreux points communs. Néanmoins, ces pointes ont un revêtement très rugueux, comme le montre la figure 5.10, ce qui est plutôt un inconvénient dans nos expériences de caractérisation en AFM, et notamment, comme nous le verrons dans le chapitre 6, pour les expériences de trempage des pointes. C'est pourquoi nous avons beaucoup plus exploité les résultats obtenus avec les nano-aiguilles en silice.

### 5.2.2 Surpointes multiples

Un autre type de pointes en tungstène réalisées au LETI est une « multipointe », c'est-à-dire que sur un même levier se trouvent une ou plusieurs surpointes en tungstène. Pour cela, nous prenons une pointe AFM commerciale. Nous éliminons la pointe par FIB afin de ne garder que le levier et nous faisons ensuite croître une pointe en tungstène par croissance EBID (figure 5.11). La différence avec la méthode précédente est l'ablation totale de la pointe avant de faire croître le cylindre de tungstène. Par ce procédé de croissance, il est possible de faire varier le diamètre et la longueur de la pointe et ainsi d'étudier l'influence de ces grandeurs, notamment dans les expériences de mouillage (chapitre 6). Il est également possible de faire croître plusieurs pointes avec des paramètres différents sur un même levier (figure 5.12).

### 5.2.3 Pointes avec « languette » de tungstène

Cette même équipe du CEA-LETI a fabriqué des pointes ayant seulement leur extrémité contenant du tungstène. Pour cela, nous sommes partis d'une pointe AFM commerciale, qui a ensuite été usinée par FIB, puis sur laquelle fut déposée une « languette » de  $W_xC_y$  par croissance EBID (*Electron Beam Induced Deposit*) à l'intérieur du FIB. En moyenne, ces dépôts contiennent toujours environ 20 à 30 % de carbone. Les différentes étapes de la fabrication d'une

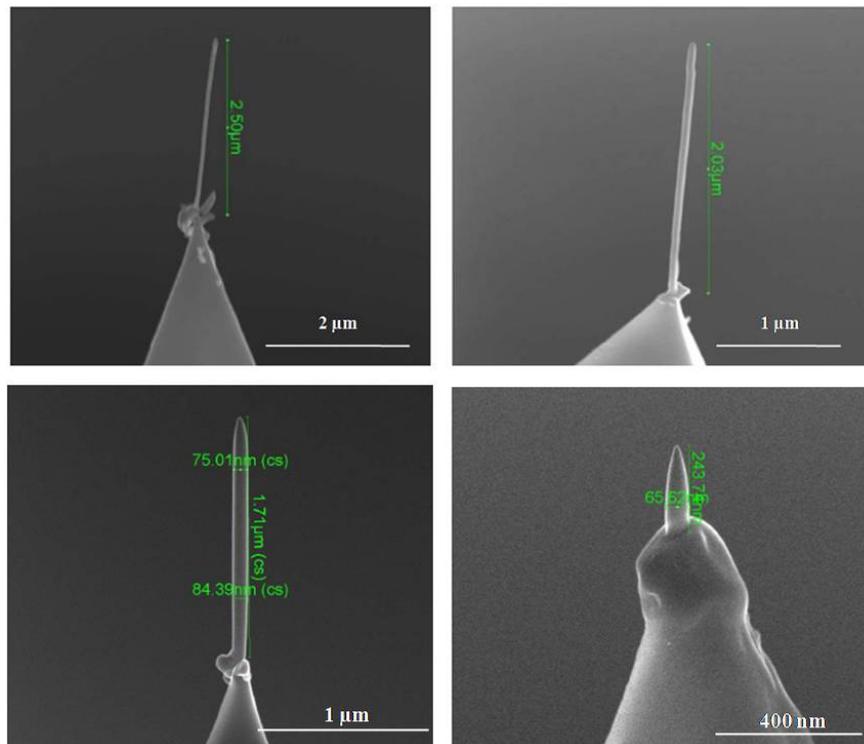


FIG. 5.8 – Images MEB de quatre pointes sur lesquelles a été réalisée la croissance d’une aiguille en tungstène par EBID (*Electron Beam Induced Deposition*). Remarquons qu’il est possible de faire croître des aiguilles de tailles très différentes.

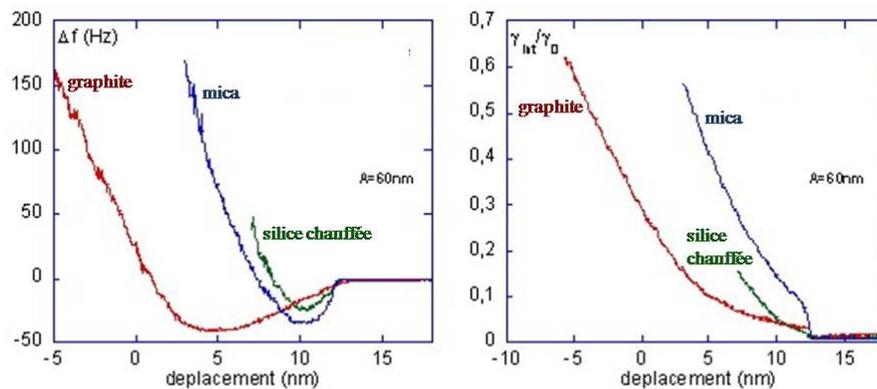


FIG. 5.9 – Courbes expérimentales obtenues avec une surpointe en tungstène. La figure de gauche représente le décalage en fréquence obtenu sur trois surfaces différentes avec une amplitude d’oscillation de 60 nm. La figure de droite représente les courbes de dissipation enregistrées simultanément avec les courbes de fréquence.

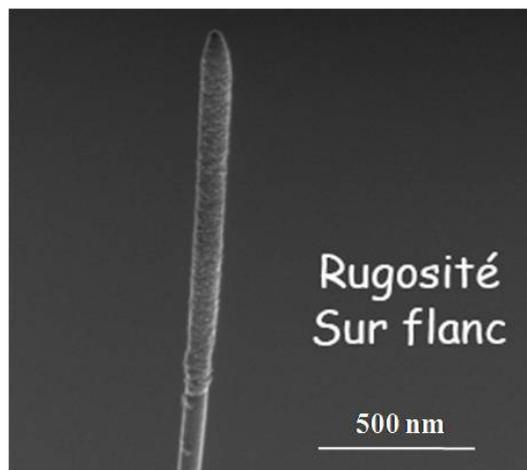


FIG. 5.10 – Image MEB d'une aiguille en tungstène où l'on distingue bien le revêtement rugueux sur le flanc.

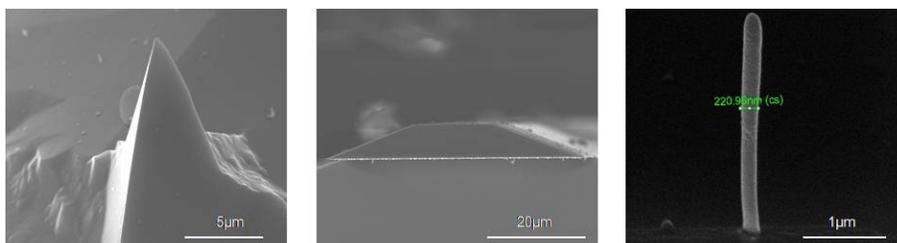


FIG. 5.11 – Images MEB présentant les différentes étapes de la fabrication d'une pointe en tungstène. A gauche, une pointe AFM commerciale. Au centre, même levier après élimination de la pointe par usinage par FIB. A droite, croissance EBID d'une pointe en tungstène.

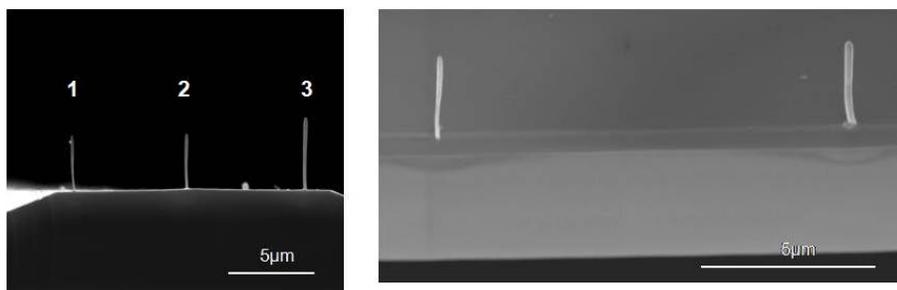


FIG. 5.12 – Images MEB d'un levier sur lequel nous avons fait croître par EBID plusieurs pointes en tungstène. Les caractéristiques des 3 pointes sur le levier de gauche sont : 1/  $l=3.07 \mu\text{m}$  ;  $\phi=160 \text{ nm}$ . 2/  $l=2.56 \mu\text{m}$  ;  $\phi=167 \text{ nm}$ . 3/  $l=3.39 \mu\text{m}$  ;  $\phi=220 \text{ nm}$ . Les caractéristiques des 2 pointes sur le levier de droite sont : 1/  $l=2.37 \mu\text{m}$  ;  $\phi=154 \text{ nm}$ . 2/  $l=2.42 \mu\text{m}$  ;  $\phi=227 \text{ nm}$ .

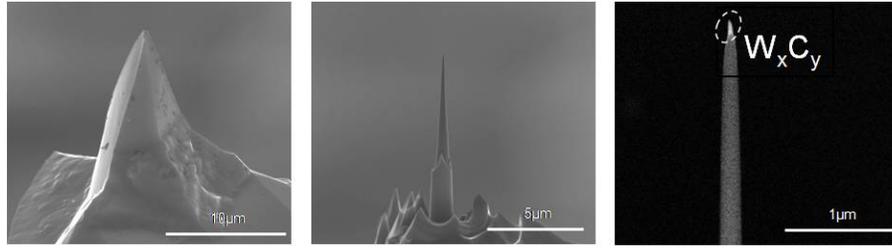


FIG. 5.13 – Images MEB présentant les différentes étapes de la fabrication d’une pointe avec une languette de tungstène à son extrémité. A gauche, une pointe AFM commerciale. Au centre, cette même pointe après usinage par FIB. A droite, cette même pointe après dépôt de  $W_xC_y$  par croissance EBID. L’image de gauche et du centre sont réalisées en électrons secondaires, alors que l’image de droite est réalisée en électrons rétro-diffusés. En utilisant les électrons rétro-diffusés, les atomes les plus lourds réémettent plus d’électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d’atomes avec un numéro atomique élevé apparaissent donc plus brillantes (cf. annexe A). Ici, l’extrémité de la pointe apparaît plus claire, car recouverte de tungstène, qui est un matériau plus lourd que la silice.

telle pointe sont présentées sur la figure 5.13. Nous disposons ainsi d’une pointe en silicium dont l’extrémité contient du carbone, ce qui nous permettra par la suite de tester la reconnaissance spécifique des peptides reconnaissant la silice et le carbone (voir chapitre 6).

### 5.3 Comparaison des réponses mécaniques des différentes pointes

La figure 5.14 présente une comparaison des réponses mécaniques de deux nanotubes de carbone (un SWNT et un MWNT) et d’une nano-aiguille en silice.

Pour une distance pointe-surface donnée, le déplacement de fréquence le plus important est observé avec la nano-aiguille, ce qui indique un fort gradient de force, alors que le SWNT présente le déplacement de fréquence le plus faible, correspondant alors à la plus faible raideur. Les valeurs des raideurs pour le SWNT, le MWNT et la nano-aiguille sont respectivement de  $3.3 \cdot 10^{-3}$ ,  $4.5 \cdot 10^{-2}$  et  $0.9 \text{ N.m}^{-1}$ . Les variations d’énergie correspondantes montrent que la nano-aiguille présente une augmentation de son énergie viscoélastique durant l’approche de l’échantillon [6], alors que l’énergie des nanotubes de carbone est plutôt constante avant d’atteindre le domaine de contact permanent, indiquant des pertes adhésives dues au décollement de la surface. L’énergie d’adhésion du SWNT est environ 10 fois plus faible que celle du MWNT, ce qui corrobore le fait d’un diamètre plus petit.

## Conclusion

Un modèle analytique simple est utilisé afin de décrire la contribution de la réponse élastique sur le déplacement de fréquence pendant le contact intermittent lorsque le tube est de plus en plus comprimé. La nano-aiguille présente, quant à elle, une constante de raideur plus importante. Comme elle est plus épaisse et plus courte que le nanotube de carbone, la nette différence s’explique simplement en tenant compte de ces paramètres géométriques. De plus, pour les deux cylindres, les courbes de fréquence expérimentales montrent la même influence de la force de l’interaction entre l’extrémité du tube et la surface sur la détermination de la constante de raideur effective. L’influence de la force d’adhésion se remarque également sur les courbes de

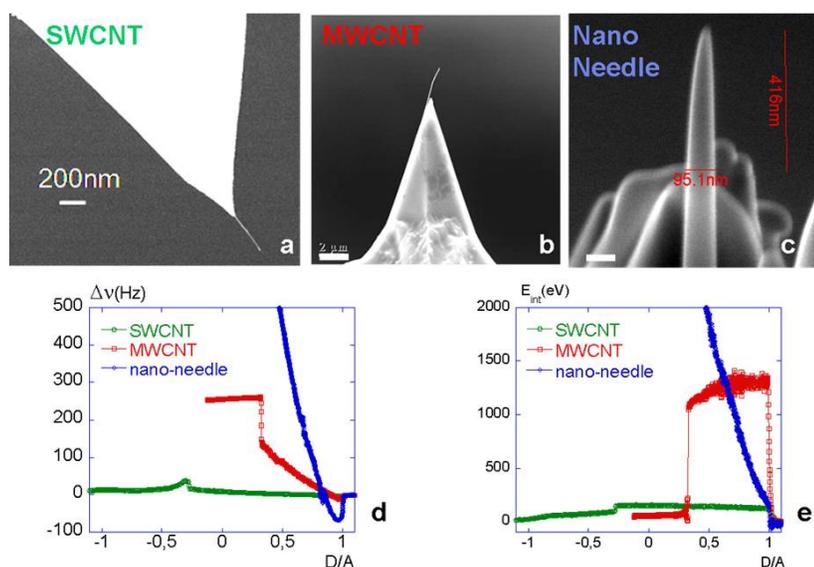


FIG. 5.14 – Comparaison des données expérimentales obtenues en mode modulation de fréquence pour une amplitude d'oscillation de 50 nm avec un SWCNT (a), un MWNT (b) et une nano-aiguille en silice (c). Les figures 5.14 d et e représentent respectivement les variations en fréquence et les variations d'énergie correspondantes durant l'approche de la pointe vers la surface.

dissipation, confirmant le fait qu'une augmentation de la force d'adhésion conduit à une force élastique plus importante.

La différence la plus significative entre les nanotubes de carbone et les nano-aiguilles de silice est la forte augmentation de la dissipation lorsque les nano-aiguilles sont comprimées. Les variations de dissipation indiquent que le nanotube a un comportement purement élastique, alors que les nano-aiguilles présentent des pertes intrinsèques d'origine visqueuse. Ces pertes peuvent être dues au fait que le FIB crée de la silice amorphe pendant l'insertion de gallium. Il faut donc améliorer l'usinage par FIB des aiguilles afin de les rendre encore plus adaptées aux études AFM. En particulier, la chimie et la structure du cylindre doivent être conçues précisément dans le but de fonctionnaliser l'apex de la pointe afin d'obtenir une pointe AFM sélective interagissant avec des espèces spécifiques.

Les résultats expérimentaux donnés ici confirment le fait qu'avant toute utilisation d'une pointe à fort rapport d'aspect pour enregistrer une image, il est essentiel d'étudier au préalable ses propriétés mécaniques sur différentes surfaces.

# Bibliographie

- [1] Burt D.P., Wilson N.R., Weaver J.M.R., Dobson P.S. and Macpherson J.V., *Nanolett.* **5** 639 (2005)
- [2] Obataya I., Nakamura C., Han S.W., Nakamura N. and Miyake J., *Biosens. Bioelectron.* **20** 1652 (2005)
- [3] Han S.W., Nakamura C., Obataya I., Nakamura N. and Miyake J., *Biosens. Bioelectron.* **20** 2120 (2005)
- [4] Dubourg F., Aimé J.P., Marsaudon S., Couturier G., Boisgard R., *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 6167 (2003)
- [5] Boisgard R., Aimé J.P. and Couturier G., *Surf. Sci.* **511**, 171 (2002)
- [6] Dietzel D., Bernard C., Mariolle D., Iaia A., Bonnot A.M., Aimé J.P., Marsaudon S., Bertin F., Chabli A., *Journal of Scanning Probe Microscopy* **1**, 39-44 (2006)
- [7] Voir le site web de Seiko : [http://www.siint.com/en/technology/ion\\_beam\\_applications\\_e.html](http://www.siint.com/en/technology/ion_beam_applications_e.html)
- [8] Mélinon P., Hannour A., Prével B., Bardotti L., Bernstein E., Perez A., Gierak J., Bourhis E. and Maily D., *J. Crystal Growth* **275**, 317 (2005)
- [9] Boxleitner W., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **175-177**, p. 102-107 (2001)



## Chapitre 6

# La fonctionnalisation des pointes

Mesurant la force entre une sonde et la surface d'un échantillon, le microscope à force atomique s'est vite avéré être un instrument très utile en biologie. Cependant, des problèmes sont apparus, tels que la préparation des échantillons et la géométrie de la pointe. En effet, comme nous l'avons vu, la taille et la forme de la pointe jouent un rôle primordial dans la détermination du contraste de l'image et donc de son interprétation, mais la constitution chimique de cette pointe ainsi que sa stabilité sont des paramètres tout aussi importants. La fonctionnalisation des pointes AFM est vite devenue un enjeu et a été réalisée notamment à l'aide de surfaces auto-assemblées de thiols organiques terminés par des groupes chimiques sélectifs [1] (notamment  $OH$  pour une terminaison hydrophile et  $CH_3$  pour une terminaison hydrophobe). Les pointes en or ont ainsi été fonctionnalisées à l'aide de thiols et les pointes en silice à l'aide de silanes. Ces pointes fonctionnalisées sont très sensibles aux variations d'hydrophobicité de la surface mais cette fonctionnalisation n'est pas spécifique puisqu'il peut y avoir des fonctions différentes à l'apex de cette pointe chimiquement modifiée.

Les récentes avancées en biologie moléculaire et en biochimie ouvrent des voies permettant d'envisager la conception de systèmes à l'échelle moléculaire possédant des propriétés très ciblées, telles que la sélectivité des interactions. Ainsi, sur la base d'un enchaînement d'acides aminés, ou via des méthodes combinatoires, il est possible d'obtenir des séquences peptidiques possédant des capacités de reconnaissance spécifique.

L'objectif de notre travail, réalisé en collaboration avec des biologistes de l'IBBMC, Philippe Minard et Michel Desmadril, spécialistes de la modélisation et de l'ingénierie des protéines, est la réalisation d'une pointe active capable de reconnaître spécifiquement un matériau. Les différents éléments d'une telle pointe sont schématisés sur la figure 6.1. La première étape consiste à ancrer à l'apex d'une pointe AFM commerciale un nanotube de carbone ou à créer un nano-cylindre de silice à l'aide d'un usinage par FIB, comme nous l'avons décrit précédemment. L'étape suivante est la fixation, en utilisant des nanoparticules d'or comme marqueurs, d'une séquence peptidique génétiquement conçue pour reconnaître un matériau donné (dans notre cas, le carbone ou la silice).

Les nouveautés apportées par ce travail par rapport aux précédentes fonctionnalisations résident notamment dans le contrôle de la taille de l'apex grâce à l'ancrage d'un nanotube de carbone ou d'un nano-cylindre de silice, l'utilisation de nanoparticules d'or comme marqueurs, ce qui facilite la visualisation en microscopie électronique à balayage, la taille de ces nanoparticules étant tout à fait comparable à celle de l'extrémité de la pointe, et enfin dans l'attache de ces nanoparticules par reconnaissance spécifique. Les séquences peptidiques permettant cette reconnaissance peptidique sont réalisées grâce aux méthodes de *phage display*, méthodes qui permettent la sélection d'un peptide grâce à sa présentation sur la surface de phages (virus n'infectant que des bactéries).

La microscopie à force atomique permettant de mesurer des variations de force de quelques

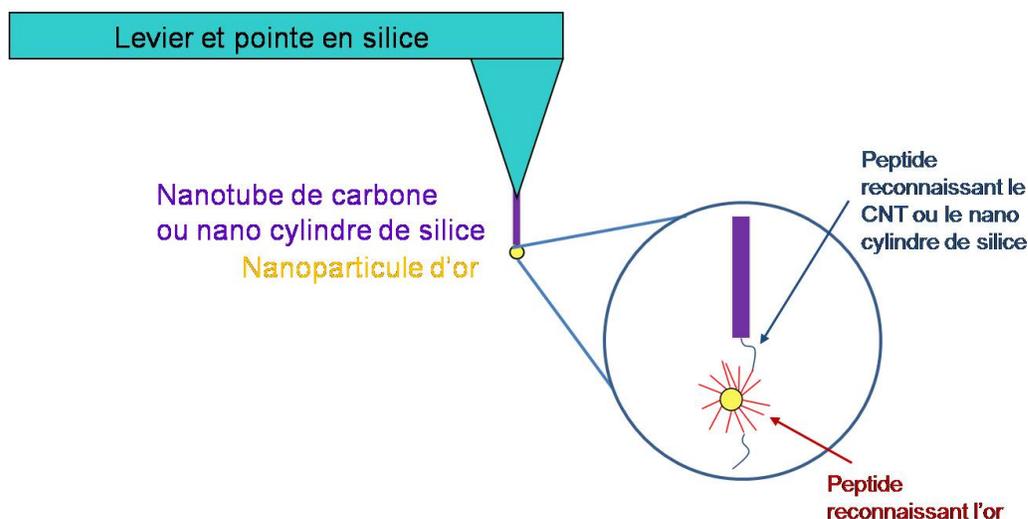


FIG. 6.1 – Schéma expliquant le résultat de la fonctionnalisation des pointes AFM

piconewtons, constitue par conséquent un excellent moyen pour mesurer des interactions entre différentes architectures à l'échelle moléculaire et pour construire des images sur la base de la variation de ces interactions.

Le prochain paragraphe détaille l'obtention des séquences peptidiques à reconnaissance spécifique marquées avec des nanoparticules d'or.

## 6.1 Nanoparticules fonctionnalisées avec des oligopeptides

Afin de contrôler la fonctionnalisation par visualisation en microscopie électronique à balayage, nous utilisons des nanoparticules d'or comme marqueurs. L'encapsulation de nanoparticules d'or par séquence peptidique est en effet déjà bien étudié [2] et maîtrisé.

Dans le cadre du mouillage d'une nanopointe oscillante, nous proposons une technique exploitant des nanoparticules fonctionnalisées. Des procédés de biologie moléculaire, appelées méthodes de *phage display*, permettent de sélectionner des séquences peptidiques possédant une reconnaissance spécifique pour un matériau donné [3]. Les séquences susceptibles de présenter des interactions spécifiques sont des séquences d'acides aminés (pour plus de détails sur les acides aminés et les protéines, se reporter à l'annexe C).

Le procédé de reconnaissance spécifique est peu connu. Des arguments tels que l'interaction électrostatique, la compatibilité de conformation, l'interaction basée sur l'hydrophobicité ou l'hydrophilie de la séquence peptidique avec le matériau sont souvent évoqués mais le procédé fait toujours l'objet de multiples recherches et débats.

### 6.1.1 Nanoparticules et peptides

Nous utilisons des nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre entourées de peptides qui possèdent deux terminaisons : dans un cas, l'une des terminaisons crée une liaison avec l'or [4] et la seconde avec la silice [5]; dans l'autre cas, la première terminaison reconnaît l'or et la deuxième les nanotubes de carbone [6] (figure 6.2). Cette séquence peptidique sera ensuite fixée sur une pointe AFM sur laquelle est ancré un nanotube de carbone ou sur une pointe usinée par FIB. La fonctionnalisation se réalise ensuite par trempage de la pointe oscillante dans une solution diluée de nanoparticules.

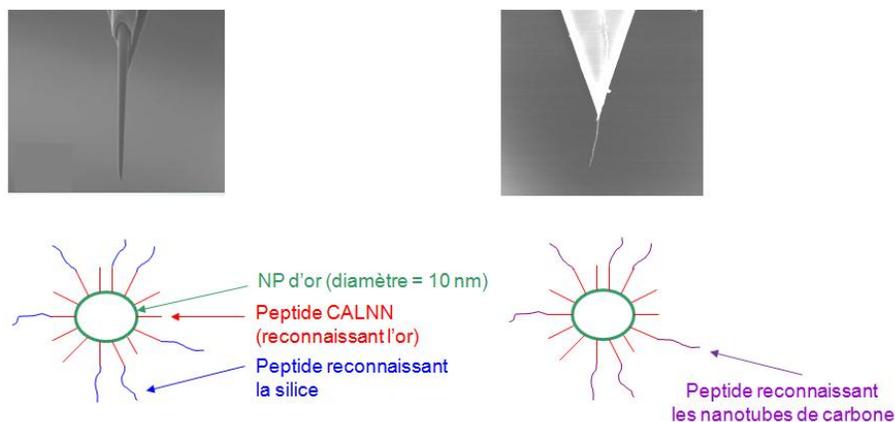


FIG. 6.2 – Schéma représentant les nanoparticules d'or entourées de peptides. Une bonne approximation pour connaître le nombre de peptides par particule est :  $1.8 \text{ peptide/nm}^2$ . Nous obtenons donc  $\sim 550$  peptides pour une particule de 10 nm de diamètre.

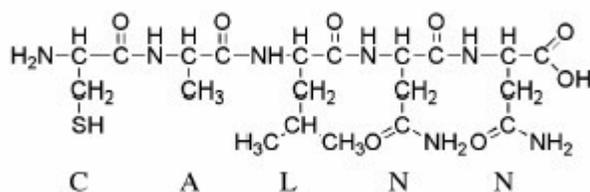


FIG. 6.3 – Structure du pentapeptide CALNN

Nous disposons au départ de trois peptides différents :

- le peptide CALNN [4], reconnaissant l'or (poids moléculaire :  $533.6 \text{ g.mol}^{-1}$ ), représenté sur la figure 6.3 ;
- le peptide CALNNGMSPHPHPRHHHT [5], reconnaissant l'or à une extrémité et la silice à l'autre (poids moléculaire :  $2043.29 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ;
- le peptide CALNNGHWKHPWGAWDTL [6], reconnaissant l'or à une extrémité et les nanotubes de carbone à l'autre (poids moléculaire :  $2106.34 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

La stratégie de conception du peptide CALNN (cystéine, alanine, leucine, asparagine, asparagine, cf. figure 6.3) tient compte de plusieurs facteurs :

- la nécessité de posséder une forte affinité pour l'or, qui est assurée par le groupe cystéine ;
- la capacité de s'auto-assembler dans une couche dense excluant l'eau ;
- le fait d'avoir une terminaison hydrophile qui assure ainsi la solubilité et la stabilité en milieu aqueux des nanoparticules entourées par ce peptide.

Le pentapeptide CALNN a donc été conçu pour atteindre ces objectifs. Une description détaillée des propriétés de cet oligopeptide est donnée dans la référence [4].

L'introduction de groupes de reconnaissance spécifique sur la surface des nanoparticules d'or est une étape nécessaire pour pouvoir les utiliser dans des analyses biologiques. Dans notre cas, ceci est réalisé en incorporant une certaine quantité d'un peptide fonctionnalisé de manière appropriée au peptide CALNN avant la mise en solution avec les nanoparticules d'or.

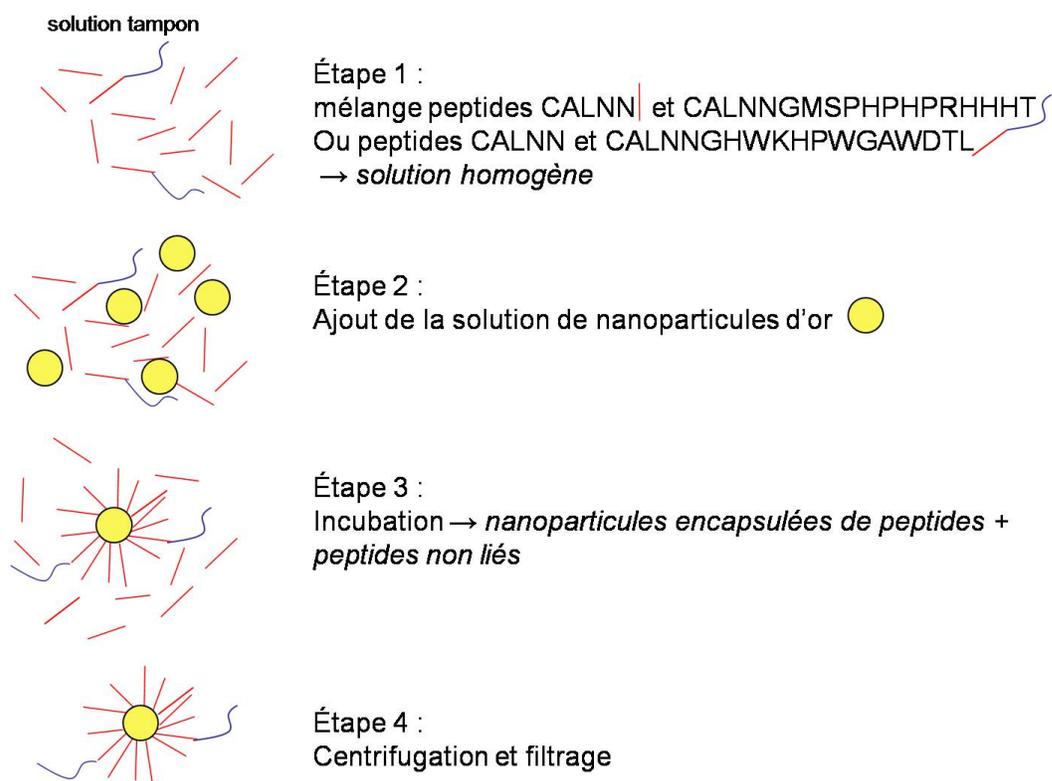


FIG. 6.4 – Schéma illustrant les différentes étapes du protocole expérimental de fonctionnalisation des nanoparticules d'or.

### 6.1.2 Protocole expérimental de fonctionnalisation des nanoparticules

La cystéine (notée C) présente à l'extrémité du peptide CALNN va venir se fixer sur la surface de la particule d'or et ainsi permettre au peptide de s'accrocher à cette nanoparticule. Sachant cela, il faut donc respecter un ordre dans le mélange des constituants lors de la préparation des solutions. En effet, si nous commençons par mélanger les nanoparticules d'or et le peptide CALNN, avant d'ajouter un autre peptide reconnaissant la silice ou les nanotubes de carbone, toute la surface sur la nanoparticule sera déjà occupée par les cystéines des peptides CALNN et il ne restera donc aucune place disponible pour les cystéines des autres peptides.

Le protocole de préparation, mis au point avec Raphaël Lévy au *Center for Nanoscale Science* de l'Université de Liverpool, est le suivant (cf. figure 6.4) :

- le peptide CALNN, dilué dans une solution tampon, le PBS (*Phosphate Buffer Saline*), solution saline à pH physiologique (97 % du volume total de peptides, avec une concentration de 0,61 mg de peptide par ml de solution) est mélangé avec le peptide reconnaissant soit la silice soit les nanotubes de carbone, lui aussi dilué dans cette solution tampon (3 % du volume total de peptides, avec une concentration de 1 mg de peptide par ml de solution) ;
- une fois que ces peptides forment une solution homogène, des nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre, diluées dans une solution aqueuse, sont introduites (cette solution de nanoparticules représente 90 % du volume total de la solution finale, avec une concentration de 2 ou  $3 \cdot 10^{-5}$  particules par ml) ;
- la solution incube pendant au moins une nuit puis est filtrée plusieurs fois par centrifuga-

tion en utilisant des filtres de 30 kdalton de chez Pall Corporation. Ces filtres permettent de retenir les particules dont le poids moléculaire est supérieur à 30 kdalton (dans notre cas, les nanoparticules entourées de peptides) et laissent passer les autres dont le poids est inférieur à 30 kdalton (ici, les peptides seuls, c'est-à-dire non accrochés aux particules).

La solution ainsi filtrée ne contient que les nanoparticules entourées de peptides et plus aucun peptide seul en solution. Ces solutions sont ensuite stockées au réfrigérateur et peuvent être conservées jusqu'à deux mois après leur préparation.

### 6.1.3 Optimisation des proportions de peptides

Le pourcentage de peptide reconnaissant soit la silice soit les nanotubes de carbone par rapport au peptide CALNN a été optimisé après de nombreux tests, effectués principalement par mesures optiques et chromatographies par exclusion de taille, afin que la concentration de ce peptide ne dépasse pas la valeur de transition qui provoque un agrégat des particules, décelable par un changement de couleur de la solution, mais aussi qu'il soit néanmoins suffisamment proche de cette valeur pour qu'il y ait suffisamment de peptide présent en solution. En effet, si le pourcentage de peptide est inférieur à la valeur de transition, il n'y aura que très peu de peptide présent en solution et par conséquent, moins de possibilité de reconnaissance spécifique. Au contraire, si le pourcentage de peptide est supérieur à cette valeur de transition, les nanoparticules s'agrègent entre elles, ce qui provoque un changement de couleur de la solution. Dans le cas des nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre, la transition se produit à partir de 5 % de peptide silice ou CNT par rapport au peptide CALNN. La valeur de 3 % prise dans nos expériences permet donc de rester proche de cette valeur de transition sans pour autant la dépasser et provoquer l'agrégation des particules.

## 6.2 Tests de reconnaissance spécifique sur une surface de graphite

Afin de tester la reconnaissance spécifique des différents peptides, nous avons tout d'abord déposé une goutte de chaque solution sur une surface de graphite. Les figures 6.5 montrent trois surfaces distinctes qui présentent une nette disparité de concentration en nanoparticules d'or. La surface représentée sur la figure de droite, sur laquelle a été déposée une goutte de solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone, témoigne en effet d'une très grande concentration en nanoparticules, en comparaison avec les deux autres surfaces. Ce résultat est en accord avec les choix des peptides a priori puisque le peptide possédant une reconnaissance spécifique pour les nanotubes de carbone peut aussi se fixer sur le graphite, forme allotrope du carbone, contrairement au peptide CALNN et au peptide reconnaissant la silice. Les figures 6.6 sont des agrandissements des images des figures 6.5.

## 6.3 Protocole et modélisation du trempage des pointes AFM

Dans les expériences que nous allons présenter, notre motivation fut double. La première, centrale, vise à attribuer une fonction spécifique à une sonde AFM, cette fonction requiert d'être localisée sur la nanosonde et de préférence à son extrémité. Le second point concerne le développement des études de mouillage avec une nanoaiguille ou un nanotube de carbone. Il nous est vite apparu que ces nanoparticules jouaient un rôle très utile de marqueurs permettant d'appréhender à la fois la force de l'interaction entre les peptides accrochés aux nanoparticules et de la pointe d'une part et d'aborder de façon plus quantitative les propriétés de mouillage sur un nano-objet d'autre part.

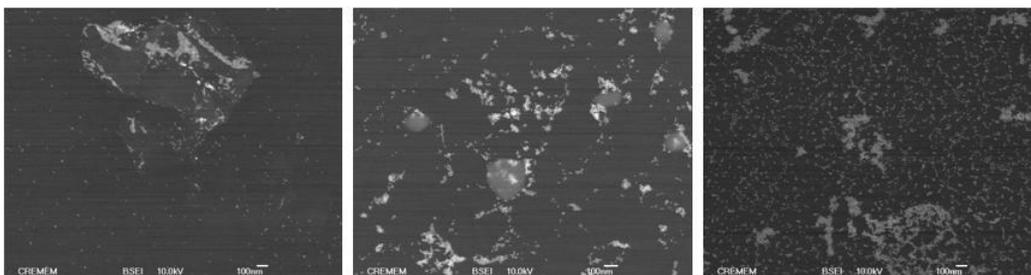


FIG. 6.5 – Images MEB, de même échelle, en électrons rétro-diffusés de trois surfaces de graphite sur lesquelles a été déposée une goutte de solution contenant uniquement le peptide CALNN (à gauche), le peptide reconnaissant la silice (au centre) et le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone (à droite).

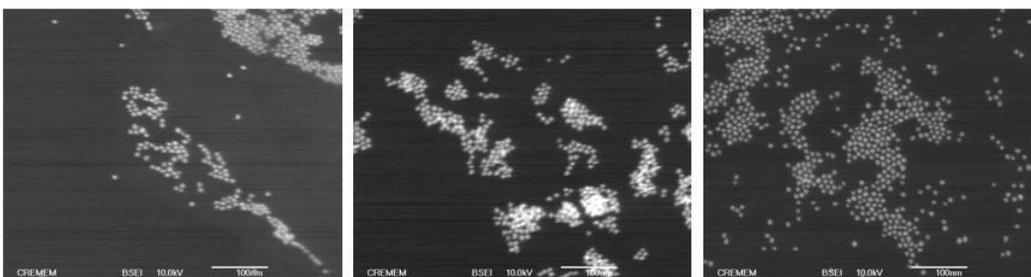


FIG. 6.6 – Images MEB en électrons rétro-diffusés montrant un agrandissement des images présentées sur la figure 6.5. Nous pouvons ainsi observer l'arrangement des nanoparticules.

Nos expériences concernent l'étude du trempage de pointes AFM dans différentes solutions contenant des nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre et recouvertes de peptides reconnaissant spécifiquement un matériau. La solution de nanoparticules encapsulées avec les différents peptides est placée dans une bassine dont le diamètre est de l'ordre du demi-centimètre avec un volume typique de liquide de 80  $\mu\text{l}$ .

Comme pour les expériences de caractérisation mécanique des nanotubes de carbone, les mesures sont réalisées avec un microscope à force atomique en mode dynamique de modulation de fréquence.

Le principe des expériences est le suivant : dans un premier temps la surface du liquide est approchée à l'aide du moteur avec des pas situés entre 1  $\mu\text{m}$  et 500 nm, puis, lorsqu'il y a évidence de la proximité de la surface, typiquement par un déplacement de fréquence de 20 Hz, le pas moteur est réduit à 200 voire 150 nm. Notons que pour une surface qui comme l'eau s'évapore avec une vitesse de 500  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  à 1  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , il est impossible d'exploiter des pas moteurs plus faibles. Lorsque la sonde touche la surface, dans le cas d'un mouillage partiel la formation d'un nanoménisque s'effectue très rapidement avec des temps de l'ordre de quelques picosecondes, ce qui, au regard de la période d'oscillation de la pointe, correspond à une mise à l'équilibre quasi instantanée.

Une fois la pointe trempée à l'interface air-liquide, dont nous verrons que la hauteur de ménisque peut n'être que de l'ordre de 100 nm, l'étude des propriétés dynamiques ou statiques du nanoménisque nécessite d'empêcher le liquide de mouiller complètement. Dans le cas contraire, comme nous pouvons le constater dans le cas d'une pointe conique usuelle avec une couche de silice hydrophile, non seulement la pointe est totalement mouillée mais également le liquide peut remonter jusqu'au levier empêchant alors toute expérience.

La mouillabilité d'une surface se caractérise par un coefficient qui détermine la capacité du liquide à s'étaler sur cette surface. Pour une goutte déposée sur une surface, la capacité d'étalement se mesure par l'angle que fait la goutte à proximité de la ligne triple. Cette ligne est la frontière entre l'interface solide-vapeur (tension de surface  $\gamma_{SV}$ ), l'interface solide-liquide (tension de surface  $\gamma_{SL}$ ) et l'interface liquide-vapeur ( $\gamma$ ). Pour une surface plane, le mouillage est gouverné par le paramètre d'étalement  $S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma)$ ; pour  $S > 0$ , nous observons un mouillage total ( $\theta = 0$ ) et le liquide forme un film sur la surface; pour  $S < 0$ , nous observons un mouillage partiel et le liquide forme un angle de contact fini sur la surface, donné par  $S = \gamma(\cos\theta - 1)$ .

Comme nous le déduisons à partir de l'expression du paramètre  $S$ , une façon de diminuer l'étalement est de réduire  $\gamma_{SV}$  (ou augmenter  $\gamma_{SL}$ ) par un traitement approprié de la surface. L'autre moyen exploite la courbure de la surface du solide qui a une forte influence sur la transition entre un mouillage partiel et un mouillage total. Pour une surface de rayon de courbure  $r$ , c'est la pression de Laplace variant comme  $\gamma/r$  qui intervient. Un bon exemple est le mouillage d'une fibre avec un faible rayon  $r$ . Il a été montré que le critère d'étalement n'est plus gouverné par  $S > 0$  mais par  $S > S_c$  avec  $S_c = \frac{3}{2}\gamma\left(\frac{a}{r}\right)^{2/3}$  une valeur seuil positive qui est d'autant plus grande que le rayon est petit [7]. Ainsi, une goutte sphérique, même pour le cas d'une surface plane qui vérifie la relation  $S > 0$ , peut ne pas se répandre sur la fibre [7, 8]. En réduisant l'échelle spatiale à la taille nanométrique, l'étalement de la goutte est diminué, et de nouveaux moyens apparaissent pour la manipulation de petites gouttes.

Lorsque la pointe est trempée dans une solution aqueuse, l'évaporation de cette dernière revient à retirer l'interface air-liquide, ce qui, en l'absence de déplacement vertical compensatoire du support implique que la pointe n'oscillera dans le liquide que pendant un temps limité. Comme nous le verrons par la suite, ce temps dépend des propriétés de mouillage de la pointe, en conséquence du type de pointes utilisées et de l'accrochage ou non de la ligne triple.

Les différentes étapes du trempage d'une pointe AFM ainsi que les déplacements de la fréquence de résonance caractéristiques de ces expériences sont présentés sur la figure 6.7.

Dans cet exemple, nous observons d'abord un saut positif puis une décroissance du déplacement de la fréquence de résonance. Ce cas est caractéristique de la réponse pour une ligne

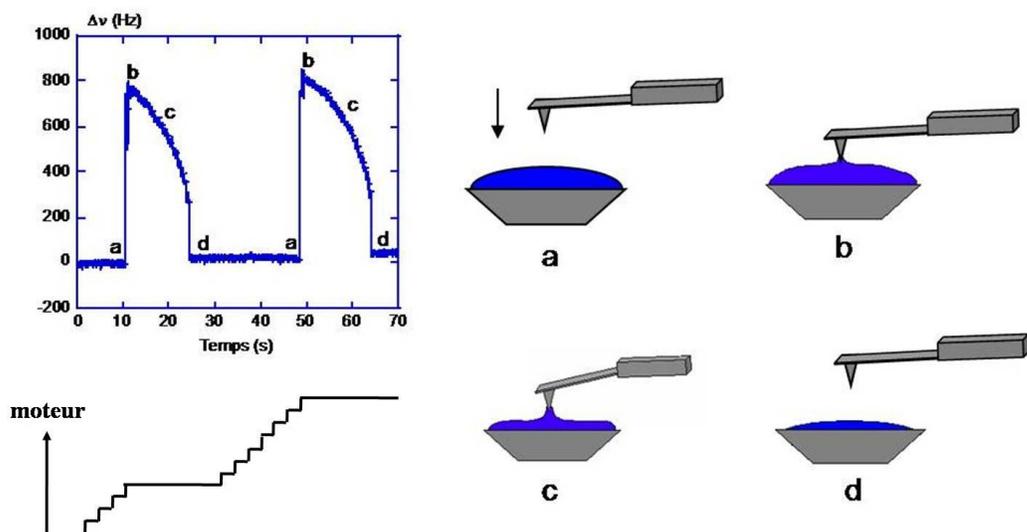


FIG. 6.7 – Variations expérimentales de la fréquence de résonance à l'interface air-liquide dans le cas d'une ligne triple piégée (trempage d'une pointe AFM commerciale). La goutte contenant 80  $\mu\text{l}$  de liquide (solution de nanoparticules fonctionnalisées avec des peptides) est approchée deux fois de la pointe à l'aide d'un pas moteur qui déplace le piézo. Lorsque la pointe est loin de la surface du liquide (plus de quelques nanomètres), il n'y a pas d'interaction et donc pas de décalage en fréquence (phase a). Dès que la pointe touche le liquide, la réponse mécanique du ménisque induit un décalage positif en fréquence (phase b). L'approche au pas moteur est alors arrêtée, la surface ne se déplace plus. En raison de l'évaporation du liquide, l'angle de contact diminue avec le temps, conduisant à une diminution de la fréquence (phase c). Enfin, la phase d est identique à la phase a sans aucune interaction significative entre la pointe et le liquide.

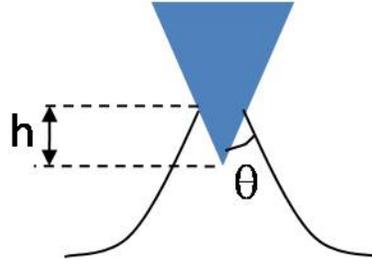


FIG. 6.8 – Schéma du ménisque sur une pointe conique, accompagné de la description de l’angle de mouillage  $\theta$  et de la hauteur du ménisque, donnée dans l’équation 6.1.

triple piégée, le mouvement de recul de l’interface liquide conduit à une diminution de l’angle de contact jusqu’à ce que la pointe sorte du liquide.

Intuitivement, on comprend que cette mesure rendra compte de l’évolution de la forme du ménisque, notamment de l’évolution de l’angle de mouillage  $\theta$  (figure 6.8).

Le décalage de la fréquence de résonance est le résultat de deux contributions : la force élastique de la ligne triple (cf. annexe D), donnant un décalage en fréquence positif, et la masse ajoutée du ménisque qui donne un décalage négatif. Pour de faibles amplitudes d’oscillation, en utilisant des arguments géométriques simples, la contribution élastique et le gradient de force correspondant ont été calculés par C. Jai et al [9] (voir annexe D) et les deux contributions donnent le décalage en fréquence suivant :

$$\Delta\nu \simeq \frac{\pi}{2} \nu_0 \frac{\sigma}{k \ln(\delta/R)} \sin^2 \theta \quad (6.1)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de résonance du levier,  $k$  sa constante de raideur,  $\sigma$  la tension de surface de la solution,  $R$  le rayon de courbure de la surface et  $\delta$  une longueur caractéristique du ménisque. Pour un système oscillant, au lieu d’introduire la longueur capillaire, nous identifions  $\delta$  à la longueur évanescence  $\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}$ , où  $\rho$  est la densité du fluide.  $\delta$  est générée par un corps oscillant dans un liquide et signifie que, au-delà d’une distance  $\delta$  à partir de la surface du cylindre, le liquide est au repos.

Cette équation reliant le décalage de la fréquence de résonance  $\Delta\nu$  et l’angle de mouillage  $\theta$ , il suffit de l’inverser pour obtenir l’angle du ménisque. Les valeurs de l’angle de mouillage  $\theta$  sont donc extraites des mesures des déplacements de fréquence. La hauteur de ménisque est quant à elle définie par l’expression suivante :

$$h \propto R \cos \theta \ln(\delta/a) \quad (6.2)$$

où  $a$  est une longueur de coupure moléculaire.

Comme prévu par le comportement élastique de la ligne triple, le gradient de force décroît lorsque l’angle de contact du ménisque diminue, et donc également la fréquence de résonance (équation 6.1). Ainsi, lorsque la ligne de contact est piégée, la fréquence de résonance diminue de manière continue jusqu’à ce que le liquide s’éloigne. A contrario, si la ligne glisse partiellement en conservant un angle de contact constant, la fréquence demeurera constante.

Notons que pour l’évolution de la dissipation, non présentée dans cette introduction, un des aspects intéressants de ce type d’expérience est que seulement l’extrémité de la pointe oscille dans le liquide. En conséquence, l’influence de la dissipation visqueuse est fortement réduite par rapport au cas où l’ensemble du levier oscille dans le liquide [10, 11]. Le facteur de qualité de l’oscillateur harmonique équivalent reste très élevé, ce qui permet de conserver une bonne sensibilité. En raison du faible volume, les forces mises en jeu dans la formation du ménisque sont faibles (de l’ordre du nanonewton).

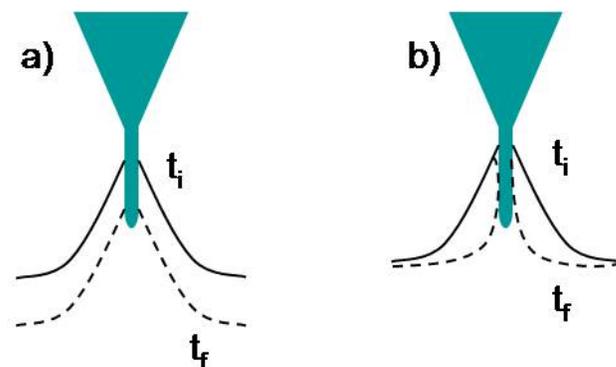


FIG. 6.9 – Schémas expliquant les mécanismes intervenant pendant le trempage des pointes. a) Glissement du ménisque sans modification de l'angle de contact. b) Amincissement du ménisque avec modification de l'angle de contact.  $t_i$  est le temps initial, au début du trempage et  $t_f$  le temps final, lorsque le trempage est terminé.

En conclusion de cette brève introduction, nous soulignerons les deux cas extrêmes de comportement de la ligne triple sur la pointe, schématisés sur la figure 6.9 :

- le ménisque glisse le long de la pointe sans modification de l'angle de contact entre le liquide et la surface de la pointe (cas a). Le déplacement de fréquence demeure constant tout le long de l'expérience (équation 6.1) ;
- le ménisque s'amincit, et cet amincissement s'accompagne d'une modification de l'angle de contact entre le liquide et la surface de la pointe (cas b). Le déplacement de fréquence diminue au cours du temps.

## 6.4 Notions d'hydrodynamique : l'effet « tache de café »

Lorsqu'une goutte de café sèche sur une surface solide, elle laisse un dépôt dense, en forme d'auréole ou d'anneau le long de son périmètre (figure 6.10) [12]. Le café, initialement dispersé sur toute la goutte, se concentre alors sur une infime fraction de celle-ci. De tels dépôts en forme d'anneaux sont habituels dès que des gouttes contenant des solides dispersés s'évaporent sur une surface, et ont une influence sur les procédés tels que l'impression, le lavage et le revêtement.

Lors de l'évaporation d'une goutte, le comportement de la ligne de contact détermine de quelle manière le café va recouvrir la surface. La ligne de contact est la ligne triple qui détermine la frontière entre la phase gazeuse, la phase solide et la phase liquide. Lorsque la ligne de contact glisse librement, le café recouvre toute l'aire de la surface couverte initialement par la goutte. Lorsque la ligne de contact est piégée, un modèle caractéristique avec un dépôt en forme d'anneau le long du périmètre de la goutte est observé. La forme caractéristique de ces dépôts est due au flux capillaire dans lequel le piégeage de la ligne triple de la goutte assure que l'évaporation du liquide par les bords est rétablie par l'apport de liquide de l'intérieur. Le flux extérieur résultant peut transporter virtuellement tout le matériel dispersé vers les bords. Ce mécanisme prédit une loi de puissance de croissance de la masse de l'anneau avec le temps.

De tels anneaux se forment pour une large variété de substrats, de solutés (matériaux dispersés) et de solvants (liquides transportés). Tant que le solvant rencontre la surface avec un angle de contact non nul, la ligne de contact est piégée dans sa position initiale et le solvant s'évapore. En outre, les mécanismes habituellement responsables du transport des solutés - gradients de tension de surface, diffusion des solutés, effets électrostatiques - sont négligeables dans la formation de ces anneaux. Ce phénomène est en effet dû à une contrainte géométrique : la surface libre, forcée par la ligne de contact piégée, expulse le fluide vers l'extérieur pour compenser les

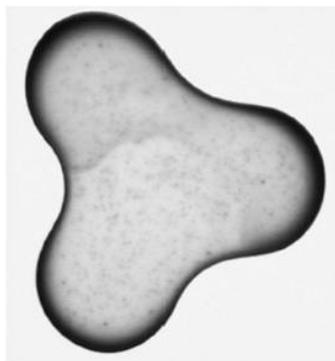


FIG. 6.10 – Tache en forme d’anneau et démonstration du processus physique impliqué dans la production d’une telle tache. Figure extraite de la référence [12].

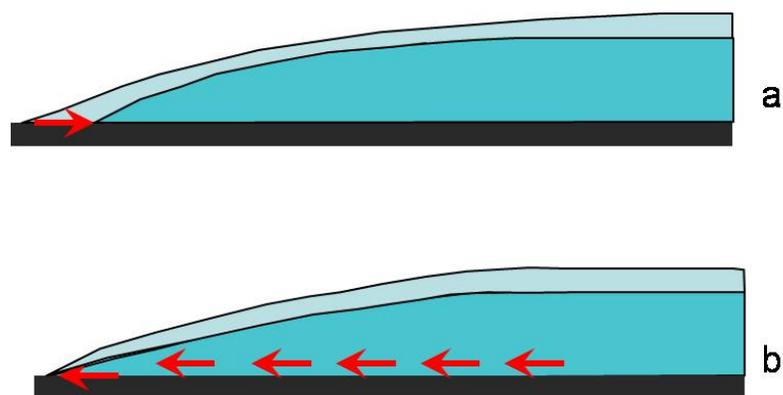


FIG. 6.11 – Mécanisme du flux sortant pendant l’évaporation. Les schémas a et b montrent une augmentation de l’évaporation vue en section. (a) Résultat de l’évaporation sans flux : la ligne de contact glisse et l’angle n’est pas modifié. (b) La ligne de contact est fixée, le flux s’écoule vers l’extérieur, créant un amincissement de la goutte et une modification de l’angle de contact. Adaptation du schéma de la référence [12].

pertes dues à l'évaporation.

La figure 6.11 présente les facteurs menant à un flux tourné vers l'extérieur dans une mince goutte circulaire s'évaporant sur une surface solide. Le flux d'évaporation réduit la hauteur de la goutte en chaque point. Si la ligne glisse, l'évaporation va modifier le profil de hauteur, comme nous pouvons le voir sur la figure 6.11 (a). Sur le périmètre, tout le liquide va être enlevé et la goutte va rétrécir. Mais le rayon de la goutte ne pourra pas se réduire si la ligne de contact est piégée. Pour éviter ce rétrécissement, le liquide doit s'écouler vers l'extérieur, comme le montre la figure 6.11 (b).

Le flux d'évaporation a une forme universelle qui dépend uniquement de la forme de la goutte [13, 14]. Dans le processus d'évaporation, les molécules liquides interchangent rapidement entre la surface et l'air autour de cette surface; ainsi l'air est saturé en vapeur. Comme l'air à l'infini n'est lui pas saturé, la vapeur diffuse vers l'extérieur. À la surface de la goutte, la vapeur atteint rapidement un profil de concentration stationnaire  $\phi(r)$  qui obéit à l'équation de diffusion  $\nabla^2\phi = 0$ . À l'infini,  $\phi$  est la concentration ambiante  $\phi_\infty$ . À la surface de la goutte,  $\phi$  est fixé à la concentration de saturation  $\phi_S$ . D'après la loi de Fick, le gradient de concentration conduit au flux d'évaporation  $J(r) = -D\nabla\phi$ , où  $D$  est le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air.

## 6.5 Les différents types de pointes trempées

En se basant sur les schémas de la figure 6.9, nous pouvons supposer qu'il va donc y avoir deux types de comportements pendant le trempage des pointes en fonction de l'angle de contact du ménisque. Nous allons voir dans les paragraphes suivants que ces effets dépendent également du type de pointe trempée. Nous verrons comment les conditions de mouillabilité peuvent évoluer en fonction du revêtement des pointes et de leur géométrie.

### 6.5.1 Les nanotubes de carbone mono et multiparois

De nombreuses tentatives visent à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Dans le domaine de la chimie médicinale, les applications potentielles des nanotubes de carbone sont actuellement l'objet d'un très grand intérêt [15] car ils peuvent former des complexes supra-moléculaires avec des protéines, des polysaccharides et des acides nucléiques [6, 16]. En effet, l'immobilisation de différents types de molécules biologiquement actives à la surface extérieure des nanotubes de carbone à travers des liaisons covalentes ou non covalentes peut trouver des applications intéressantes pour la vectorisation de molécules d'intérêt thérapeutique, en diagnostic ainsi que dans le transfert des gènes. Le nanotube peut agir comme une nano-aiguille, percer la membrane cellulaire et pénétrer à l'intérieur de la cellule. Il a même été observé avec des sondes fluorescentes placées sur les nanotubes que ces derniers, lorsqu'ils sont munis de peptides fonctionnalisés, peuvent rentrer dans le noyau. Leurs dimensions nanométriques font d'eux des candidats idéaux pour ce type d'applications.

C'est dans le cadre de cette utilisation des nanotubes de carbone en biologie que nous avons voulu fonctionnaliser les nanotubes de carbone mono et multi parois greffés sur nos pointes AFM.

### 6.5.2 Les pointes dites « carbonées »

Afin de permettre la croissance d'un nanotube à l'apex d'une pointe AFM, cette dernière (qui sera alors appelée « pointe carbonée ») est recouverte d'un dépôt d'un catalyseur (dans notre cas le cobalt), puis soumise à une injection de gaz carboné. Ce dépôt de catalyseur et de carbone « amorphe » va alors rendre la pointe hydrophobe, ce qui va nous permettre de pouvoir la tremper dans nos solutions de peptides. En effet, sans ce dépôt, les pointes AFM commerciales sont impossibles à tremper de manière contrôlée.

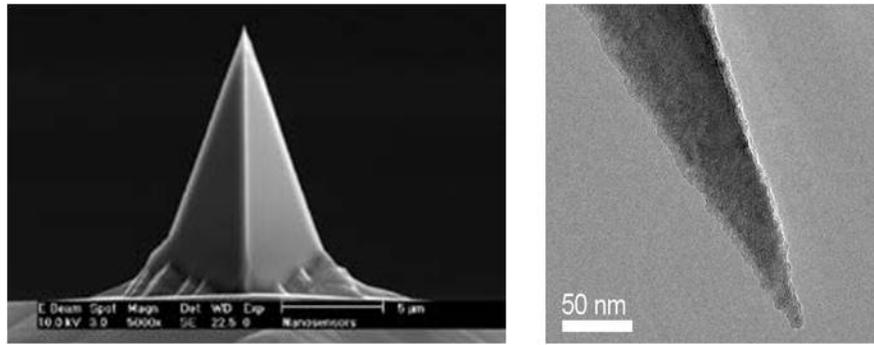


FIG. 6.12 – Image MEB d’une pointe dite ”carbonée” et zoom sur son apex.

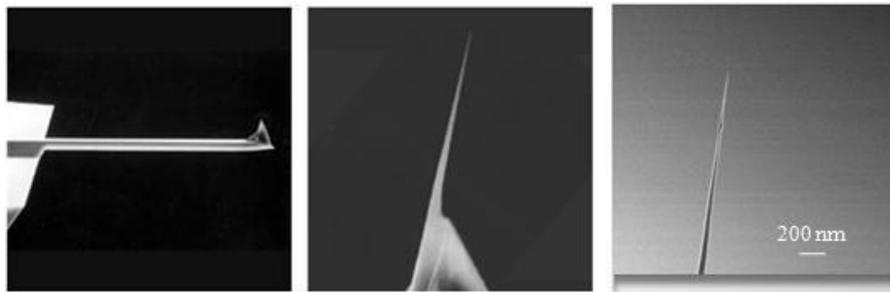


FIG. 6.13 – Images MEB d’une pointe usinée par FIB

Dans le cas d’une surface plane, la transition entre le mouillage partiel et le mouillage total a lieu lorsque le paramètre d’étalement  $S$  est égal à 0 [7]. Cependant, ce n’est plus le cas pour un cylindre. Une goutte sphérique, même si le paramètre d’étalement est positif, ne peut pas se répandre sur la fibre. Il existe alors un coefficient d’étalement critique  $S_c$  dans le cas du mouillage d’un objet cylindrique.

Le plus souvent, les expériences de trempages de ces pointes non « carbonées » conduisent à un mouillage complet, incluant même le levier. Cela résulte de la force capillaire variant proportionnellement à  $\sigma\phi$  et de la force de Laplace, plus faible, en  $\frac{\sigma}{R}$ ,  $R$  tendant vers l’infini, qui ne s’oppose plus au mouillage si  $S > S_c$ , où  $S_c$  est le coefficient d’étalement critique, défini par  $S_c \propto \frac{\sigma}{R^{2/3}}$  [7].

### 6.5.3 Les pointes usinées par FIB (Focused Ion Beam)

Afin de mieux contrôler le trempage, nous avons également utilisé des pointes en silicium usinées par FIB, que nous appellerons nano-aiguilles. Ces pointes ont une hauteur d’environ 4.5  $\mu\text{m}$  et un rayon de courbure de l’ordre de 20 nm (figure 6.13). Nous avons utilisé deux types de pointes usinées par FIB : des nano-aiguilles commercialisées par VEECO, dont les caractéristiques des leviers sont présentées dans le tableau 6.1, et des pointes usinées à partir d’une pointe AFM commerciale classique, de forme conique, telles que celles présentées dans le chapitre 5.

## 6.6 Résultats expérimentaux

Afin d’avoir une référence sur le trempage de chaque pointe, nous débutons chaque série d’expériences par un trempage de la pointe dans de l’eau. Ceci nous permet par la suite de faire des comparaisons entre les niveaux de fréquence et de dissipation obtenus dans l’eau et dans les

Caractéristiques	Gamme indiquée	Valeur nominale
Largeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	25-35	30
Longueur ( $\mu\text{m}$ )	110-125	125
Raideur ( $N.m^{-1}$ )	20-80	42
Fréquence de résonance (kHz)	230-410	320

TAB. 6.1 – Caractéristiques des leviers des pointes usinées par FIB (pointes VEECO FIB4-200 ESP Series Probes - FIB Spike) utilisés dans nos expériences.

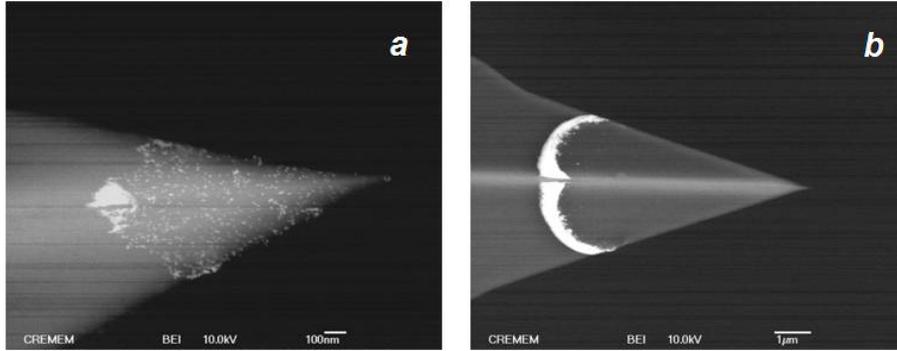


FIG. 6.14 – Images MEB obtenues en électrons rétro-diffusés de deux pointes carbonées trempées, montrant les deux effets différents qui peuvent intervenir lors du trempage d’une pointe (cf. paragraphe 6.4). Dans le cas (a), la pointe a été trempée dans une solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone; dans le cas (b), elle a été trempée dans une solution contenant le peptide reconnaissant la silice. Les nanoparticules d’or (matériau plus lourd que le carbone et la silice) apparaissent plus brillantes. (a) Nous observons un dépôt assez homogène sur la pointe, qui témoigne d’un glissement du ménisque. (b) Nous observons une auréole très marquée sur la pointe, qui témoigne d’un amincissement du ménisque.

solutions de nanoparticules [17]. De plus, cette expérience de trempage dans l’eau nous permet de définir l’angle de mouillage à partir de l’équation suivante, obtenue en inversant l’équation 6.1 :

$$\theta = \arcsin \sqrt{\frac{2 k \ln(\delta/R) \Delta\nu}{\pi \frac{\sigma}{\nu_0}}} \quad (6.3)$$

Ne pouvant pas mesurer précisément la longueur  $\delta$  correspondant à l’extension latérale du ménisque, les valeurs de l’angle  $\theta$  qui seront données par la suite sont purement indicatives.

La comparaison des valeurs de cet angle  $\theta$  entre les trempages dans l’eau et dans les solutions contenant des nanoparticules et des peptides nous permet de connaître un peu mieux la composition de la solution et notamment de savoir si les peptides ont tendance à se mettre à la surface ou non. Par exemple, dans le cas du peptide reconnaissant les nanotubes de carbone, la valeur de l’angle  $\theta$  est la même que dans le cas d’un trempage dans l’eau. Comme l’angle de mouillage dépend explicitement de la tension de surface, cela laisse supposer que ces peptides ne modifient pas la tension de surface de la solution. Les parties hydrophobes ne seraient donc pas exhibées et ne se trouveraient donc pas en surface.

La figure 6.14 présente deux résultats expérimentaux illustrant les deux situations hydrodynamiques opposées décrites précédemment. Ces deux situations sont visibles au niveau de la marque laissée par le mouillage sur la pointe. Dans le cas d’un glissement du ménisque (pointe (a) sur la figure 6.14 et courbes rouges, plus rapides, sur la figure 6.15), la pointe présente un dépôt assez homogène sur la zone qui a été plongée dans la solution de nanoparticules. Dans le

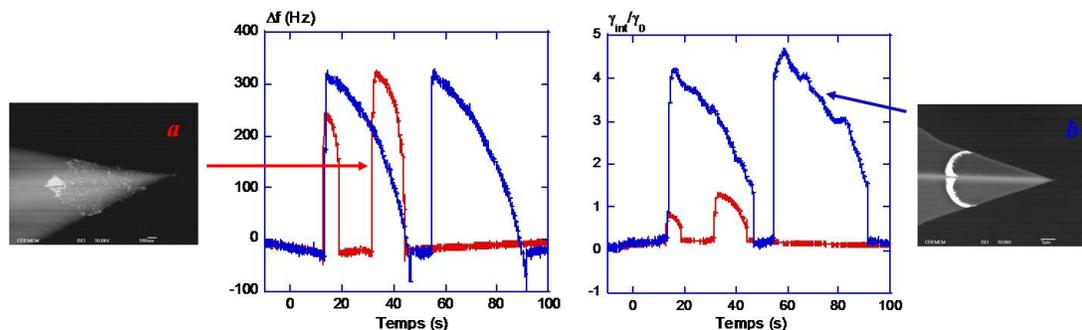


FIG. 6.15 – Signaux de fréquence et de dissipation enregistrés pendant le mouillage des deux pointes présentées sur la figure 6.14. Les courbes rouges (2 approches consécutives sont représentées) présentent des valeurs plus faibles et des temps de trempage plus courts et la pointe est recouverte d'un dépôt homogène. Les courbes bleues présentent des valeurs plus fortes et des temps de trempage beaucoup plus longs et la pointe présente une auréole nettement marquée (ici aussi, deux approches successives sont enregistrées).

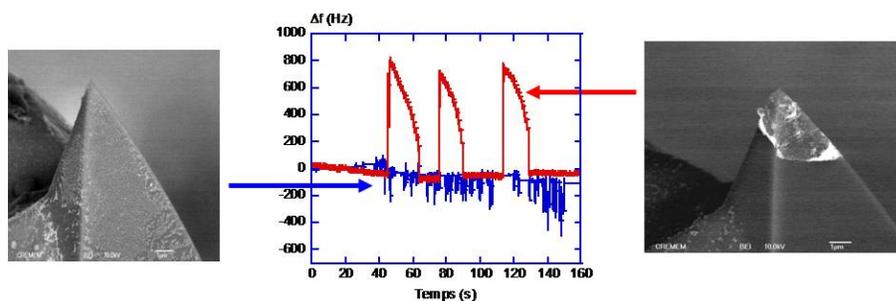


FIG. 6.16 – Images MEB obtenues en électrons rétro-diffusés de pointes carbonées trempées et courbes de fréquences associées, enregistrées pendant le trempage. Les deux pointes ont été trempées dans une solution contenant le peptide CALNN. La présence d'un nanoménisque sur la pointe est reliée au signal de fréquence. En l'absence de variation du signal de fréquence, comme sur l'image de gauche, il n'y a aucune trace de ménisque sur la pointe.

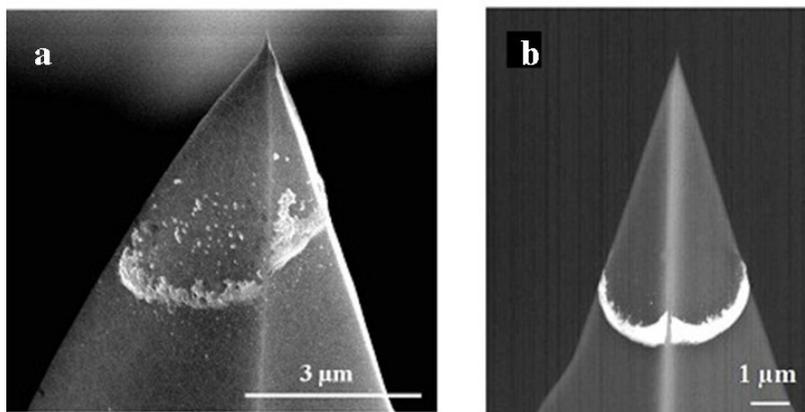


FIG. 6.17 – Images MEB en électrons rétro-diffusés de deux pointes « carbonées » recouvertes d'un film de cobalt (7 nm d'épaisseur pour la pointe (a) et 1 nm pour la pointe (b)) après trempage dans une solution de nanoparticules mélangées avec le peptide reconnaissant sélectivement la silice. La hauteur de ménisque est d'environ 2  $\mu\text{m}$ .

cas d'un amincissement du ménisque avec piégeage de la ligne triple (pointe (b) sur la figure 6.14 et courbes plus fortes et plus longues en durée sur la figure 6.15), nous observons une auréole bien marquée sur toutes les faces de la pointe.

Ces deux effets distincts sont également reconnaissables au niveau des déplacements de fréquence et du signal de dissipation enregistrés pendant le trempage des pointes. Dans le cas d'un glissement du ménisque sans modification de l'angle de contact, les signaux de fréquence et de dissipation montrent des variations plus faibles et un temps de trempage plus court, qui se traduit par un dépôt plus homogène sur la pointe trempée. Dans le cas d'un amincissement du ménisque accompagné d'une modification de l'angle de contact, les signaux de fréquence et de dissipation sont plus forts et plus longs en durée et nous observons alors sur la pointe une sorte d'« auréole » (figure 6.15).

Les déplacements de fréquence sont en effet de l'ordre de 300 Hz dans le cas où la pointe présente une auréole, et seulement de l'ordre de 200 Hz lorsqu'elle est recouverte d'un dépôt plus homogène (équation 6.1). Ce résultat est cohérent avec le fait que la ligne glisse partiellement. Dans ce cas, la raideur effective du ménisque est plus faible.

La dissipation est elle aussi plus élevée dans le cas de l'amincissement du ménisque. En outre, le temps de trempage est aussi plus long dans le cas où la ligne de contact est piégée (typiquement quelques dizaines de secondes) alors que lorsque le ménisque glisse le long de la pointe, le trempage ne dure que 2 à 3 secondes. Cela s'explique assez simplement sachant que le taux d'évaporation d'une solution aqueuse est d'environ 400 nm par seconde. Pour un ménisque glissant le long de la pointe, le temps de trempage est de l'ordre de quelques secondes, le temps que la pointe sorte de la solution et que le ménisque se rompe. Dans le cas d'une ligne de contact piégée, le ménisque s'allonge et le temps de trempage est donc plus long.

De plus, la présence d'un nanoménisque piégé sur la pointe est directement reliée au signal de fréquence, comme le montre la figure 6.16. En effet, en l'absence de variation de fréquence, la pointe ne présente aucune trace d'auréole sur ses flancs, alors que dans le cas où le déplacement de fréquence atteint plusieurs centaines de Hertz, la pointe montre clairement la présence d'une frontière.

D'après la relation 6.2, la hauteur de ménisque varie comme le produit du rayon de courbure de la surface avec un coefficient logarithmique. Ainsi, la hauteur de ménisque sur les pointes coniques est d'environ 2  $\mu\text{m}$ , et le rayon de la pointe à la position verticale de l'auréole de

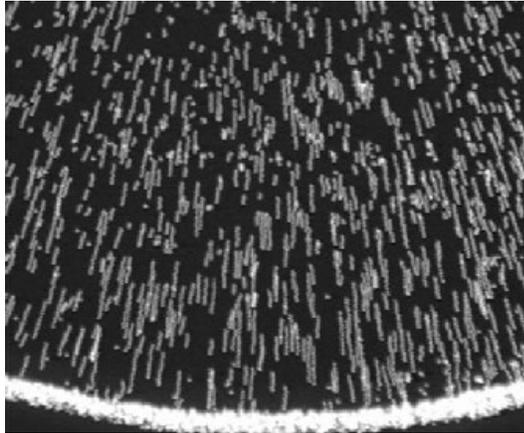


FIG. 6.18 – Tache en forme d’anneau et démonstration du processus physique impliqué dans la formation d’une telle tache. Cette tache est obtenue à partir d’une goutte de café de 2 cm de diamètre. Plusieurs couches de sphères sont superposées afin d’indiquer le mouvement des microsphères (figure issue de la référence [12]).

nanoparticules (figure 6.17) est de l’ordre du micromètre. Comme la force capillaire est proportionnelle au rayon  $f_{cap} \sim \gamma 2R$ , elle peut être suffisamment forte pour atteindre quelques centaines de nanonewtons.

### 6.6.1 Arrangement des nanoparticules dû au processus d’amincissement et d’évaporation

La faible viscosité de l’eau induit de faibles effets non linéaires, et l’angle de contact dynamique  $\theta_d$  conserve ses valeurs proches de sa valeur d’équilibre  $\theta_e$ . Cependant, lorsque le fluide s’évapore, les propriétés du nanoménisque deviennent très dépendantes du taux d’évaporation. En particulier, quand la ligne de contact reste piégée à une certaine position verticale sur la nano-aiguille ou sur la pointe conique, plusieurs effets doivent être pris en compte :

- pour une position verticale donnée de la ligne de contact, le mouvement de recul de l’interface air-liquide induit un amincissement du ménisque jusqu’à ce qu’il se rompe. Ce processus est alors un déplacement vertical imposé de la ligne de contact ;
- l’évaporation amène une vitesse supplémentaire dans le liquide, la vitesse étant définie par la relation  $v \sim \frac{1}{\theta}$  ;
- lorsque la ligne triple est piégée, la grande vitesse du liquide à l’intérieur du ménisque peut forcer la croissance de structures cristallines de nanoparticules en deux dimensions.

Une structure en anneau est attendue dans le cas d’un processus cinétique bien défini. Une telle structure a été obtenue expérimentalement dans la référence [12], comme nous pouvons le voir sur la figure 6.18, où cette structure possède une forme géométrique bien définie. Le réseau de particules est arrangé de façon à exposer une géométrie radiale.

Les structures obtenues sur des pointes coniques ne présentent pas cette géométrie radiale (figure 6.19). Dans les expériences de trempage avec une ligne de contact piégée, l’évaporation du liquide conduit à un flux hydrodynamique plus complexe à la frontière. Contrairement à ce que l’on pourrait penser au premier abord, les particules ne suivent pas des lignes de champ parallèles à la ligne de mouillage, mais se regroupent en formant des couches. Ces particules montrent même un arrangement perpendiculaire à la direction du flux de liquide attendue.

La figure 6.20 montre un autre exemple d’arrangement des nanoparticules sur le flanc d’une pointe « carbonée ». Les particules se sont organisées autour d’un défaut ou d’une particule de

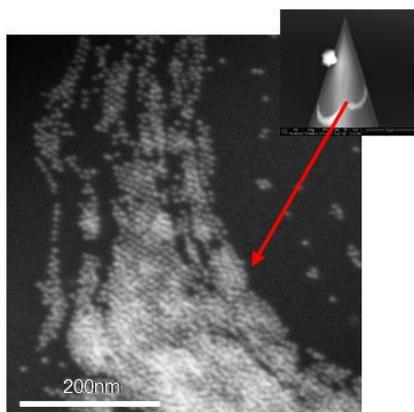


FIG. 6.19 – Zoom sur le flanc d'une pointe carbonée afin d'étudier l'organisation des nanoparticules. Les zones les plus brillantes indiquent des structures avec plusieurs couches, l'accumulation des nanoparticules étant gouvernée par le flux d'évaporation. Les nanoparticules sont principalement alignées dans une direction perpendiculaire au rayon de l'anneau.

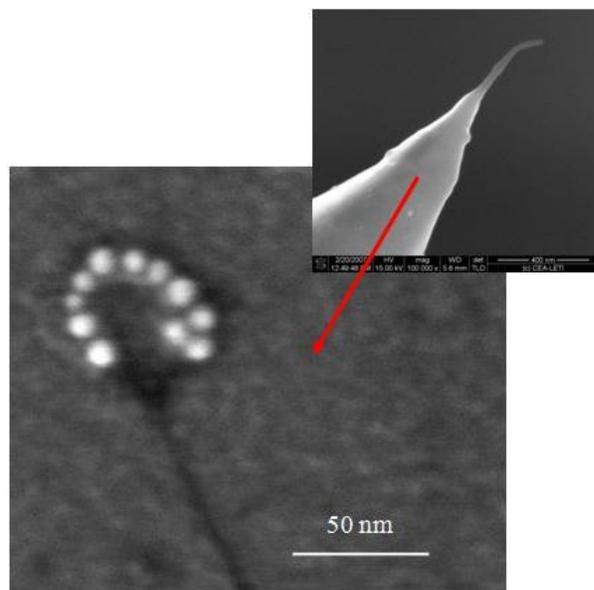


FIG. 6.20 – Zoom sur le flanc d'une autre pointe « carbonée » trempée. Les particules se sont organisées autour d'un défaut ou d'une particule de catalyseur située sur la surface de la pointe.

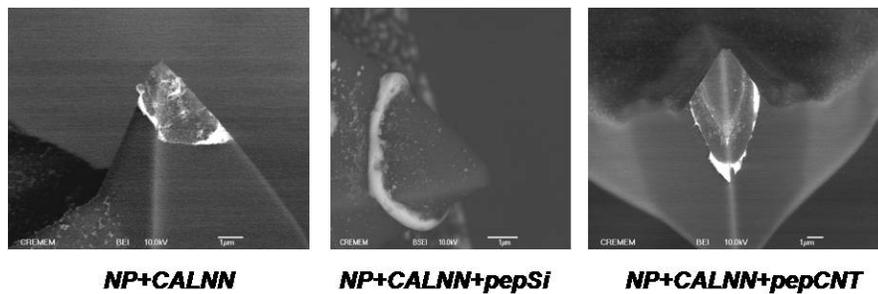


FIG. 6.21 – Images MEB en électrons rétro-diffusés de trois pointes « carbonées » trempées dans les trois solutions différentes, montrant clairement la présence d’une auréole sur la pointe.

catalyseur présente sur la surface de la pointe. Cet arrangement pourrait être gouverné par les interactions entre les nanoparticules.

### 6.6.2 Trempage des pointes coniques « carbonées »

Chaque type de pointes présente préférentiellement l’un ou l’autre des deux effets précédemment décrits, en fonction de la solution dans laquelle elles sont trempées. Les pointes coniques dites « carbonées » montrent la plupart du temps une auréole (figure 6.21), caractéristique d’un amincissement du ménisque. Néanmoins, même si le trempage contrôlé est tout à fait réalisable sur ce type de pointes, le dépôt de catalyseur n’étant pas toujours très homogène, il est difficile d’obtenir des résultats reproductibles avec ce type de pointes.

#### 6.6.2.1 Dans une solution avec le peptide reconnaissant la silice

Intéressons-nous tout d’abord au cas des pointes « carbonées » trempées dans une solution contenant des nanoparticules d’or et des peptides reconnaissant la silice. Ces peptides ne possèdent pas d’interaction spécifique avec les pointes « carbonées ». L’image présentée sur la figure 6.17 (a) montre la formation d’un anneau de nanoparticules localisé à 2  $\mu\text{m}$  de l’apex. Cet anneau n’est pas bien organisé, les structures témoignent d’une distribution d’agrégats et de trous, avec des variations de taille tout autour du cône. La structure de l’anneau est assez mal définie et sur toute la pointe, nous observons une structure poreuse du carbone et du film de cobalt. Cette porosité peut être en partie due au démouillage partiel du film de catalyseur.

L’épaisseur du dépôt de catalyseur sur la pointe peut être un paramètre important. Nous avons testé la rugosité due au dépôt de cobalt sur la pointe en trempant des pointes recouvertes avec des épaisseurs différentes de cobalt. Les deux images, figures 6.17 (a) et (b) présentent deux pointes recouvertes d’une couche de cobalt (7 nm pour celle de gauche et 1 nm pour celle de droite) trempées dans une solution de nanoparticules. Ces images montrent l’influence de la structure du film de cobalt initial sur la mouillabilité de la pointe. La figure 6.17 (b) montre un anneau homogène bien défini sur la pointe, qui ne présente aucun trou pouvant provenir d’un démouillage du film de cobalt, alors que dans le cas (a) où la couche de cobalt est plus épaisse, les nanoparticules sont plus disséminées sur la pointe. La rugosité de la pointe a donc un effet important sur le mouillage du liquide et l’organisation des particules. En outre, une épaisseur plus fine de catalyseur rend la croissance des nanotubes par HFCVD plus efficace et plus reproductible.

Les figures 6.22 (b-c-d) dépeignent les caractéristiques du comportement dynamique du ménisque, correspondant à la structure en anneau des nanoparticules sur la pointe présentée sur la figure 6.22 (a).

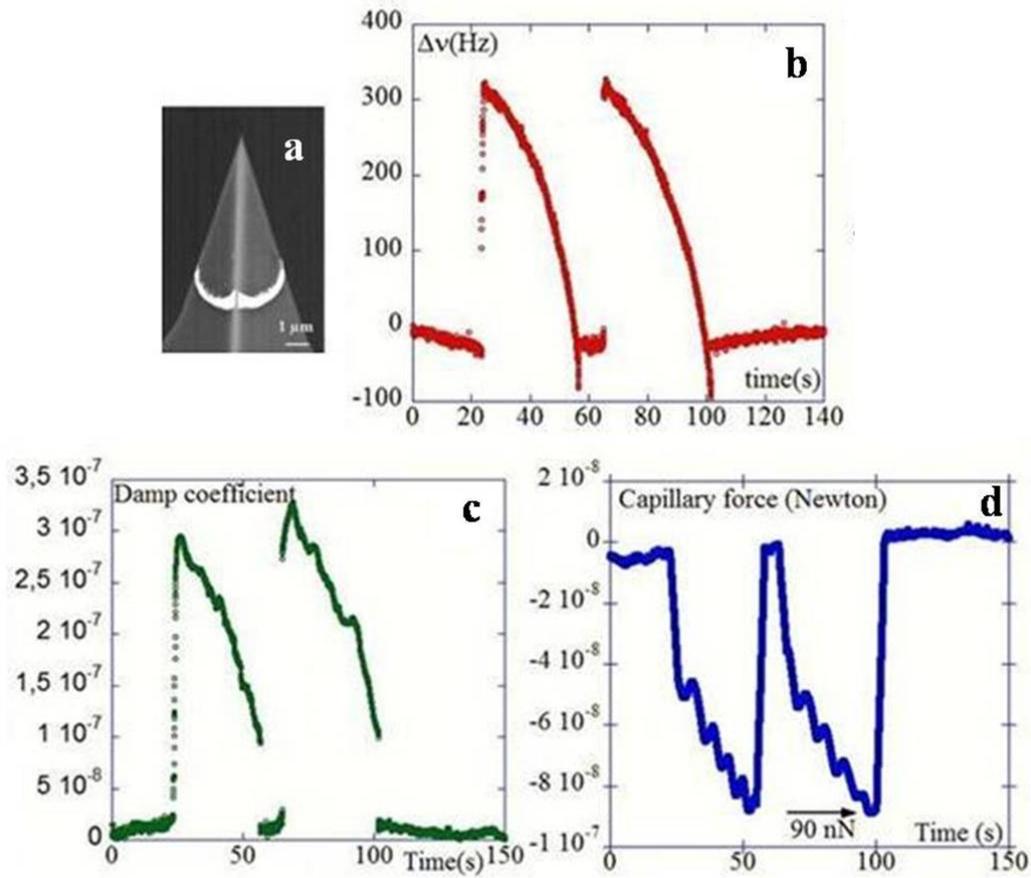


FIG. 6.22 – Courbes expérimentales montrant les variations de la fréquence de résonance (b), de la dissipation (c) et des forces capillaires (d) en fonction du temps obtenues pour deux trempages successifs de la pointe (a) (figure extraite de la figure 6.17 (b)) dans une solution de nanoparticules encapsulées de peptides reconnaissant la silice.

### 6.6.2.2 Dans une solution avec le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone

La figure 6.14 (a) montre un dépôt de nanoparticules après deux trempages dans la même solution. En comparant au trempage dans une solution contenant le peptide reconnaissant la silice (figure 6.14 (b)), la différence notable est le recouvrement homogène de la pointe. Une frontière est néanmoins observée, mais elle n'est pas aussi marquée que dans le cas d'une structure en anneau. Cependant, cette ligne peut servir à déterminer la hauteur de ménisque, 600 nm dans ce cas, ce qui est nettement plus faible que dans le cas des structures en anneau où la hauteur de ménisque atteignait 2  $\mu\text{m}$ .

Par rapport aux structures en anneau décrites précédemment, il y a trois différences notables qui sont :

- les nanoparticules sont distribuées sur toute la surface de la pointe qui a été mouillée;
- la hauteur de ménisque est plus faible;
- il n'y a pas de preuve d'une ligne triple piégée, ce qui conduirait à une frontière marquée.

Une faible hauteur de ménisque et une ligne triple peu piégée conduisent inévitablement à des modifications du comportement dynamique du ménisque, et notamment réduisent le temps de vie du ménisque, amenant donc un temps de trempage plus court. Les figures 6.23 (b-c-d) dépeignent les caractéristiques du comportement dynamique du ménisque, correspondant à la distribution homogène des nanoparticules sur la pointe présentée sur la figure 6.23 (a).

Pour les deux événements présentés sur la figure 6.23 (b), le ménisque se casse avant que l'angle de mouillage  $\theta$  ait atteint la valeur nulle. Dans le cas d'une ligne de contact glissante, la pointe quitte l'interface air-liquide pour une valeur de  $\theta$  finie. Les courbes de dissipation (figure 6.23 (c)) montrent que les variations du coefficient de dissipation sont plus faibles que celles correspondant à une structure en anneau (figure 6.22 (c)). Ce résultat peut aussi être la preuve que la ligne triple est peu piégée, voire même pas piégée du tout. En effet, lorsque la ligne triple est piégée, et pour un flux d'évaporation constant, l'amincissement du ménisque conduit à une vitesse de liquide divergente dans le ménisque, et donc à une forte augmentation de la dissipation visqueuse. Lorsque la ligne triple glisse, cet effet visqueux est nettement moins important.

La force capillaire correspondant au trempage dans la solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone est également plus faible, d'environ 5 fois (figures 6.22 (d) et 6.23 (d)). Cependant, l'angle de mouillage  $\theta$  reste à peu près le même, comme nous pouvons le voir sur la figure 6.24 réalisée à partir des valeurs calculées avec les variations de fréquence (équation 6.1).

Avec les pointes coniques, les forces hydrodynamiques produites par le ménisque conduisent à de plus importantes modifications des propriétés oscillatoires (voir figures 6.22 et 6.23) que celles observées avec les nano-aiguilles usinées par FIB [9]. Par exemple, les temps de trempage sont de quelques dizaines de secondes pour les pointes coniques, ce qui est un ordre de grandeur supérieur aux temps observés avec des nano-aiguilles. Ceci est une conséquence directe de la taille importante du ménisque. Avec des nano-aiguilles qui possèdent un diamètre relativement faible, environ 20 nm, les forces capillaires sont faibles, autour de 1  $nN$ . Une telle force conduit à des déflexions du levier de quelques picomètres, ce qui est difficilement mesurable. Avec des pointes coniques et une hauteur de ménisque de 2  $\mu\text{m}$ , le diamètre est presque deux ordres de grandeur plus élevé, ce qui conduit à des déflexions du levier tout à fait mesurables cette fois-ci. Ici,  $f_{cap} \sim \gamma 2R \sim 7.10^{-2} \cdot 2.10^{-6} \sim 14.10^{-8} N$  (figure 6.23 d). Ces pointes coniques ayant une constante de raideur de l'ordre de  $20 N.m^{-1}$ , nous obtenons :  $\frac{f_{cap}}{k_{levier}} \sim \frac{14.10^{-8}}{20} \sim 7.10^{-9} m \sim 7nm$ .

À la fin de l'évaporation, lorsque le ménisque se rompt, l'angle de mouillage  $\theta$  est proche de zéro. La force capillaire variant selon la formule  $f_{cap} \sim \gamma R \cos \theta$ , elle atteint donc sa valeur maximale à l'extrême fin de l'évaporation. Dans la figure 6.22 (d), cette force capillaire atteint une valeur de 90  $nN$  correspondant à la structure en anneau présenté sur la figure 6.17 (b).

Au début du trempage, l'angle de contact maximal est proche de 1.3 *radians*. Une si haute valeur de l'angle de mouillage peut s'expliquer par le revêtement hydrophobe de la pointe. Ensuite, l'angle diminue jusqu'à la valeur nulle, correspondant à un ménisque totalement étendu,

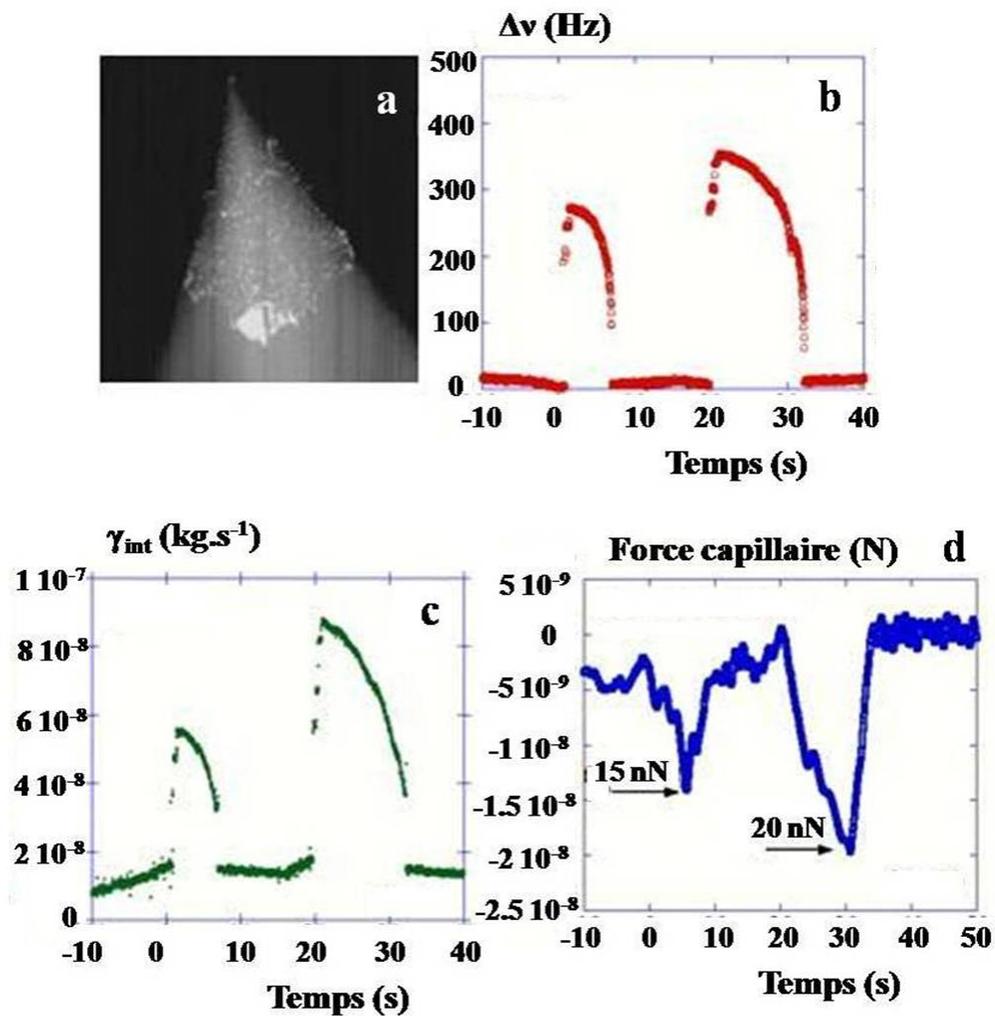


FIG. 6.23 – Courbes expérimentales montrant les variations de la fréquence de résonance (b), de la dissipation (c) et des forces capillaires (d) en fonction du temps obtenues pour deux trempages successifs de la pointe (a) (extraite de la figure 6.14 (a)) dans une solution de nanoparticules encapsulées de peptides reconnaissant les nanotubes de carbone.

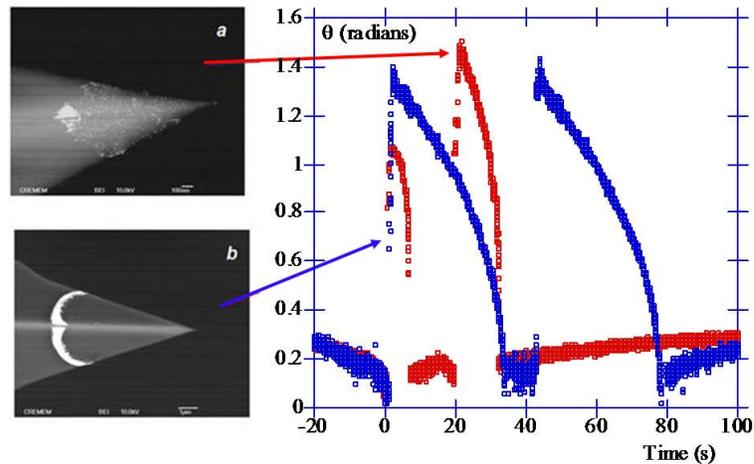


FIG. 6.24 – Variation de l’angle de mouillage  $\theta$  pour les deux expériences de mouillage présentées dans la figure 6.14 (courbe rouge pour la figure a et courbe bleue sur la figure b). Pour une ligne triple peu piégée, le temps de trempage est plus court et il existe une instabilité avec un angle de mouillage diminuant jusqu’à zéro (courbe rouge).

juste avant qu’il ne se rompe. Cette diminution de la valeur de l’angle est due au déplacement imposé du ménisque, lié à l’évaporation de la solution.

Toutes les pointes « carbonées » ne montrent pas le même recouvrement avec la solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone. Ces différences peuvent provenir de la qualité du dépôt sur la pointe. Des processus plus complexes peuvent également se produire, donnant alors un mélange entre un recouvrement homogène et des structures en anneau.

### 6.6.3 Trempage des nanotubes de carbone

Des expériences de trempage de nanotubes de carbone en solution aqueuse ont déjà été réalisées, mais pas toujours avec le résultat attendu. En effet, dans la référence [18], le MWNT n’est pas resté dans sa position initiale et s’est collé le long de la pointe.

Dans nos expériences, les nanotubes de carbone ont résisté au trempage dans l’eau et dans une solution contenant des nanoparticules d’or et des peptides.

Les valeurs de la courbe traçant les variations de la fréquence de résonance pour trois trempages d’un MWNT (figure 6.25 (a)) sont plus faibles et plus bruitées que celles mesurées avec les pointes coniques. Les variations correspondantes du coefficient de dissipation sont présentées sur la figure 6.25 (b). Les valeurs de l’angle de mouillage  $\theta$  sont plus faibles que celles mesurées avec des pointes coniques, environ 0.9 radians, avec quasiment aucune variation jusqu’à ce que le ménisque ne casse comme le laisse supposer la faible variation de fréquence observée (figure 6.25 (a)). Ces valeurs quasi constantes du déplacement de fréquence et le faible temps de trempage témoignent d’un comportement glissant de la ligne triple le long de la paroi du nanotube de carbone. L’absence de piégeage est attendue pour une paroi a priori sans rugosité, ce qui est le cas de celle du nanotube, qui est plate atomiquement. La valeur de  $\theta$  est la moitié de celle observée avec les pointes coniques, ce qui est en partie dû à des effets géométriques de mouillage d’une pointe conique par rapport à un tube.

Le coefficient de dissipation (figure 6.25 (b)) est un ordre de grandeur plus faible que celui observé avec les pointes coniques, typiquement inférieur à  $\gamma_{int} \simeq 7.10^{-9} kg.s^{-1}$ . Ce résultat est en accord avec les précédentes remarques et indique également une contribution plus faible des

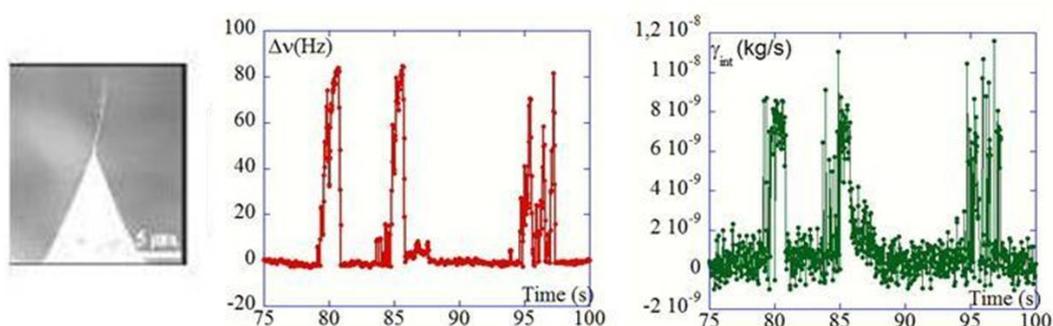


FIG. 6.25 – Courbes expérimentales représentant les variations de fréquence (a) et le coefficient de dissipation (b) obtenues lors du trempage du MWNT présenté sur la figure de gauche (extraite de la figure 6.26 (c)). La force capillaire est trop faible pour produire un signal de dissipation mesurable.

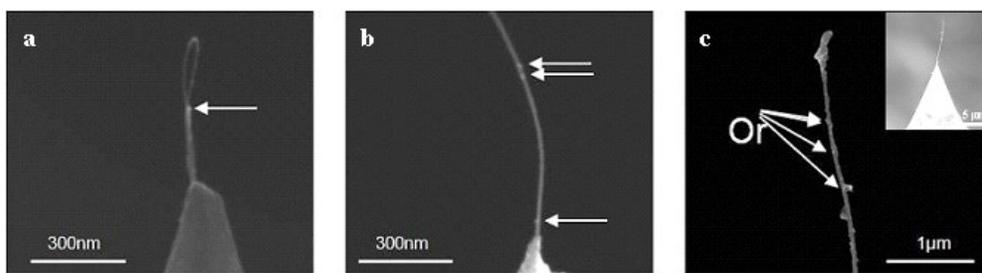


FIG. 6.26 – Nanotubes de carbone trempés dans la solution contenant le peptide les reconnaissant. Les flèches indiquent la présence de nanoparticules d'or. A gauche, une boucle à la base de laquelle il est possible de deviner une nanoparticule. Au centre, un SWCNT qui présente trois nanoparticules sur tout son long. A droite, un MWNT qui montre lui aussi la présence de nanoparticules sur sa surface.

forces hydrodynamiques.

Le diamètre du SWCNT étant plus faible, de 1 à 5 nm, la masse de liquide impliquée dans le ménisque est plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle impliquée dans le ménisque sur une pointe conique. Expérimentalement, pour un diamètre de quelques nanomètres, la hauteur de ménisque est inférieure à 100 nm. Comme le montre la figure 6.26 (c), plusieurs trempages ont permis d'attacher des particules d'or avec le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone. Cette figure, présentant des SWCNT et des MWNT ayant été trempés dans une solution avec le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone, montre la capacité des nanoparticules à se fixer sur les nanotubes de carbone.

#### 6.6.4 Trempage des pointes en silice

Les pointes usinées par FIB sont plus souvent recouvertes d'un dépôt homogène, indiquant un glissement du ménisque le long de l'aiguille. Ces pointes usinées par FIB ressortent souvent avec une excroissance recourbée à leur apex (figure 6.27), dont l'origine nous est encore inconnue. Cette excroissance en forme de « canne de golf » semble assez solide puisqu'elle résiste à des courbes d'approche-retrait en AFM et également à de nouveaux trempages sans se modifier.

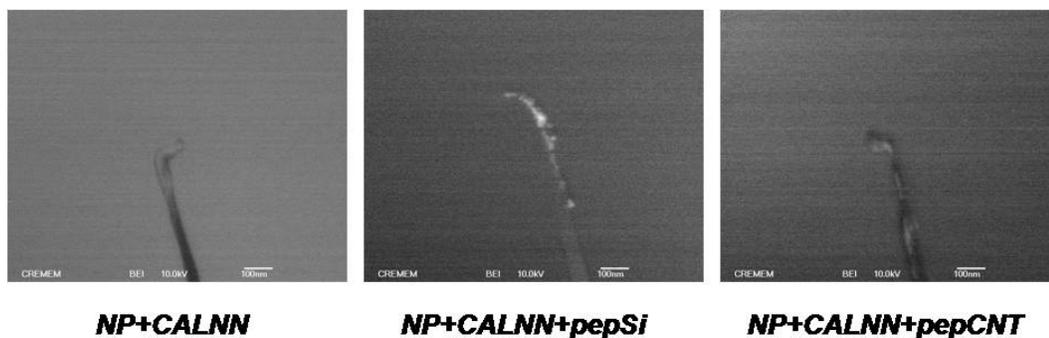


FIG. 6.27 – Images MEB en électrons rétro-diffusés de trois pointes usinées par FIB trempées dans les trois solutions différentes. Ici, le dépôt est plus homogène. Les zones plus brillantes en bout de pointe indiquent que ces trois pointes sont recouvertes d'un matériau de poids moléculaire supérieur à celui de la silice. Des nanoparticules d'or ne sont visibles que dans le cas de la séquence peptidique possédant une reconnaissance spécifique pour la silice.

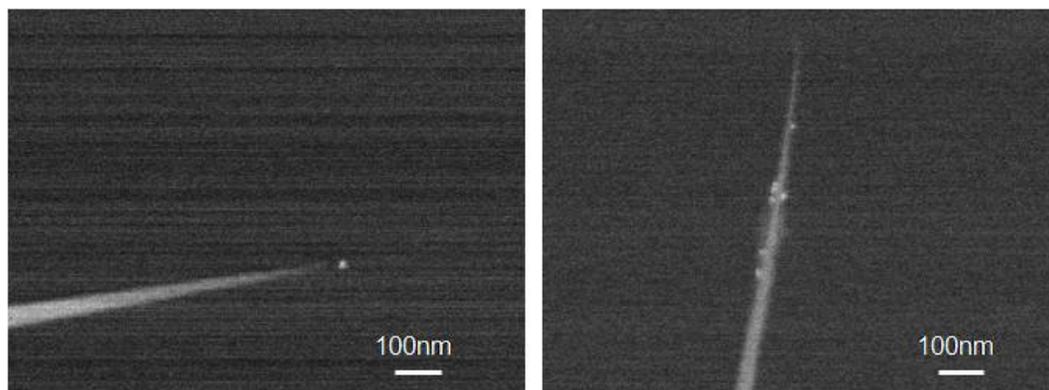


FIG. 6.28 – Pointes usinées par FIB trempées dans la solution avec le peptide reconnaissant la silice. La pointe de gauche présente une particule juste en bout et celle de droite en a plusieurs tout le long de la pointe.

La spécificité du peptide reconnaissant la silice a été testée en trempant des nano-aiguilles en silice dans une solution contenant le peptide reconnaissant ce matériau. La figure 6.28 montre deux résultats d'un tel trempage. Les deux pointes présentent bien des nanoparticules accrochées le long du cylindre, voire même à l'extrémité de ce cylindre.

Il y a donc évidence de reconnaissance spécifique plus marquée dans le cas d'une nano-aiguille en silice trempée dans une solution contenant le peptide reconnaissant la silice.

### 6.6.5 Trempage des pointes en tungstène

Afin de tester la capacité de reconnaissance sélective des séquences peptidiques, nous avons trempé des pointes avec une « languette » de tungstène réalisées au CEA-LETI (voir paragraphe 5.2.3). Les dépôts de tungstène contenant également du carbone, nous disposons ainsi de pointes en silicium dont l'extrémité contient du carbone (figure 6.29), ce qui nous permet de tester la reconnaissance spécifique des peptides reconnaissant la silice et le carbone.

Nous avons à notre disposition deux pointes avec une telle « languette », l'idée étant d'en tremper une dans la solution contenant le peptide reconnaissant la silice et de tremper l'autre

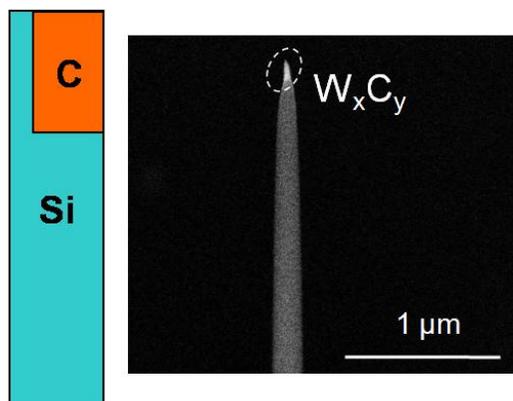


FIG. 6.29 – Image MEB et schéma expliquant la composition d'une pointe en silice possédant à son extrémité un dépôt de tungstène contenant 20 % de carbone. Le fait de tremper une telle pointe dans une solution contenant soit le peptide reconnaissant la silice soit le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone vise à obtenir une information directe concernant la reconnaissance spécifique de ces peptides en comparant les images MEB avant et après trempage et en analysant les endroits où les nanoparticules se sont déposées.

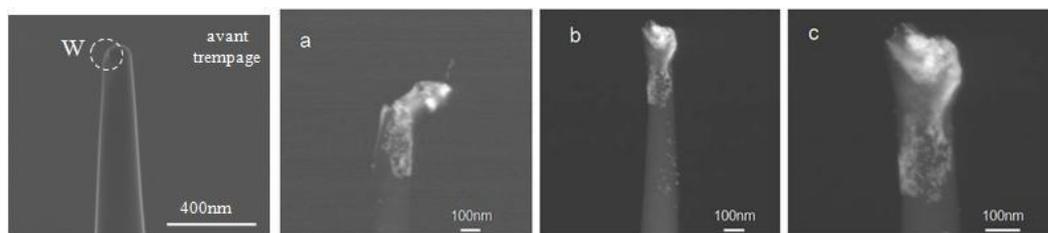


FIG. 6.30 – Pointe avec « languette » de tungstène trempée successivement dans la solution de peptide reconnaissant la silice (a) puis dans la solution de peptide reconnaissant le carbone (b et c). Nous distinguons des zones sur lesquelles les nanoparticules se sont accrochées et d'autres non.

pointe dans la solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone. La confrontation des images MEB des deux pointes après trempage nous aurait permis de comparer la capacité de reconnaissance spécifique des deux peptides. Malheureusement, l'une de ces pointes s'est cassée au cours des différentes manipulations et nous n'avons donc pu réaliser cette expérience qu'avec une seule pointe.

Cette pointe, après avoir été trempée successivement dans la solution contenant le peptide reconnaissant la silice puis dans la solution contenant le peptide reconnaissant le carbone, montre des zones recouvertes de nanoparticules et d'autres totalement nues (figure 6.30). Ceci pourrait donc témoigner d'une bonne reconnaissance des peptides qui viennent se fixer uniquement sur les zones contenant la matière qu'ils reconnaissent. Cependant, l'analyse de tels dépôts demeure difficile en l'état et nécessite de reconduire des expériences sur les différentes solutions avec plusieurs pointes similaires.

Un autre type de pointe utilisée pour tester la capacité de reconnaissance sélective des séquences peptidiques est une pointe en tungstène réalisée elle aussi au CEA-LETI (décrite dans le paragraphe 5.2.2). Ici la pointe en silice a été complètement éliminée afin de permettre la croissance d'une (ou plusieurs) pointes en tungstène sur le levier. Ces pointes en tungstène

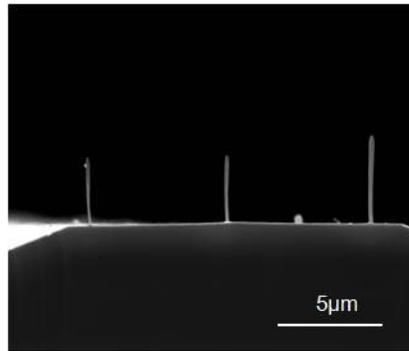


FIG. 6.31 – Images MEB d’un levier sur lequel nous avons fait croître par EBID plusieurs points en tungstène. Les caractéristiques des 3 points sont : 1/  $l=3.07 \mu\text{m}$  ;  $\phi=160 \text{ nm}$ . 2/  $l=2.56 \mu\text{m}$  ;  $\phi=167 \text{ nm}$ . 3/  $l=3.39 \mu\text{m}$  ;  $\phi=220 \text{ nm}$ .

contiennent également entre 20 et 30 % de carbone.

La possibilité de faire varier le diamètre et la longueur de la pointe nous permet d’étudier l’influence de ces grandeurs sur la mouillabilité de la pointe. En outre, le fait de pouvoir faire croître plusieurs surpointes sur un même levier (figure 6.31) nous donne la possibilité de faire des comparaisons sur des conditions de trempage identiques.

La figure 6.32 présente les courbes expérimentales obtenues lors du trempage de la pointe triple donnée sur la figure 6.31 dans une solution contenant le peptide reconnaissant la silice. Ces courbes montrent des paliers bien délimités, que ce soit sur les courbes de déplacement de fréquence ou sur les courbes de dissipation, chaque palier correspondant au trempage d’une nouvelle pointe.

La figure 6.33 nous donne une comparaison entre le trempage de cette pointe triple dans la solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone et dans la solution contenant le peptide reconnaissant la silice. Dans le cas du peptide reconnaissant la silice, chaque aiguille contribue à une dissipation de l’ordre de  $2.2 \cdot 10^{-8} \text{ kg.s}^{-1}$ , une force visqueuse de l’ordre de  $0.4 \text{ nN}$  et une énergie dissipée de l’ordre de  $4 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ . Dans le cas du peptide reconnaissant les nanotubes de carbone, le déplacement en fréquence est deux fois plus faible, ce qui peut correspondre à un ancrage plus faible ou à un angle de contact plus petit. Ici, les paliers en dissipation sont de l’ordre de  $8 \cdot 10^{-9} \text{ kg.s}^{-1}$ , soit trois fois moins que dans le cas du peptide reconnaissant la silice.

L’analyse et la comparaison des trempages dans les deux solutions s’effectue avec les hypothèses suivantes :

- les paliers se déduisent les uns des autres par une règle de sommation élémentaire ;
- la différence sur les déplacements de fréquence entre les deux peptides est due au coefficient d’étalement, donnant un angle de mouillage plus faible dans le cas des solutions contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone. Ceci implique que la ligne triple est bloquée dans les deux solutions ;
- l’angle de mouillage plus faible peut résulter de deux facteurs, les deux conduisant à un coefficient d’étalement plus grand pour la solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone que pour la solution avec le peptide reconnaissant la silice : une tension de surface  $\sigma_{SL}$  plus faible pour le peptide CNT et une tension de surface  $\sigma$  différente, plus faible pour le peptide CNT.

Cette dernière hypothèse n’est pas retenue car le préfacteur pilotant la dissipation n’est pas nécessairement une constante géométrique du problème. La hauteur de ménisque variant en  $\cos \theta$ , elle prend donc des valeurs différentes en fonction des solutions utilisées. Par souci de simplicité, nous considérons donc  $\sigma = \text{constante}$ .

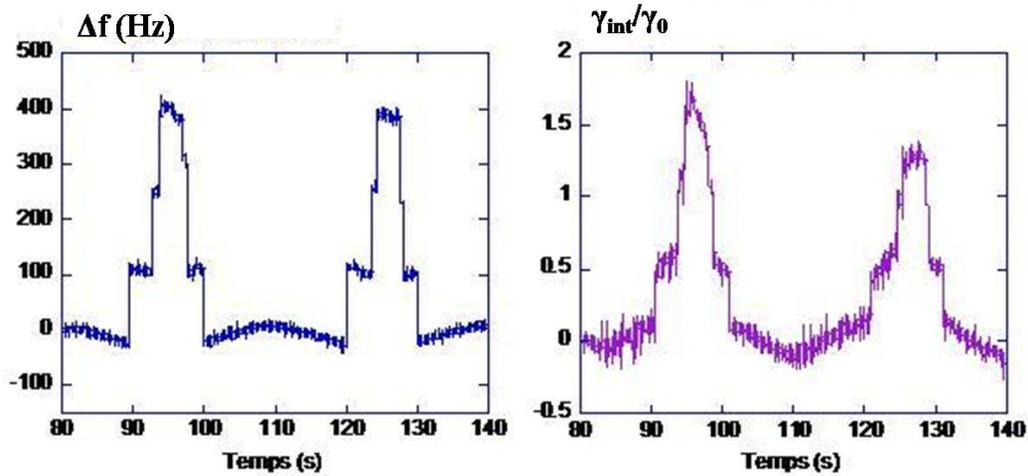


FIG. 6.32 – Courbes expérimentales enregistrées pendant le trempage d’une pointe triple en tungstène (figure 6.31) dans une solution contenant le peptide reconnaissant la silice. Les courbes de déplacement en fréquence et de dissipation présentent des paliers bien marqués, chacun correspondant au trempage d’une nouvelle pointe.

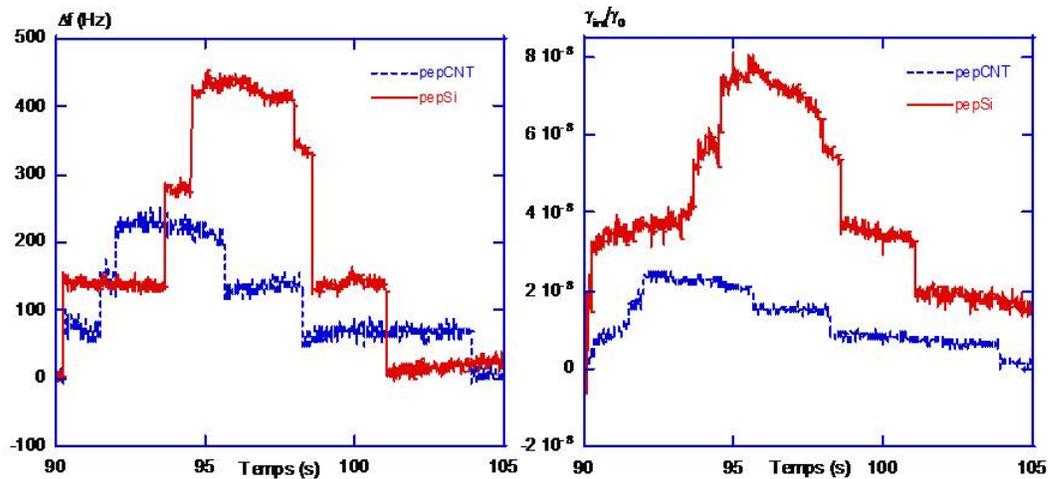


FIG. 6.33 – Courbes expérimentales de déplacement en fréquence et de dissipation enregistrées pendant le trempage d’une pointe triple en tungstène dans une solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone, puis le peptide reconnaissant la silice. Quelle que soit la solution, les courbes de déplacement en fréquence et de dissipation présentent des paliers bien marqués, chacun correspondant au trempage d’une nouvelle pointe. Les valeurs de ces paliers sont cependant plus importantes dans le cas du peptide reconnaissant la silice, que ce soit en déplacement de fréquence ou en dissipation.

L' hypothèse la plus forte est que lors de l'oscillation il n'y a pas de glissement notable, de façon à ce que la mesure de déplacement de fréquence soit pour les deux cas une mesure de l'angle de mouillage. Nous nous retrouvons donc dans la situation où la ligne de contact est piégée.

Nous suivons le calcul développé dans la référence [19] d'un solide oscillant avec un film de liquide d'épaisseur  $d$  situé au-dessus de ce solide. Ce calcul prédit une variation de la dissipation en  $d^3$ , qui correspond à un effet d'amincissement non intuitif.

La pointe génère un champ de vitesse qui décroît exponentiellement avec la distance à la pointe. Cette dépendance est la caractéristique d'une onde évanescence et la longueur  $\delta$  définit l'épaisseur de fluide cisailé. L'onde de cisaillement pénètre dans le fluide sur une profondeur de l'ordre de  $\delta$ . À la distance  $\delta$ , la vitesse a diminué de  $1/e$ ; au-delà de quelques  $\delta$ , nous pouvons considérer le liquide au repos avec une vitesse nulle. Nous considérons dans notre cas que l'épaisseur du film de liquide  $d = \theta h$  est très inférieure à la longueur évanescence  $\delta$ ,  $d \ll \delta$ . Du fait de la faible épaisseur du film, la condition aux limites de l'interface air liquide modifie le profil de vitesse, correspondant à la condition de non glissement sur la pointe. L'énergie dissipée par période s'exprime donc de la façon suivante :

$$\langle E_{dis} \rangle_T \sim \frac{2}{3} \pi \left( \frac{d}{\delta} \right)^2 \rho S h d v \quad (6.4)$$

Avec la pondération  $(d/\delta)^2$ , la condition de continuité de la contrainte à l'interface air liquide conduit à ce que l'énergie dissipée diminue vite. En extrayant la dépendance de l'énergie dissipée en fonction du coefficient de viscosité, via la longueur  $\delta$ , nous aboutissons à la conclusion que l'énergie dissipée induite par la viscosité du fluide varie en  $1/\eta$ .

En sachant que  $v_0 = A\omega$ , nous obtenons une expression simplifiée de l'énergie dissipée :

$$\langle E_{dis} \rangle_T \sim \pi \gamma_{int} \omega A^2 \quad (6.5)$$

En combinant les équations 6.4 et 6.5, le coefficient de dissipation mesuré sera défini par l'expression suivante :

$$\gamma_{int} = \frac{2}{3} \left( \frac{d}{\delta} \right)^2 \rho S d \omega \sim h^3 v \theta^3 \quad (6.6)$$

Nous voyons donc que le coefficient de dissipation  $\gamma_{int}$  est proportionnel à  $\theta^3$ , le rapport  $\frac{\gamma_{int}}{\theta^3}$  doit donc être une constante. C'est ce que nous avons voulu vérifier avec les résultats présentés dans la figure 6.34. Sur les deux graphiques, nous voyons tout d'abord que pour chaque solution, nous pouvons définir un angle de mouillage, qui reste le même pour chaque palier et donc pour chaque pointe. En appliquant l'équation 6.3 aux valeurs expérimentales obtenues pour le trempage de cette pointe triple, cet angle de mouillage  $\theta$  est de l'ordre de 0,7 radians dans la solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone et de l'ordre de 1,1 radians dans la solution contenant le peptide reconnaissant la silice. Respectivement pour les trois pointes, le graphique de droite qui montre la dissipation normée en  $\theta^3$  nous permet bien de vérifier que le rapport  $\frac{\gamma_{int}}{\theta^3}$  est constant. Nous observons en effet pour chaque solution trois nuages de points, correspondant au trempage successif de chacune des pointes. Pour chaque trempage, nous voyons que le barycentre de ces nuages s'aligne, nous donnant donc  $\frac{\gamma_{int}}{\theta^3} = \text{constante}$ .

Les courbes en paliers obtenues lors du trempage de cette pointe triple nous permettent de dire que les trempages des trois pointes sont similaires, et ainsi d'en déduire que le rayon et la longueur ont une influence assez faible sur le trempage. Cependant, nous pouvons remarquer sur les résultats expérimentaux présentés dans les figures 6.34 que l'angle de mouillage change en fonction de la solution dans laquelle la pointe est trempée. Cet angle  $\theta$  est plus faible dans la solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone, ce qui conduit donc à un coefficient d'étalement plus important pour cette même solution. La dissipation dans cette

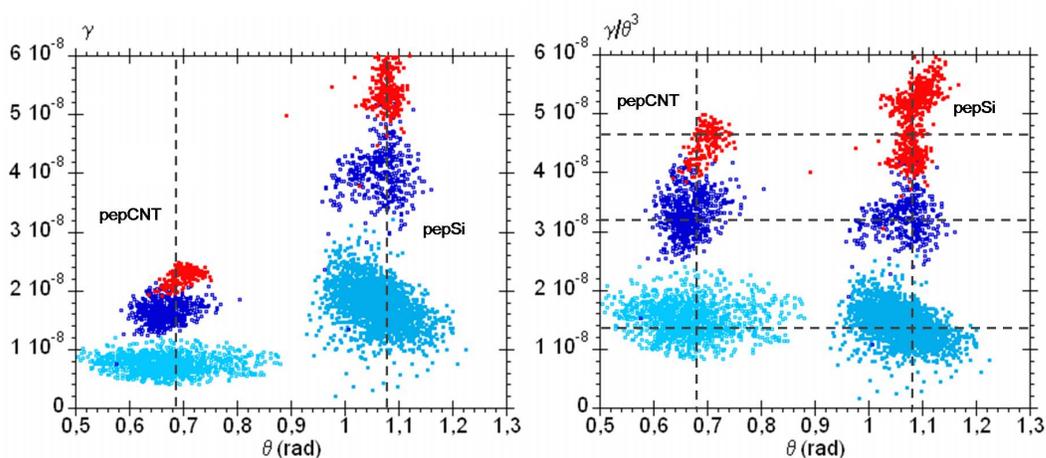


FIG. 6.34 – Résultats expérimentaux obtenus pendant le trempage d’une pointe triple, présentant à gauche la dissipation en fonction de l’angle de mouillage et à droite, la dissipation normée en  $\theta^3$  en fonction de l’angle de mouillage. Les trois couleurs correspondent aux différents paliers observés sur la figure 6.33 et représentant donc chacune des trois points en tungstène.

solution est donc plus faible à cause du meilleur mouillage, conduisant à un amincissement et, via la condition de continuité de la contrainte à l’interface air liquide, donne cette dépendance en cube de l’épaisseur du ménisque ou  $\theta^3$  (figures 6.34).

Malheureusement, la rugosité de ces pointes ainsi que leur composition (le numéro atomique du tungstène étant trop proche de celui de l’or pour pouvoir les distinguer l’un de l’autre) nous empêche de déterminer sur les images réalisées en MEB (figure 6.35) si le dépôt qui recouvre la pointe est uniquement dû à cette rugosité ou aux nanoparticules qui auraient pu être déposées dessus.

## Conclusion

Le développement des nanosondes ainsi que le besoin d’étudier en détail le comportement des liquides à l’échelle micro et nanométrique a permis l’émergence de travaux utilisant la microscopie à force atomique. En effet, la compréhension du comportement de faibles volumes de liquide permettrait de créer des nano-réacteurs liquides pouvant être utilisés dans des applications biologiques. Avec l’amélioration des possibilités offertes par les nanosondes telles que les nanotubes de carbone et les nano-aiguilles en silice, nous sommes capables d’étudier des phénomènes à des échelles spatiales très faibles. Nous avons donc étudié le mouillage d’une nanopointe oscillante dans le but de la fonctionnaliser avec des nanoparticules.

L’étude présentée ici tente de mesurer l’interaction spécifique entre des séquences peptidiques et des matériaux. Le trempage de pointes hydrophobes présente deux types de comportement distincts. La marque du trempage sur la pointe dépend des séquences peptidiques recouvrant les nanoparticules. Dans le cas du peptide reconnaissant la silice, les structures en forme d’anneau se forment au niveau de la ligne triple, correspondant à une interaction faible entre les nanoparticules et la pointe hydrophobe. Dans le cas où la pointe est trempée dans une solution avec le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone, le dépôt de nanoparticules est homogène sur la partie de la pointe ayant été trempée.

Le trempage des nanotubes de carbone a montré des résultats très prometteurs, témoignant bien de la spécificité de l’interaction.

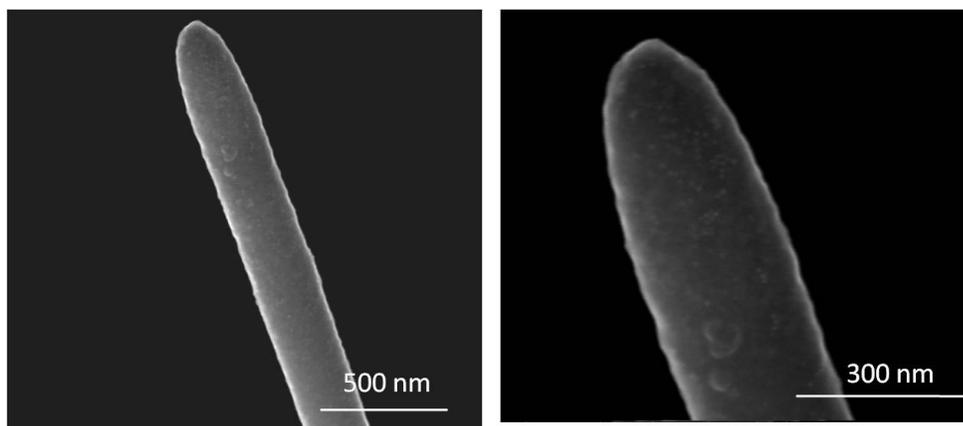


FIG. 6.35 – Images MEB réalisées sur la pointe triple en tungstène après le trempage dans la solution contenant le peptide reconnaissant les nanotubes de carbone puis dans celle contenant le peptide reconnaissant la silice. L'image de droite nous montre la présence de quelques nanoparticules, qui sont plus difficiles à distinguer sur l'image de gauche, à cause de la rugosité de la pointe.

D'autres résultats encourageants ont été obtenus sur les nano-aiguilles en silice, bien que des interrogations subsistent concernant notamment la formation de protubérances à leur extrémité.

# Bibliographie

- [1] Dufrière Y.F., *Biophysical Journal*, **78** 3286-3291 (2000)
- [2] Wang Z., Lévy R., Fernig D.G., Brust M., *Bioconjugate Chem.* **16**, 497-500 (2005)
- [3] Sarikaya M., Tamerler C., Jen A.K.Y., Schulten K., Baneyx F., *Nature materials*, **2** 577 (2003)
- [4] Lévy R., Nguyen T.K.T., Doty R.C., Hussain I., Nichols R.J., Schiffrin D.J., Bust M., Fernig D.G., *Journal of American Chemical Society* **126**, 10076-10084 (2004)
- [5] Naik R.R., Brott L.L., Clarson S.J., Stone M.O., *Journal of Science and Nanotechnology* **2**, 95-100 (2002)
- [6] Wang S., Humphreys E.S., Chung S.Y., Delduco D.F., Lustig S.R., Wang H., Parker K.N., Rizzo N.W., Subramoney S., Chiang Y.M., Jagota A., *Nature Materials*, **2** 196 (2003)
- [7] Brochard F., *J. Chem. Phys.*, **84** 4664-4672 (1986)
- [8] Quéré D., Di Meglio J.M., Brochard-Wyart F., *Rev. Phys. Appl.*, **1023** (1998)
- [9] Jai C., Aimé J.P., Mariolle D., Boisgard R., Bertin F., *Nanoletters*, **6** 2554-2560 (2006)
- [10] Sader J.E., *J. Appl. Phys.*, **84** 64 (1998)
- [11] Maali A., Hurth C., Boisgard R., Jai C., Cohen-Bouhacina T., Aimé J.P., *J. Appl. Phys.*, **97** 074907 (2005)
- [12] Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., *Nature*, **389** 827-829 (1997)
- [13] Hisatake K., Tanaka S., Aizama Y., *J. Appl. Phys.*, **73** 7395-7401 (1993)
- [14] Peiss C.N., *J. Appl. Phys.*, **65** 5235-5237 (1989)
- [15] Panchapakesan B., Lu S., Sivakumar K., Teker K., Cesarone G., Wickstrom E., *NanoBiotechnology* **1** 133 (2005)
- [16] Kulp J.L., Shiba K., Evans J.S., *Langmuir*, **21** (25) 11907-11914 (2005)
- [17] Bernard C., Aimé J.P., Marsaudon S., Lévy R., Bonnot A.M., Nguyen C., Mariolle D., Bertin F., Chabli A., *Nanoscale Res. Lett.*, **2** 309-318 (2007)
- [18] Stevens R.M., Nguyen C.V., Meyyappan M., *IEEE Transactions on Nanobioscience*, **3** 56-60 (2004)
- [19] Landau L., Lifchitz E., *Mécanique des Fluides*, éd. Mir, Moscou (1971)

# Chapitre 7

## Conclusion

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes pour la microscopie de champ proche, l'une des difficultés de ce travail étant l'attache des nanotubes à l'apex d'une pointe AFM. L'évolution des pointes utilisées au cours de ces trois ans est déjà un résultat très encourageant.

La croissance de nanotubes de carbone monoparois à l'apex d'une pointe AFM située à l'extrémité d'un micro levier, réalisée en collaboration avec l'Institut Néel et l'ITEMN, a en effet beaucoup progressé. L'épaisseur de la couche de catalyseur a pu être fortement diminuée, ce qui permet d'obtenir moins de tubes parasites sur le levier, et le rend donc plus réfléchissant. Le rendement de croissance à l'apex d'une pointe dans la direction souhaitée est maintenant de l'ordre de 40 à 70 %, ce qui est un réel progrès par rapport aux premiers essais. La longueur des tubes est elle aussi beaucoup mieux contrôlée, la plupart des nanotubes mesurant désormais entre 100 nm et 1  $\mu\text{m}$  avec une longueur moyenne autour de 300 nm.

En outre, la fixation des nanotubes de carbone multiparois par soudure à l'extrémité de la pointe AFM a elle aussi été optimisée et permet à l'heure actuelle d'obtenir des tubes bien orientés et attachés très solidement sur la pointe.

Du point de vue de l'exploitation en AFM, l'ensemble de ces améliorations permet d'exploiter la totalité des leviers et pointes traités par HFCVD. Notamment, le comportement harmonique des oscillateurs n'est plus dégradé et le pouvoir de réflexion des leviers est préservé, ce qui nous permet d'accéder plus facilement à leurs propriétés mécaniques.

Les mesures de déplacement de fréquence nous font accéder au gradient de force généré par la réponse mécanique du nanotube, et donc à sa raideur en flexion, tandis que les mesures de coefficient d'amortissement de l'oscillateur, via les mesures d'énergie dissipée, nous apportent des informations concernant l'adhésion du nanotube sur la surface. L'énergie dissipée résulte en effet d'une instabilité mécanique du nanotube en interaction avec la surface, pilotée par le contact du nanotube avec cette dernière.

Les mesures, effectuées sur plusieurs nanotubes monoparois et multiparois, sur différentes surfaces, ont montré les résultats suivants :

- dans le cas des nanotubes monoparois, la réponse mécanique est presque uniquement pilotée par l'adhésion du tube sur la surface ;
- dans le cas des nanotubes multiparois, il existe différents comportements. Suivant le diamètre du nanotube, les MWNT montrent soit un comportement mixte pour lequel l'adhésion et la réponse élastique du nanotube jouent un rôle similaire, soit une réponse mécanique dominée par la réponse élastique du nanotube.

Ainsi, l'étude du comportement mécanique des nanotubes de carbone nous a permis de mieux comprendre et mieux maîtriser les différents paramètres essentiels, à savoir la fixation du nanotube sur la pointe, son orientation et le type de contact sur la surface (glissement libre, adhésion ou ancrage).

Nous avons également étudié le comportement mécanique d'autres pointes possédant elles aussi un fort rapport d'aspect, telles que les nano-aiguilles en silice ou les surpointes en tungstène. Cette étude nous a permis de démontrer que la réponse élastique de ces pointes était similaire à celle des nanotubes de carbone, avec toutefois une raideur plus importante pour les nano-aiguilles, du fait de leur géométrie plus effilée. La différence entre ces deux types de pointes réside dans la présence de pertes visqueuses intrinsèques aux nano-aiguilles, probablement dues à l'amorphisation de la silice induite par le faisceau d'ions du FIB pendant l'usinage de la pointe.

Un autre aspect de ce travail de thèse était de parvenir à contrôler avec succès le mouillage d'un nanotube de carbone avec un AFM oscillant pour sa fonctionnalisation par une nanoparticule peptidique. Le trempage de pointes coniques hydrophobes montre deux types de comportement distincts, la structure créée sur la pointe dépendant des séquences peptidiques entourant les nanoparticules d'or. Nous observons ainsi une structure en anneau dans le cas d'une interaction faible entre la pointe hydrophobe et les nanoparticules recouvertes de peptides reconnaissant la silice, et un dépôt homogène sur la partie mouillée de la pointe lorsque celle-ci a été trempée dans une solution contenant le peptide interagissant avec le carbone. La structure du dépôt reflète donc la force de l'interaction entre les nanoparticules et la surface.

Le mouillage d'autres pointes modifiées (nanotubes de carbone, nano-aiguilles en silice, surpointes en tungstène) est également contrôlé et forme des micro ou nanoménisques, dépendant de l'interaction entre la séquence peptidique et la pointe utilisée.

Les perspectives de ce travail sont tout d'abord le perfectionnement de la technique de « microsoudure » des nanotubes multiparois sur des pointes AFM et une compréhension plus complète du comportement mécanique de certains nanotubes particuliers. Il est en effet envisagé de développer un modèle analytique permettant de rendre compte des différentes situations de contact entre le nanotube et la surface, et notamment les cas où le nanotube se colle sur la surface, puis se met à glisser sur celle-ci, cas que l'on dénomme « stick-slip ». En outre, du fait de la faible réponse mécanique des nanotubes de carbone, il est également possible d'envisager de réaliser des expériences avec des leviers ayant des raideurs plus faibles, donc plus souples, afin d'augmenter la sensibilité des mesures.

Une autre perspective est de parvenir à maîtriser le mouillage de différentes pointes dans le but de les fonctionnaliser et de pouvoir les utiliser en biologie. Suite aux résultats très encourageants déjà obtenus, le principal objectif est de contrôler l'attachement des nanoparticules sur les nanotubes de carbone dans le but d'en faire des nano-injecteurs de substances, ou nano- seringues, directement dans les cellules biologiques.

# ANNEXES



## Annexe A

# La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface d'un échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, un grand nombre de constructeurs proposent désormais des microscopes à balayage équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1 et 20 nm.

### A.1 Historique

La conception du microscope électronique à balayage date de 1929 et la première réalisation de 1938. Il a fallu attendre le début des années 1960 pour voir apparaître la première commercialisation mais depuis, la technique s'est considérablement développée et le MEB est maintenant considéré comme un outil standard d'imagerie. Le tableau A.1 [1] trace un rappel historique des événements qui ont conduit à ce développement.

### A.2 Principe général

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon sur laquelle se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. Il est ainsi possible de comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

La figure A.1 montre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie, qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires amplifiant le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source réduite par des lentilles électroniques agissant vis-à-vis du faisceau d'électrons comme des lentilles conventionnelles. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du

Année	Événement	Inventeur
1897	Découverte de l'électron	J.J. Thompson
1924	Théorie des ondes et particules	L. de Broglie
1926	Lentille électromagnétique	H. Busch
1927	Démonstration de la diffraction de l'électron	C.J. Davisson et L.H. Germer
1929	Description théorique du MEB	H. Stintzing
1932	Construction du premier microscope électronique à transmission (TEM)	M Knoll et E. Ruska
1935	Démonstration de la théorie du MEB	M. Knoll
1938	Construction du premier MEB	M. von Ardenne
1939	Première commercialisation d'un TEM	B. von Borries et E. Ruska
1942	Production de lentilles électrostatiques pour le MEB	V.K. Zworykin, J. Hillier et R.L. Synder
1956	Production de lentilles électromagnétiques pour le MEB	K.C.A. Smith
1956	Microanalyse par rayons X avec une sonde à balayage	V. E. Cosslett and P. Duncomb
1960	Amélioration du détecteur d'électrons secondaires	T. E. Everhart and R. F. M. Thornley
Début des années 1960	Première commercialisation du MEB	Cambridge Instrument Co., Ltd.
1971	Construction d'un MEB avec une source à émission de champ	A. V. Crewe and J. Wall

TAB. A.1 – Principales étapes du développement du MEB

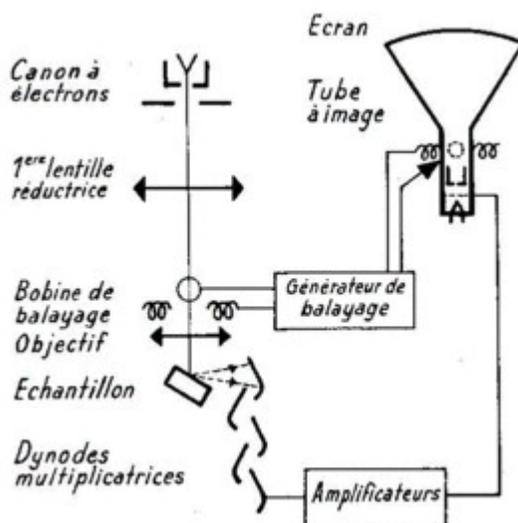


FIG. A.1 – Schéma de principe « historique » de la microscopie à balayage. A partir des années 80, le tube cathodique synchronisé avec le MEB a progressivement disparu pour céder la place à une acquisition numérique d'image

faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques, et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

Dans les MEB modernes, la cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années soixante, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistré sur un film photographique.

### A.3 Interactions électrons-matière

En microscopie optique classique, la lumière visible réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'oeil humain. En microscopie électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements (figure B.1) : électrons secondaires, électrons rétro-diffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

Seuls les procédés d'imagerie MEB employés lors de ce travail seront décrits ici.

#### A.3.1 Électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. Cet électron

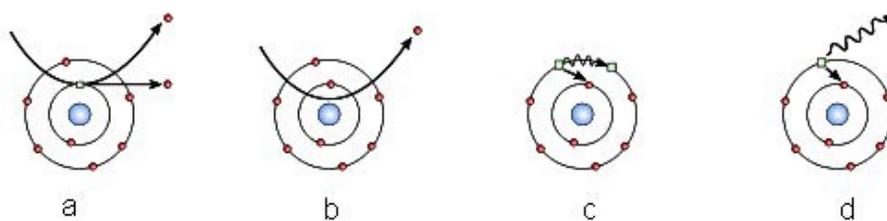


FIG. A.2 – Schéma présentant les différentes interactions électrons-matière. a/ Électrons secondaires; b/ Électrons rétro-diffusés; c/ Électrons Auger; d/ Rayons X.

éjecté est appelé électron secondaire. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. Un grand nombre de ces électrons peut ainsi être facilement collecté afin d'obtenir des images de haute qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 angströms pour un faisceau de 30 angströms de diamètre.

Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons émis puis collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'informations sur le contraste de phase.

### A.3.2 Électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés (back-scattered electrons en anglais) sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Réagissant de façon quasi élastique avec ces derniers, les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.

Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 keV, beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétro-diffusés, qui correspond au pouvoir de séparation et donc à la capacité à distinguer deux objets proches, sera donc relativement faible (entre 5 et 10 nm).

De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétro-diffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode pourra permettre de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

## A.4 Instrumentation

Un microscope électronique à balayage (figure A.3) est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de déceler et d'analyser les rayonnements émis par

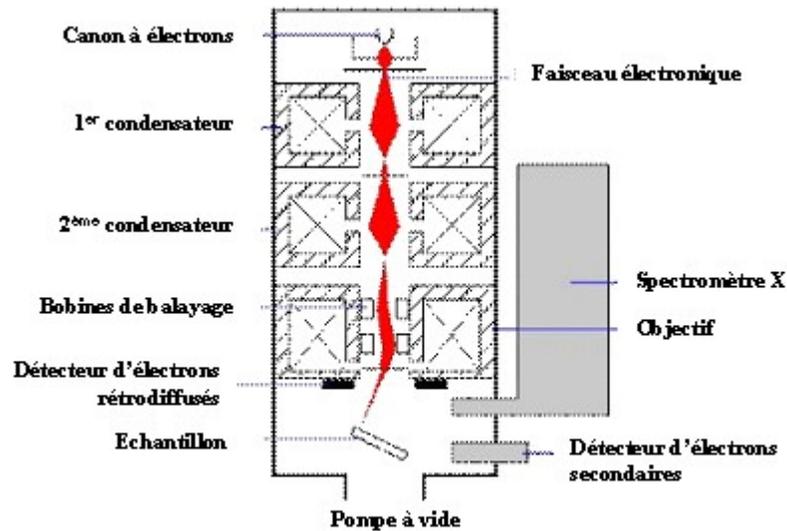


FIG. A.3 – Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie

l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

#### A.4.1 Le canon à électrons

Le canon à électrons est un des composants essentiels d'un microscope électronique à balayage. C'est en effet la source du faisceau d'électrons qui viendra balayer la surface de l'échantillon. La qualité des images et la précision analytique que l'on peut obtenir avec un MEB requièrent que le spot électronique sur l'échantillon soit à la fois fin, intense, stable et sans aberration (chromatique, astigmatisme, etc.). Une forte intensité dans un spot le plus petit possible nécessite une source « brillante ». L'intensité ne sera stable que si l'émission de la source l'est également.

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Le principe du canon à électrons (figure A.4) est d'extraire ces électrons d'un matériau conducteur (qui en est une réserve quasiment inépuisable) vers le vide où ils sont accélérés par un champ électrique. Cette extraction se réalise au niveau du cylindre « Wehnelt » qui a aussi pour fonction, grâce au dessin de ses lignes de champ, de focaliser les électrons en un point appelé « cross over », qui sera alors l'équivalent d'une source lumineuse ponctuelle. Le faisceau d'électrons ainsi obtenu est traité par la colonne électronique qui en fait une sonde fine balayée sur l'échantillon.

Il existe 2 familles de canon à électrons selon le principe utilisé pour extraire les électrons :

- l'émission thermoïonique, avec les filaments de tungstène et pointes  $LaB_6$  ;
- l'émission par effet de champ.

Il existe également un principe intermédiaire : la source Schottky à émission de champ, de plus en plus employée.

Suivant ces distinctions et le mode de fonctionnement, les canons à électrons ont des propriétés et des caractéristiques différentes. Il existe des grandeurs physiques pour les caractériser. La principale est la brillance mais la durée de vie est également très importante, ainsi que la stabilité. Le courant maximum disponible peut également être pris en considération, ainsi que la dispersion énergétique.

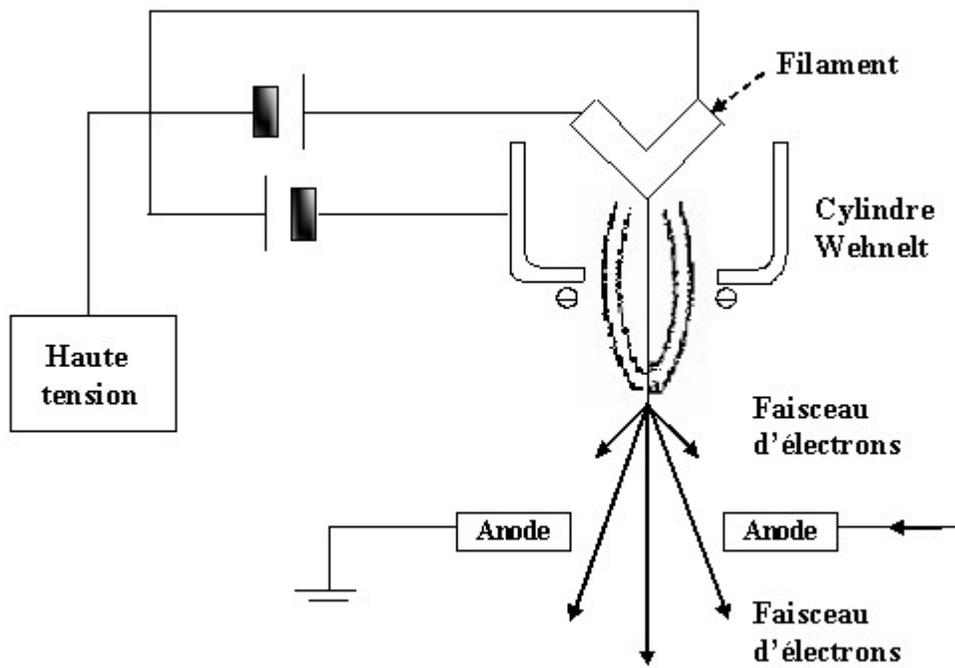


FIG. A.4 – Schéma d'un canon à électrons

### A.4.2 Brillance

La brillance  $B$  d'une source peut être définie par la formule suivante :

$$B = \frac{\text{courant émis}}{(\text{surface de la source}) \times (\text{angle solide})}$$

Pour une source d'électrons dont les caractéristiques sont :

- le diamètre de la source virtuelle  $d$  ;
- le courant émis  $I_e$  ;
- le demi-angle d'ouverture  $\alpha$  ;

l'expression de la brillance devient :

$$B = \frac{I_e}{\left(\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2\right) (\pi \alpha^2)}$$

Dans les systèmes optiques, la brillance, qui se mesure en  $A.m^{-2}.sr^{-1}$  (ampères par unité de surface et par angle solide), a la propriété de se conserver lorsque l'énergie d'accélération est constante. Si l'énergie varie, la brillance lui est proportionnelle. Pour obtenir un signal de détection abondant lorsque le spot sur l'échantillon est très petit, il faut que la brillance de la source soit la plus élevée possible.

### A.4.3 La colonne électronique

La fonction de la colonne électronique est de produire à la surface de l'échantillon une image de la source virtuelle suffisamment réduite pour que le spot obtenu soit assez fin pour analyser l'échantillon avec la résolution requise, dans la gamme de 0.5 à 20 nm. La colonne doit également contenir des moyens pour balayer le faisceau.

Comme les sources des canons à émission thermoïonique ont un diamètre typique de 20  $\mu\text{m}$ , la réduction de la colonne électronique doit être d'au moins 20000, produite par 3 étages comportant chacun une lentille magnétique.

La colonne électronique doit également comporter un diaphragme de limitation d'ouverture, car les lentilles magnétiques ne doivent être utilisées que dans leur partie centrale pour avoir des aberrations plus petites que la résolution recherchée. L'astigmatisme résultant, par exemple de défaut de sphéricité des lentilles, peut être compensé par un stigmatiseur, mais l'aberration sphérique et l'aberration chromatique ne peuvent être corrigées.

Le balayage du spot sur l'échantillon résulte de champs magnétiques selon les deux directions transverses, X et Y, produits par des bobines de déflexion parcourues par des courants électriques. Ces bobines de déflexion sont situées juste avant la dernière lentille.

### A.4.4 L'optique de focalisation

La trajectoire d'un électron en mouvement est déviée lorsqu'il traverse un champ électrique ( $F = -eE$ ) ou magnétique ( $F = m \frac{dv}{dt} = -ev \wedge B$ ). Dans le microscope électronique, des bobines magnétiques sont habituellement utilisées car elles introduisent moins d'aberrations. Elles sont constituées d'un enroulement enfermé dans une armature en acier canalisant le flux et comportant une ouverture. La forme des lignes de champ magnétique est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge par rapport à l'axe du système. Ce dernier se comporte alors comme une lentille convergente : on parle donc de lentilles magnétiques, dont il est possible de faire varier aisément la distance focale en modifiant le courant passant dans la bobine. La longueur focale varie avec la vitesse (et donc avec l'énergie) des électrons. Un diaphragme placé à proximité du point de focalisation permet d'éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur nominale ou ceux qui divergent trop par rapport à l'axe du système.

La première lentille (figure A.1) est appelée « condenseur » car son réglage permet de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence.

#### A.4.5 Le balayage

Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviations en  $x$ ) et un courant en escalier (déviations en  $y$ ) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes  $xx'$  qui se décalent parallèlement à elles-mêmes selon la direction  $y$ .

Un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce balayage. Un courant provenant de la même source est appliqué aux bobines de déflexion de la colonne et de l'oscilloscope. Nous obtenons donc une relation biunivoque entre un point de l'échantillon et un point de l'écran. Le grossissement obtenu est le rapport des dimensions balayées sur l'échantillon et sur l'écran ; il peut atteindre 1 000 000 sur les instruments récents. Il se contrôle facilement à l'aide d'une boîte de résistances, lesquelles permettent de modifier la tension appliquée aux bornes des bobines de la colonne.

#### A.4.6 La mise au point

Une bobine finale permet de contrôler la conicité du faisceau d'électrons afin de le focaliser exactement sur la surface de l'échantillon. En effet, la résolution maximale est directement liée au diamètre du faisceau à la surface. De petites bobines supplémentaires permettent de corriger les aberrations, en particulier l'astigmatisme.

#### A.4.7 Parties annexes

La colonne du microscope est maintenue sous vide pour éviter l'oxydation de la source ainsi que pour éviter le ralentissement et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air. Les instruments courants utilisent une pompe à diffusion d'huile couplée à une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre un vide de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  torrs. Les instruments de haute gamme comportent généralement plusieurs pompes supplémentaires, des pompes ioniques, au niveau du canon à électrons afin de prolonger la durée de vie de la pointe. L'introduction de l'échantillon se fait à travers un sas pour éviter de casser le vide dans la colonne.

Notons l'apparition assez récente d'instruments dits « environnementaux » dans lesquels l'échantillon reste à la pression atmosphérique, ce qui évite sa déshydratation. Ces appareils sont donc très utilisés pour l'étude d'échantillons biologiques. Dans ce cas, la colonne est munie d'un pompage différentiel, permettant de maintenir un gradient de pression entre le canon à électrons et l'échantillon.

Le système comporte également une source haute tension continue, constituée d'un transformateur et d'un redresseur noyés dans une cuve étanche remplie d'huile afin d'éviter les phénomènes de claquage. Enfin, l'échantillon est placé sur une platine micrométrique (éventuellement motorisée) permettant des déplacements dans les trois directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ , une rotation autour de sa normale et un basculement autour d'une direction perpendiculaire à l'axe optique. Cette platine est dite « eucentrique » car elle est conçue pour que les rotations n'affectent pas le point d'impact du faisceau.

### A.5 Formation des images

Les principales interactions entre les électrons et la matière sont résumées sur le tableau A.2. Il existe différents types d'électrons :

- les électrons rétro-diffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents ;

Type de collision	Effets	Applications
Élastique	Électrons rétro-diffusés («backscattered electrons»)	Contraste atomique - Effets de diffraction
Inélastique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- « Bremsstrahlung » ou rayonnement de freinage entraînant l'émission de rayons X caractéristiques</li> <li>- Électrons Auger</li> <li>- Effets radiatifs</li> <li>- Émission d'électrons secondaires</li> <li>- Génération de paires électron-trou</li> <li>- Électrons transmis</li> <li>- Électrons absorbés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Microanalyse X</li> <li>- Analyse de surface</li> <li>- Cathodoluminescence</li> <li>- Topographie</li> <li>- Contraste de potentiel; courant induit (EBIC)</li> <li>- État cristallin; Composition</li> <li>- Topographie; Composition</li> </ul>

TAB. A.2 – Classification des différents événements intervenant dans le MEB

- les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétro-diffusés, d'énergie beaucoup plus faible;
- les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultra vide;
- les photons visibles, spécifiques de certains matériaux ou impuretés;
- les photons X, donnant accès à l'analyse.

Il existe donc deux types d'interaction, les interactions élastiques et les interactions inélastiques.

Dans la première catégorie figurent les interactions avec le noyau. Ce dernier n'effectue pas de mouvement de recul, les électrons sont donc rétro-diffusés avec un angle de déviation très important et peu de perte d'énergie. Les interactions élastiques comprennent également les interactions avec le nuage électronique; dans ce cas, les électrons sont rétro-diffusés avec une faible déviation et une faible perte d'énergie.

Dans les interactions inélastiques se trouve le freinage des électrons appelé « bremsstrahlung » qui correspond à un fond continu de rayons X. On trouve également l'éjection d'électrons de conduction (ceux qui sont peu liés) : ce sont les électrons secondaires. Il existe aussi l'éjection d'électrons internes qui correspondent à des électrons secondaires qui sont ensuite désexcités, produisant ainsi des photons X et des électrons Auger.

Il faut noter que l'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface. Ces charges sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur; par contre dans le cas d'un isolant, leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective. Il faut alors déposer une couche mince de métallisation à la surface telle que de l'or, du carbone, de l'or-palladium. . .

### A.5.1 Images en électrons secondaires (SEI)

Les électrons secondaires (dont l'énergie est de quelques dizaines d'eV) émis en chaque point sous l'impact du faisceau (d'un diamètre de l'ordre de quelques nm) sont collectés grâce à un champ électrique positif de l'ordre de 500 V sur un scintillateur. Les photons produits sont transmis à l'aide d'une fibre optique jusqu'à la couche sensible d'un photomultiplicateur situé à l'extérieur du système. Le signal, ainsi amplifié, module la brillance de l'oscilloscope cathodique.

Le rendement d'émission des électrons secondaires (produits sur une profondeur inférieure à 5 nm) dépend du numéro atomique des atomes constitutifs de l'échantillon, mais surtout de

l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée. En effet, si  $R_0$  est la profondeur maximale d'échappement des électrons secondaires à incidence normale et si la surface est tiltée d'un angle  $\theta$ , alors la longueur de parcours efficace des électrons primaires dans l'échantillon augmente et devient  $R = \frac{R_0}{\cos\theta}$ . Comme la vitesse de production des électrons secondaires est constante le long du trajet, une surface inclinée apparaîtra plus claire sur l'image. Le signal  $S$  sera relié à  $S_0$  à incidence normale par  $S = \frac{S_0}{\cos\theta}$ , et en dérivant

$$\frac{dS}{d\theta} = \frac{S_0}{\cos^2\theta} \sin\theta \frac{dS}{S} = \frac{\frac{S_0}{\cos^2\theta} \sin\theta d\theta \cos\theta}{S_0} = \tan\theta d\theta$$

La plus faible différence d'inclinaison détectable à l'oeil, qui correspond à une variation de contraste de 5 %, est alors de l'ordre de  $d\theta=1^\circ$  pour  $\theta\sim 60^\circ$ . L'image obtenue sera donc représentative de la topographie de l'échantillon. Les résolutions obtenues peuvent atteindre quelques nm.

## A.5.2 Images en électrons rétro-diffusés (BEI)

### A.5.2.1 Suppression de la polarisation

Ce que l'on observe en SEI est en fait une série de changements de pentes au niveau de l'échantillon, et il est parfois difficile de définir sans ambiguïté si un motif est en relief ou en creux. Cependant, l'échantillon émet également des électrons rétro-diffusés, dont l'énergie est de l'ordre de grandeur de celle des électrons incidents : ils se déplacent donc en ligne droite. Si la polarisation du collecteur est supprimée, ils sont pratiquement les seuls à atteindre le détecteur : le relief de l'échantillon est alors nettement visualisable. Nous observons en fait l'équivalent d'une image en éclairage rasant, le détecteur se trouvant en général approximativement dans le plan de l'échantillon.

### A.5.2.2 Utilisation d'un détecteur spécifique

Les électrons rétro-diffusés étant énergétiques, ils peuvent être détectés à partir de la formation de paires électrons-trous dans un cristal semi-conducteur. L'intérêt de ces détecteurs à semi-conducteurs vient essentiellement de la possibilité de les associer par paires et par traitement du signal d'amplifier ou au contraire de supprimer le contraste topographique.

Le rendement d'émission des électrons rétro-diffusés est proportionnel à  $\sqrt{Z}$ ,  $Z$  étant le numéro atomique, et relativement peu sensible à l'inclinaison de la surface de l'échantillon, du moins pour des angles pas trop importants. Il est ainsi possible d'obtenir des images en contraste de composition, en particulier avec des échantillons polis.

## A.6 Spécificités du MEB

Durant mon travail de thèse, j'ai eu l'occasion de réaliser des images avec deux microscopes différents, un 6700 F de chez JEOL au CREMEM (Université de Bordeaux I) et un Strata 400® de chez FEI au CEA-LETI à Grenoble. Le 6700 F est un MEB utilisant un canon à effet de champ et une cathode froide. Le Strata 400® est en fait un FIB « Dual Beam » (voir paragraphe B.1). C'est un appareil constitué de deux colonnes, l'une ionique et l'autre électronique, ce qui permet de visualiser l'échantillon usiné par le faisceau d'ions. Pour les deux appareils, la tension d'accélération peut varier de 0.2 kV à 30 kV et la résolution optimale obtenue est de l'ordre du nanomètre.

Le MEB est donc simple à utiliser et nécessite peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon. Ce dernier doit cependant être conducteur électrique ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or ou de graphite afin d'éviter l'accumulation de charges. Le MEB

dispose d'une grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme des grossissements où une telle comparaison peut bien entendu être faite). Le MEB est désormais un matériel assez courant malgré son coût relativement élevé. Il s'avère très efficace pour la détection de défauts tels que les trous, les fissures, les amas. Enfin, il donne l'accès à la microanalyse par l'intermédiaire des rayons X.

# Bibliographie

- [1] Microscopie électronique à balayage et microanalyse, Cours de M. Perrin, directeur du Centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse (CMEBA, Université de Rennes I), cours disponible sur Internet à l'adresse [http ://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe\\_MEB.html](http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html).

## Annexe B

# Le FIB (Focused Ion Beam) : faisceau d'ions focalisés

La sonde ionique focalisée, plus connue sous le nom du sigle anglais FIB pour *Focused Ion Beam*, est un instrument scientifique qui ressemble au MEB (dont le fonctionnement est décrit dans l'annexe A). Mais alors que le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisés pour faire l'image d'un échantillon, le FIB utilise un faisceau d'ions focalisés, généralement du gallium. Il est en effet facile de construire une source à métal liquide (LMIS pour *Liquid Metal Ion Source*). Le FIB est à la fois un outil de fabrication servant à faire des usinages et des dépôts localisés et un outil de caractérisation, notamment d'imagerie à l'aide des électrons ou des ions. Cependant, contrairement au MEB, le FIB est destructif. Par conséquent, son domaine d'applications est plus la microfabrication que la microscopie. Les principaux domaines d'applications sont la science des matériaux, en particulier le domaine des semi-conducteurs et des circuits intégrés, mais nous verrons également qu'il offre de nombreuses possibilités pour améliorer les expériences en AFM, notamment en modifiant les leviers.

### B.1 Instrumentation

Le FIB utilise donc un faisceau d'ions focalisés et la compréhension de son fonctionnement passe d'abord par l'étude des interactions entre les ions et la matière. Le schéma présenté dans la figure B.1 permet de classer ces interactions en deux grandes classes qui sont les interactions élastiques et les interactions inélastiques. La différence entre un FIB et un MEB réside dans le fait que le FIB utilise un faisceau d'ions focalisés alors que le MEB utilise un faisceau d'électrons. En effet, les électrons pénètrent beaucoup plus en profondeur que les ions car ils sont plus légers ( $m_{electron} = 10^{-31} kg \ll m_{ion} = 10^{-25} kg$ ). C'est pourquoi ils sont préférentiellement utilisés en imagerie afin de sonder l'échantillon avec une plus grande précision.

Dans une source à métal liquide, le gallium est placé en contact avec une pointe de tungstène et chauffé. Le gallium mouille le tungstène et un champ électrique intense, supérieur à 108 volts par centimètre, est appliqué, créant une ionisation et une émission par effet de champ des atomes de gallium. Les ions extraits de la source sont accélérés à une énergie comprise entre 5 et 50 keV, et sont ensuite focalisés par des lentilles électrostatiques. Un FIB récent peut produire sur un échantillon un fort courant (typiquement 50 nA) accompagné dans ce cas d'un gros faisceau ou alors un faible courant avec un faisceau de petite taille (typiquement 7 nm) [1].

Comme indiqué dans l'introduction, le FIB est destructif. Lorsque des ions gallium de haute énergie sont projetés sur un échantillon, ils pulvérisent les atomes de la surface de l'échantillon. Les atomes de gallium sont alors implantés dans les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon. Il est possible d'avoir de l'implantation sans pour autant détruire la structure cristalline

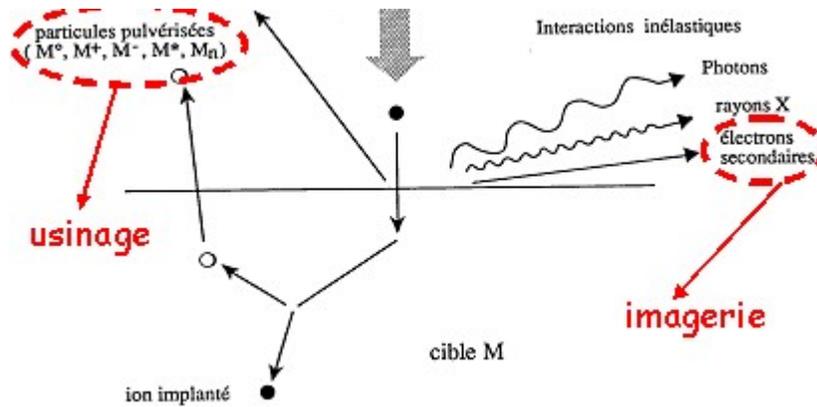


FIG. B.1 – Schéma représentant les interactions entre les ions et la matière

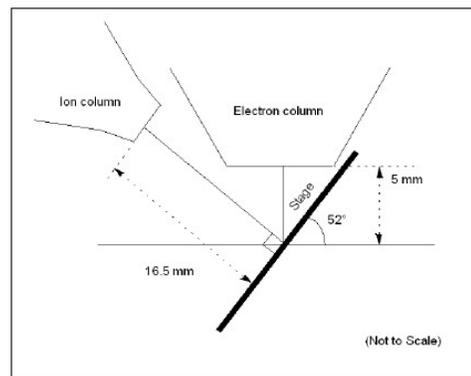


FIG. B.2 – Schéma du montage « dual beam »

(mais en générant tout de même des défauts). Le cristal n'est amorphisé que lorsque la dose implantée est supérieure à une dose limite qui introduit une destruction complète du réseau cristallin.

Dans les instruments FIB dédiés à la microfabrication, il existe toujours une possibilité de visualiser l'échantillon usiné par microscopie à balayage, avec une détection d'électrons secondaires, comme dans un MEB. Ce peut être tout simplement la sonde ionique qui est utilisée pour générer les électrons secondaires, ou bien la même chambre sous vide peut être dotée d'une colonne électronique, ou plus généralement la colonne FIB est montée sur un microscope à balayage. Nous parlons alors de *Dual Beam* (figure B.2). Ce système ayant deux colonnes distinctes, il permet ainsi que l'imagerie (utilisant les électrons) soit complètement indépendante de l'usinage (qui utilise les ions), et évite donc toute dégradation potentielle de l'échantillon pendant l'imagerie.

Les caractéristiques des deux colonnes constituant ce système *Dual Beam* sont comparées dans le tableau B.1. Les tensions d'accélération sont quasiment identiques dans les deux colonnes, mais les résolutions ne sont pas comparables.

Colonne ionique	Colonne électronique
Tension d'accélération : $5 \text{ kV} < U < 30 \text{ kV}$	Tension d'accélération : $0.2 \text{ kV} < U < 30 \text{ kV}$
Résolution à 5 pA (à 30 kV) : 7 nm	Résolution (à 0.5 kV) : 5 nm
Résolution à 20 pA (à 30 kV) : 300 nm	Résolution (à 30 kV) : 1.1 nm
Vide de la colonne : $10^{-7}$ mbar	Vide de la colonne : $10^{-10}$ mbar

TAB. B.1 – Comparaison des deux colonnes constituant le FIB « Dual Beam »

## B.2 Utilisations du FIB

### B.2.1 Usinage

La vocation première du FIB est l'usinage de surfaces. Les technologies utilisant les faisceaux d'ions, très employées en micro-électronique, ont pour origine les travaux développés à la NASA par l'équipe de H.R. Kaufman. Au tout début de la technique, il s'agissait de faisceaux fins ; aujourd'hui il est possible de faire des faisceaux homogènes de très grand diamètre parfaitement compatibles avec les techniques de production de masse de la micro-électronique.

Dans une enceinte sous vide relativement poussé, les atomes (ionisés ou non) en mouvement ont des libres parcours moyens qui sont de l'ordre de grandeur de ladite enceinte. S'ils sont ionisés, nous imaginons aisément qu'à l'aide d'un champ électrique ou magnétique il est possible de leur conférer une trajectoire contrôlée et une accélération telle qu'ils percuteront les surfaces vers lesquelles on les dirige avec une énergie suffisante pour :

- soit arracher des atomes de la surface et donc réaliser une gravure ou un micro-usinage ;
- soit pénétrer profondément à l'intérieur du matériau (implantation d'ions modifiant les caractéristiques du matériau).

Ce procédé va être relativement aisé à contrôler (densité d'ions, énergie cinétique, direction), ce qui en garantit l'excellente reproductibilité, la précision, l'insensibilité aux conditions de mise en oeuvre du système de vide et explique son succès.

### B.2.2 Imagerie

Le FIB est également un instrument permettant de faire de l'imagerie. Le tableau B.2 dresse la liste des caractéristiques des images formées en fonction de la nature des particules incidentes.

### B.2.3 Dépôts in situ

Le FIB permet de faire deux sortes de dépôts assistés in situ, avec des électrons (EBID : *Electron Beam Induced Deposition*) ou avec des ions (IBID : *Ion Beam Induced Deposition*). Les matériaux déposés sont le tungstène, le platine, des organo-métalliques et aussi précurseurs plus complexes. Ces dépôts sont souvent accompagnés d'un dépôt d'environ 20 à 30 % de carbone, parce que les précurseurs utilisés sont des organométalliques.

La quantité de matière déposée dépend du temps de dépôt. Plus le temps va être long, plus le dépôt de matière va être important. De plus, en diminuant la température de l'échantillon, il est possible d'allonger le temps de dépôt.

### B.2.4 Limitations

Un des problèmes réside dans le fait que tous les matériaux ne s'usinent pas à la même vitesse. Il y a donc une attaque sélective. Il est possible de faire une accélération en créant des espèces volatiles, telles que les gaz halogènes.

Nature des particules incidentes	Nature des particules détectées	Caractéristiques des images formées
électrons	électrons secondaires électrons rétro-diffusés	contraste topographique contraste topographique (Z)
ions	électrons secondaires  ions secondaires  ions rétro-diffusés	contraste de potentiel de charge (distinction entre conducteur et isolant) et contraste topographique contraste atomique et topographique mais fort lien avec rendement d'ionisation donc difficile à interpréter contraste purement topographique. NB : souvent superposées avec images ioniques en électrons secondaires d'où assimilées à contraste atomique et topographique

TAB. B.2 – Caractéristiques des images formées en fonction de la nature des particules incidentes

Un autre problème rencontré est celui de l'amorphisation et de l'implantation de gallium. En effet, la partie amorphe et l'implantation des ions gallium dans la matière peuvent varier en fonction de la tension d'accélération, c'est-à-dire de l'énergie des ions (figure B.3). Une des solutions pour pallier ce problème est de baisser la tension d'accélération. Une autre solution serait de remplacer le gallium par de l'indium mais ceci est difficile à mettre en oeuvre et cela entraîne des pertes de résolution. Il est également possible de modifier l'angle d'incidence du faisceau pour limiter ce phénomène d'amorphisation.

Il existe également un effet important lié à l'angle d'ouverture, qui peut alors créer des effets d'arrondi. De plus, ce phénomène s'amplifie au cours du temps. Cet effet peut être bénéfique dans le cas de l'usinage des pointes AFM mais fortement handicapant pour d'autres applications.

## B.3 Applications du FIB

### B.3.1 Préparation d'échantillons pour la microscopie électronique en transmission

Une application importante du FIB est la préparation d'échantillons pour la microscopie électronique en transmission. Le TEM nécessite des échantillons très minces, typiquement 100 nanomètres. D'autres techniques peuvent être utilisées, mais le FIB convient tout à fait pour repérer et usiner ensuite l'échantillon avec une précision nanométrique. Ceci est très important notamment pour l'analyse de défauts des circuits intégrés. Parmi les millions de transistors constituant un circuit intégré, si un seul est défectueux, le FIB est le seul instrument capable de préparer un échantillon pour le TEM et contenant ce transistor unique.

### B.3.2 Réparation et modification de circuits intégrés

En raison de l'effet de pulvérisation, le FIB est utilisé comme un outil de micro et nano fabrication, pour modifier ou pour usiner la matière à l'échelle micrométrique ou nanométrique.

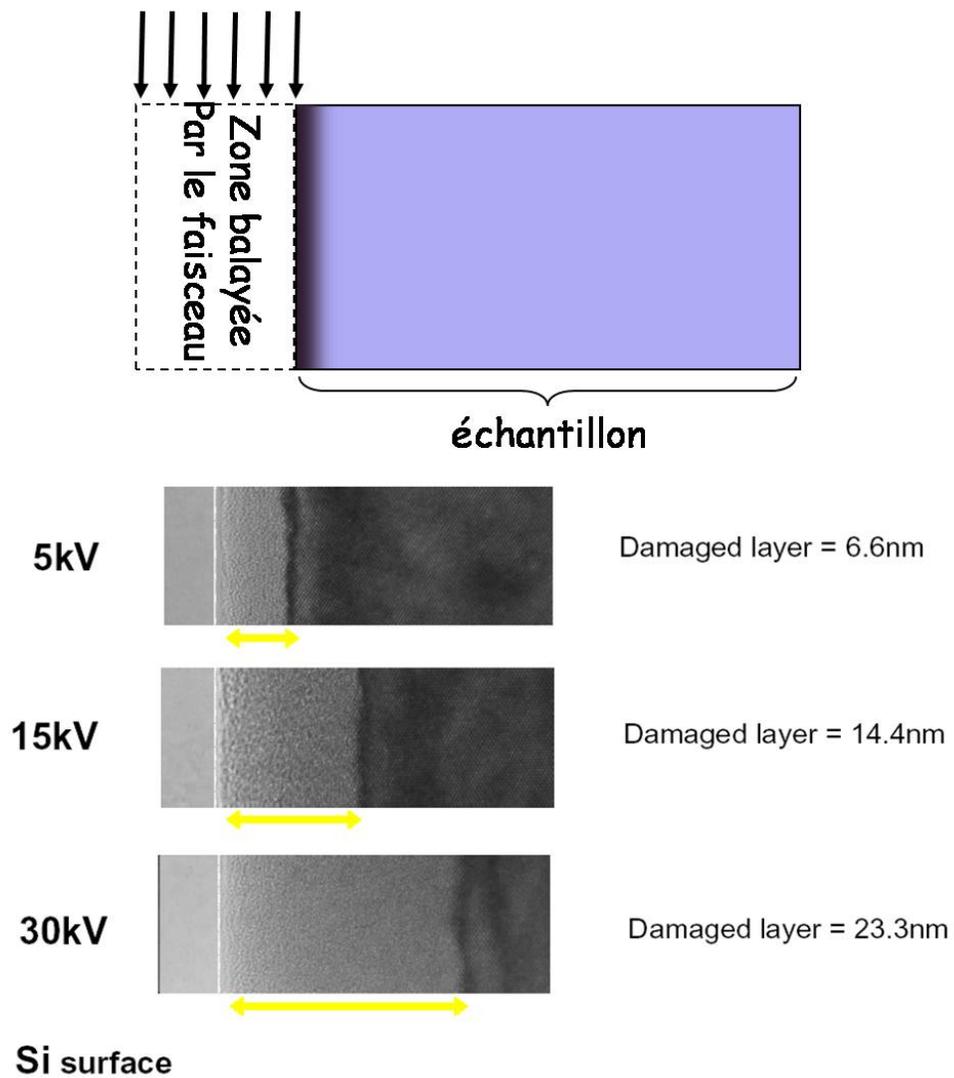


FIG. B.3 – Images montrant la zone d'amorphisation d'une surface usinée par FIB à deux intensités différentes. Plus l'intensité du faisceau est élevée, plus la zone endommagée est importante. Images extraites de SII NanoTechnology Inc. FIB Application [2].

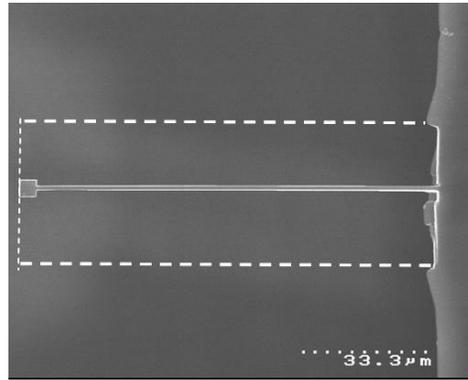


FIG. B.4 – Redimensionnement d’un levier AFM par FIB afin d’être utilisé en milieu liquide [3]. Les dimensions du levier avant usinage par FIB sont représentés par le rectangle en pointillés. La réduction de ses dimensions permet de réduire fortement les forces hydrodynamiques et donc d’avoir un meilleur facteur de qualité.



FIG. B.5 – Pointe AFM usinée par FIB afin d’en faire une nano-aiguille beaucoup plus effilée.

Le FIB peut également être utilisé pour déposer des matériaux. Nous parlons alors de « dépôt induite par faisceau d’ions » (IBID pour *Ion Beam Induced Deposition*). Il s’agit d’un dépôt chimique en phase vapeur assisté par FIB qui se produit lorsqu’un gaz comme l’hexacarbonyle de tungstène ( $W(CO)_6$ ), introduit dans la chambre à vide, est adsorbé par l’échantillon. En balayant une zone de l’échantillon avec le faisceau d’ions, le gaz précurseur est décomposé et le tungstène, non volatile, reste déposé à la surface de l’échantillon. La couche de tungstène déposée protège l’échantillon de la pulvérisation du gallium. D’autres métaux que le tungstène, comme le platine par exemple, peuvent également être déposés par le même procédé.

Le FIB est souvent utilisé dans l’industrie des semi-conducteurs pour réparer ou modifier un dispositif semi-conducteur. Par exemple, dans un circuit intégré, le faisceau de gallium peut être utilisé pour couper des connexions électriques non désirées ou pour déposer un matériau conducteur afin de réaliser une connexion.

### B.3.3 Applications du FIB en AFM

Le FIB peut être utilisé pour modifier la forme des leviers (figure B.4), pour fabriquer des pointes (figure B.5), ou encore pour déplacer des leviers.

Le FIB peut également être utilisé pour la découpe d’échantillons biologiques, tels que des cellules [4].

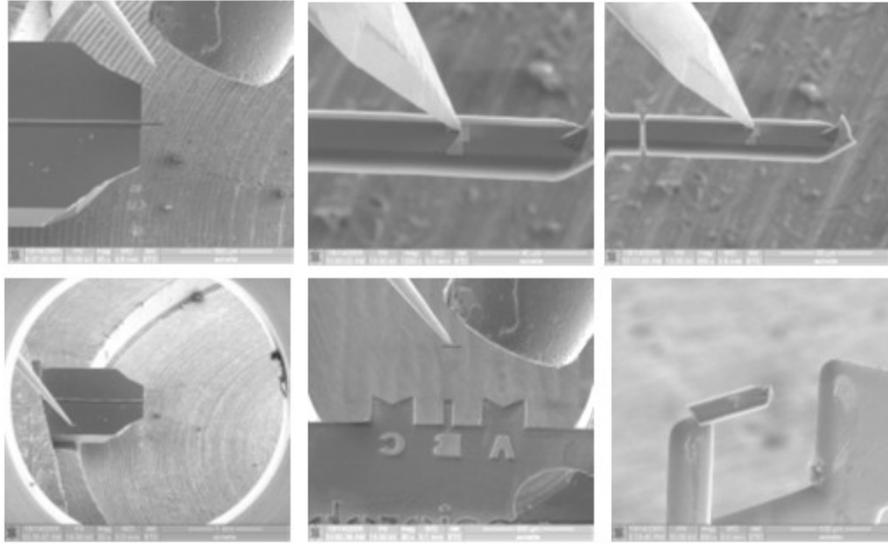


FIG. B.6 – Différentes étapes du déplacement d'un levier AFM par le système OMNIPROBE. Expérience réalisée sur le FIB Strata® du CEA-LETI.

## B.4 Le FIB comme outil de manipulation d'objet

Le système OMNIPROBE permet de faire des transferts d'échantillons à l'aide de petites soudures en tungstène entre la nano-aiguille et l'échantillon à déplacer. Les différentes étapes de cette manipulation (représentées sur la figure B.6) sont les suivantes :

- approche de la pointe OMNIPROBE vers l'échantillon (par exemple un levier AFM) ;
- soudure de la pointe au levier AFM ;
- séparation du levier AFM de son support ;
- sortie de la pointe OMNIPROBE ;
- réintroduction de la pointe dans le FIB ;
- libération de la pointe OMNIPROBE.

Il faut compter en moyenne 2 à 3 heures pour réaliser un transfert.

Le FIB est donc un instrument très complet. C'est à la fois un outil de préparation d'échantillons (TEM, pointes AFM), un outil de fabrication (circuits intégrés, dépôt, usinage, gravure sélective), et un outil avec des accessoires très utiles (OMNIPROBE). Le champ d'investigations avec cet appareil est donc très ouvert.

# Bibliographie

- [1] Utlaut M., *Focused Ion Beams in Handbook of Charged Particle Optics*, edited by Jon Orloff, CRC Press, (1997)
- [2] [http://www.siint.com/en/technology/ion\\_beam\\_applications\\_e.html](http://www.siint.com/en/technology/ion_beam_applications_e.html), *Low Acceleration Mode Processing* (application n°5)
- [3] Maali A., Cohen-Bouhacina T., Jai C., Hurth C., Boisgard R., Aimé J.P., Mariolle D., Bertin F., *J. Appl. Phys.* **99** 024908, 1-6 (2006)
- [4] Hing H.L., Burkhardt C., Gnauck P., Sally S., Gelderbloms H., Muranaka Y., Kaswandi M.A., Sahalan A.Z., *Microsc Microanal* **13** (suppl 2) 1528-1529 (2007)

## Annexe C

# Rappel sur les acides aminés et les protéines

Un acide aminé est une molécule organique possédant un squelette carboné et deux groupes fonctionnels : une amine (-NH<sub>2</sub>) et un acide carboxylique (-COOH). Les acides aminés sont les unités structurales de base des protéines.

Les atomes de carbone de la chaîne carbonée sont ordonnés par rapport au groupe carboxyle et nommés par une lettre grecque : l'atome de carbone directement lié au groupe carboxyle est le carbone  $\alpha$ , et si le groupe amine est aussi sur ce carbone, nous avons affaire à un acide carboxylique aminé en position  $\alpha$ , autrement dit un acide  $\alpha$ -aminé. Il existe plus de 100 acides  $\alpha$ -aminés présents dans la nature.

Dans la cellule, les acides aminés peuvent exister à l'état libre ou de biopolymères (peptides ou protéines). Nous pouvons ainsi distinguer différentes catégories d'acides aminés :

- certains acides aminés sont retrouvés dans les protéines, et sont capables de participer *in vivo* à la synthèse de ces protéines. Ce sont donc à la fois des constituants et des précurseurs des protéines ;
- certains acides aminés sont retrouvés dans les protéines uniquement après leur biosynthèse (car ils ne se forment qu'après incorporation d'un autre acide aminé dans la molécule protéique) ;
- certains acides aminés n'existent qu'à l'état libre. Bien qu'il existe de nombreux acides aminés dans la nature, l'hydrolyse des protéines ou peptides naturels conduit à vingt acides aminés.

Ces acides aminés sont les « maillons » qui constituent les protéines. Ces dernières sont comparables à des « colliers » constitués de quelques centaines à quelques milliers de ces « perles », reliées de manière covalente au moyen de fonctions amide (liaison peptidique). L'enchaînement des acides aminés constitue la structure primaire des protéines. Toutefois, ces dernières tirent leurs propriétés de leur structure tertiaire, c'est-à-dire de leur repliement spatial. Si le nombre d'acides aminés est inférieur à 20, nous parlons de peptide et lorsque ce nombre est compris entre 20 et 100 de polypeptide.

### C.1 Structure générale

Les acides aminés naturels sont essentiellement des acides  $\alpha$ -aminés répondant à la structure générale schématisée sur la figure C.1.

Le complexe ci-contre sans R est appelé *Radical* ou *chaîne principale*, il est commun à tous les acides aminés. R représente une *chaîne latérale* spécifique à chaque acide aminé. Les acides

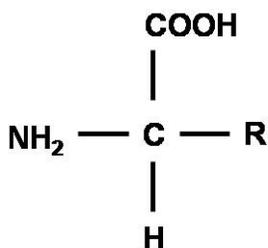


FIG. C.1 – Structure générale d'un acide aminé

aminés sont en général classés d'après les propriétés de la chaîne latérale en quatre groupes : acide, basique, hydrophile (polaire) et hydrophobe (apolaire).

Les 20 acides aminés se répartissent dans ces quatre groupes de la manière suivante :

- acide : Acide aspartique (Asp), Acide glutamique (Glu) ;
- basique : Arginine (Arg), Histidine (His), Lysine (Lys) ;
- hydrophile : Asparagine (Asn), Glutamine (Gln), Sérine (Ser), Thréonine (Thr), Tyrosine (Tyr) ;
- hydrophobe : Alanine (Ala), Isoleucine (Ile), Leucine (Leu), Méthionine (Met), Phénylalanine (Phe), Tryptophane (Trp), Valine (Val).

Enfin, trois acides aminés, Cystéine (Cys), Glycine (Gly) et Proline (Pro), sont un peu particuliers puisqu'ils peuvent regrouper plusieurs caractéristiques.

## C.2 Isomérisation

Excepté pour la glycine, où  $R = H$ , les acides aminés existent sous la forme de deux stéréoisomères possibles, appelés D et L. Ils sont donc optiquement actifs, c'est-à-dire qu'ils dévient la lumière polarisée dans un plan. Il en résulte l'existence d'isomères optiques : chaque isomère dévie la lumière plane polarisée et est dextrogyre (D) ou lévogyre (L) suivant que la rotation du plan de polarisation de la lumière suit un sens trigonométrique ou anti-trigonométrique. Il n'y a pas de corrélation entre le sens de rotation du plan de polarisation et la configuration de l'acide aminé.

Les acides aminés L représentent la grande majorité des acides aminés qui se trouvent dans les protéines. Certains de ces acides aminés, comme la thréonine, possèdent un deuxième carbone asymétrique. Dans ce cas, le composé naturel est appelé L, les deux autres stéréoisomères dont les positions relatives des substituants sont différentes sont appelés « allo ». Ceux-ci ne sont pas présents dans les protéines. Les acides aminés D se rencontrent dans certaines protéines produites par des organismes exotiques au fond des océans, comme certains mollusques. Ce sont également des composants abondants des parois cellulaires des bactéries.

## C.3 Liste des principaux acides aminés

Le tableau C.1 liste les 20 acides aminés représentés dans le code génétique, avec leurs principales caractéristiques.

La figure C.2 représente la structure de ces 20 acides aminés représentés dans le code génétique.

Nom	Code à 1 lettre	Code à 3 lettres	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	pI	pK <sub>1</sub> (-COOH)	pK <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )	pK <sub>R</sub> (-R)	Abondance relative (%)
Alanine	A	Ala	89.09	6.01	2.35	9.87		7.86
Arginine	R	Arg	174.20	10.76	1.82	8.99	12.48	5.39
Asparagine	N	Asn	132.12	5.41	2.14	8.72		4.15
Acide aspartique	D	Asp	133.10	2.85	1.99	9.90	3.90	5.34
Cystéine	C	Cys	121.16	5.05	1.92	10.70	8.18	1.51
Acide glutamique	E	Glu	147.13	3.15	2.10	9.47	4.07	6.66
Glutamine	Q	Gln	146.15	5.65	2.17	9.13		3.95
Glycine	G	Gly	75.07	6.06	2.35	9.78		6.94
Histidine	H	His	155.16	7.60	1.80	9.33	6.04	2.29
Isoleucine	I	Ile	131.17	6.05	2.32	9.76		5.91
Leucine	L	Leu	131.17	6.01	2.33	9.74		9.64
Lysine	K	Lys	146.19	9.60	2.16	9.06	10.54	5.93
Méthionine	M	Met	149.21	5.74	2.13	9.28		2.37
Phénylalanine	F	Phe	165.19	5.49	2.20	9.31		3.97
Proline	P	Pro	115.13	6.30	1.95	10.64		4.81
Sérine	S	Ser	105.09	5.68	2.19	9.21		6.83
Thréonine	T	Thr	119.12	5.60	2.09	9.10		5.41
Tryptophane	W	Trp	204.23	5.89	2.46	9.41		1.14
Tyrosine	Y	Tyr	181.19	5.64	2.20	9.21	10.46	3.04
Valine	V	Val	117.15	6.00	2.39	9.74		6.73

TAB. C.1 – Liste des 20 acides aminés représentés dans le code génétique

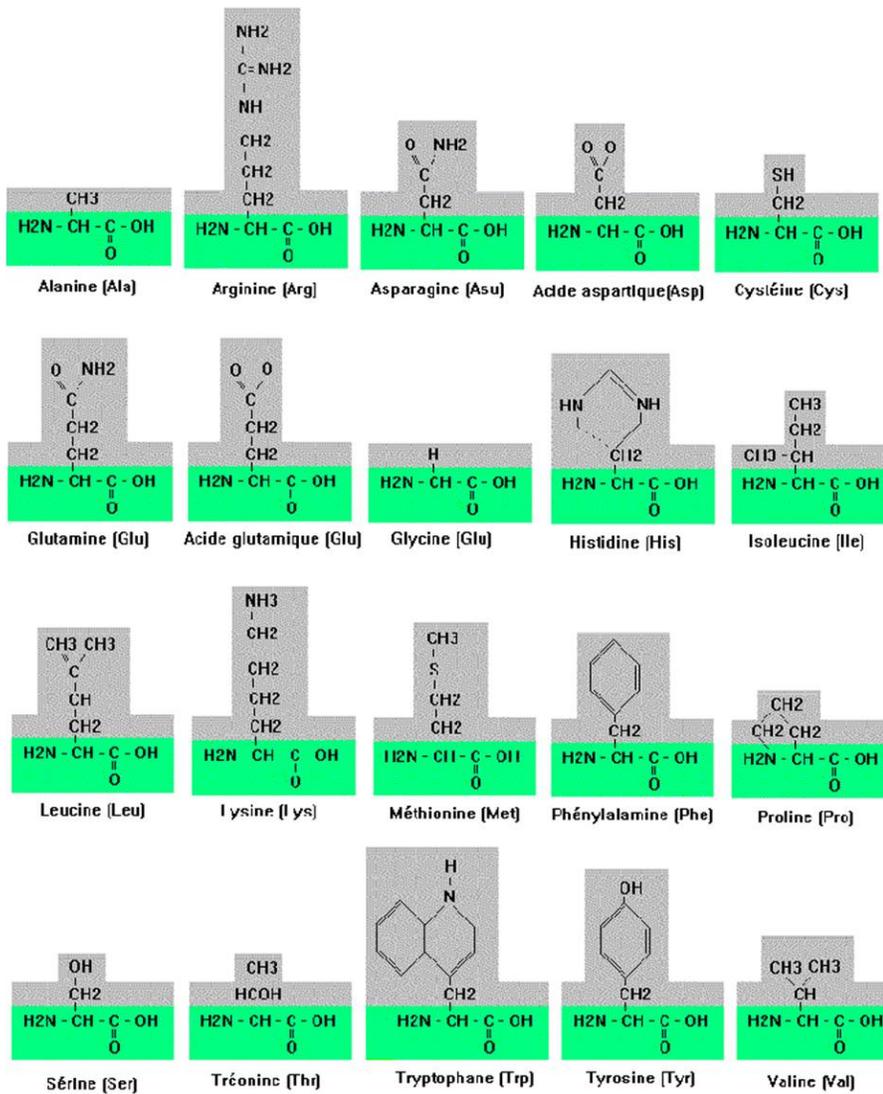


FIG. C.2 – Schéma de structure des 20 acides aminés représentés dans le code génétique

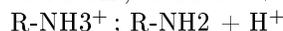
## C.4 Propriétés générales

### C.4.1 Solubilité

La plupart des acides aminés subissent facilement la solvataion par les solvants polaires tels que l'eau, ou l'alcool, dans lesquels ils sont solubles. D'autre part, les acides  $\alpha$ -aminés sont solubles, mais à moindre degré dans les solvants non polaires. Il est important de retenir que cette solubilité est largement dépendante des propriétés de la chaîne latérale : la solubilité diminue avec le nombre d'atomes de carbone du radical, mais au contraire augmente si ce radical R est porteur de fonctions polaires (NH<sub>2</sub>, COOH) ou hydrophiles (OH).

### C.4.2 Propriétés ioniques

Les acides aminés contiennent un groupement carboxyl -COOH acide et un groupement amine -NH<sub>2</sub> basique. En solution, ces groupements existent sous deux formes, l'une chargée, l'autre neutre :



L'ionisation des acides aminés varie avec le pH. Ces acides existent, en solution aqueuse, sous trois formes possibles :

- en milieu acide : la fonction amine s'ionise en captant un proton et la dissociation du carboxyl est inhibée. L'acide aminé se trouve sous forme de cation ;
- en milieu basique : la fonction acide s'ionise en libérant un proton, la base du milieu bloque l'ionisation du groupement amine. L'acide aminé se trouve sous forme d'anion ;
- le pH pour lequel les deux dissociations s'effectuent est appelé point isoélectrique ou pHi.

A ce pH, nous avons un ion dipolaire de charge nette nulle, ne migrant donc pas dans un champ électrique.

De part et d'autre du pHi, nous définissons des pH qui correspondent à une demi-dissociation de COOH et de NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, ce sont les pKs. Il existe donc 2 pKs : le pK de COOH (environ 2-3) et le pK de NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (environ 10). Le point (ou pH) isoélectrique est égal à la demi-somme des pKs. Le radical R, lorsqu'il renferme un groupe ionisable, participe à la valeur du point isoélectrique. Un pK supplémentaire apparaît alors.

### C.4.3 Absorption de la lumière

Les solutions d'acides aminés sont incolores. Les acides aminés aromatiques absorbent dans l'UV entre 260 et 280 nm. En dessous de 260 nm, la plus grande partie de l'absorption ultraviolette des protéines provient de leur teneur en tryptophane et parfois en tyrosine.



## Annexe D

# Calcul du gradient de force induit par un nanoménisque oscillant

Le mouvement de la pointe à l'interface air-liquide a une forme sinusoïdale du type  $z(t) = A \cos(\omega t)$ . En écrivant la relation géométrique entre l'angle de contact  $\theta$  et l'extension latérale  $\delta^1$  du ménisque (voir figure D.1) :

$$\tan(\theta \pm \delta\theta(t)) = \frac{\delta}{h \mp z(t)} \quad (\text{D.1})$$

pour une amplitude d'oscillation plus faible que la hauteur du ménisque ( $A \ll h$ ), le développement de Taylor de l'équation D.1 donne la relation entre l'amplitude d'oscillation et la variation de l'angle de contact :

$$\delta\theta(t) \approx \frac{z(t)}{h} \sin(\theta) \cos(\theta) \quad (\text{D.2})$$

Avec la force capillaire  $f_{cap} = 2\pi R\sigma \cos(\theta)$ , où  $\sigma$  est la tension de surface de la solution, la composante temporelle de la force est donnée par :

$$\begin{aligned} \delta f_{cap}(t) &\approx 2\pi R\sigma \sin(\theta) \delta\theta(t) \\ \delta f_{cap}(t) &\approx 2\pi R\sigma \sin^2(\theta) \cos(\theta) \frac{z(t)}{h} \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

La hauteur de ménisque est  $h = 2R \cos(\theta) \ln(\delta/R)$ , où  $\delta$  est habituellement la longueur capillaire avec pour ordre de grandeur le millimètre. Dans notre cas, il est plus approprié d'utiliser une longueur plus courte et, en raison du mouvement oscillatoire de la pointe à l'interface, nous utilisons la longueur évanescence caractéristique  $\delta$ , qui a pour ordre de grandeur le micromètre dans une solution aqueuse. À partir de l'expression de la hauteur du ménisque et de l'équation D.3, la raideur effective du ménisque est :

$$\kappa \approx \frac{\pi\sigma \sin^2(\theta)}{\ln(\delta/R)} \quad (\text{D.4})$$

et le déplacement de fréquence correspondant est donné par :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx \frac{1}{2} \frac{\kappa}{k} = \frac{\pi\sigma \sin^2(\theta)}{2k \ln(\delta/R)} \quad (\text{D.5})$$

où  $k$  représente la raideur du levier supportant la pointe.

---

<sup>1</sup>L'extension latérale  $\delta$  du ménisque est un paramètre difficilement mesurable en pratique, et correspond donc aux paramètres géométriques du nanoménisque.

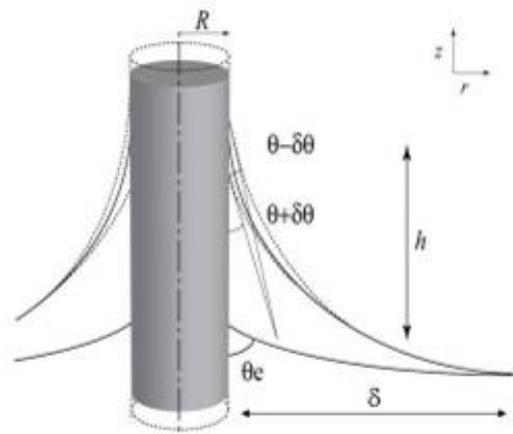


FIG. D.1 – Schéma du ménisque et des paramètres décrivant la forme de ce ménisque.  $h$  représente la hauteur du ménisque,  $\delta$  son extension latérale,  $R$  le rayon de la pointe,  $\theta_e$  l'angle de mouillage à l'équilibre et  $\theta$  la valeur de l'angle de contact autour de laquelle la pointe oscille. La valeur de  $\theta$  peut être le résultat du mouvement de la pointe, de l'angle de contact dynamique, ou être due à l'évaporation du liquide lorsque la ligne de contact reste piégée sur la pointe.

## Lexique des différents acronymes utilisés

Sigle	Définition
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
AFM	Atomic Force Microscopy
AM	Amplitude Modulation
ARN	Acide RiboNucléique
BEI	Back-scattered Electron Image
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CVD	Chemical Vapor Deposition
EBID	Electron Beam Induced Deposition
FIB	Focused Ion Beam
FM	Frequency Modulation
HFCVD	Hot Filament assisted Chemical Vapor Deposition
HiPCO	High Pressure dismutation of CO
IBBMC	Institut de Biochimie et Biophysique Moléculaire et Cellulaire
IBID	Ion Beam Induced Deposition
IEMN	Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie
LETI	Laboratoire d'Électronique et de Technologies de l'Information
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MWNT	Multi Wall Nanotubes
NEMS	Nano Electro Mechanical Systems
PLL	Phase Locked Loop
SEI	Secondary Electron Image
STM	Scanning Tunneling Microscopy
SWNT	Single Wall Nano Tubes
TEM	Transmission Electron Microscopy



## Résumé

La fixation d'un nanotube de carbone à l'extrémité d'une pointe AFM constitue une des approches privilégiées pour améliorer l'exploitation des sondes locales de force. Nous présentons ici une étude comparative de nanotubes de carbone obtenus par dépôt chimique de vapeur soit en simple ou double feuillets (diamètre typique de l'ordre de 2 à 4 nm) soit en multiples feuillets (diamètre de l'ordre de 70 nm) ancrés sur la pointe. L'étude en mode dynamique de modulation de fréquence des propriétés mécaniques des nanotubes permet de mettre en évidence la compétition entre l'adhésion du nanotube sur la surface et l'énergie élastique stockée au cours de sa déformation. En tant que nanosonde, le nanotube de carbone présente plusieurs avantages et, par le biais d'une fonctionnalisation spécifique, peut même devenir une sonde bien adaptée pour l'étude des systèmes biologiques. Nous proposons ici une méthode de mesure de la reconnaissance spécifique entre un peptide et un matériau non biologique afin d'envisager par la suite la fonctionnalisation des pointes AFM. Cette méthode exploite des nanoparticules fonctionnalisées avec des séquences d'acides aminés, synthétisées à partir de résultats d'approche de biologie moléculaire. Ces séquences peptidiques seront ensuite fixées sur une pointe AFM sur laquelle est ancré un nanotube de carbone ou sur une pointe usinée avec un faisceau d'ions focalisés. La fonctionnalisation se réalise ensuite par trempage, à l'aide d'un AFM dynamique, de la pointe oscillante dans une solution diluée de nanoparticules. Les mesures des déplacements de fréquence et de la dissipation peuvent nous indiquer comment les nanoparticules interagissent avec la pointe.

**Mots clés :** Nanotubes de carbone, microscopie à force atomique, nanoparticules, fonctionnalisation

## Abstract

Carbon nanotube fixation at an AFM tip apex forms one of the best approaches to improve local force probes. We present here a comparative study of carbon nanotubes obtained by chemical vapor deposition either into simple or double walls (typical diameter of about 2 at 4 nm) or in multiple walls (diameter of about 70 nm) welded onto the tip. The study of the mechanical properties of nanotubes, made in dynamic frequency modulation AFM, shows the competition between adhesion of the tube on the sample and elastic energy stored during its distortion. As a nanoprobe, carbon nanotube presents many advantages and, with a specific functionalization, can even become a probe well adapted for studying biological systems. We propose here a measurement method of the specific recognition between a peptide and a non biological material in order to consider thereafter the AFM tips functionalization. This method exploits nanoparticles functionalized with sequences of amino acids, synthesized from results of biological molecular approach. These peptide sequences will then be fixed on an AFM tip, on which is grafted a carbon nanotube or on a tip carved with a focused ion beam. The functionalization is realized by dipping, using a dynamic AFM, an oscillating tip in a solution of diluted nanoparticles. Measurements of frequency shifts and dissipation can explain how the nanoparticles interact with the tip.

**Key words :** Carbon nanotubes, atomic force microscopy, nanoparticles, functionalization