



APPROCHES NUMÉRIQUE ET THÉORIQUE DU MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE : INTERACTION, DYNAMIQUE ET IMAGERIE

Fabien Castanié

► To cite this version:

Fabien Castanié. APPROCHES NUMÉRIQUE ET THÉORIQUE DU MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE : INTERACTION, DYNAMIQUE ET IMAGERIE. Physique Numérique [physics.comp-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. Français. NNT : . tel-00788143

HAL Id: tel-00788143

<https://theses.hal.science/tel-00788143>

Submitted on 15 Feb 2013

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : *Physique de la matière*

Présentée et soutenue par Fabien Castanié
Le jeudi 15 novembre 2012

Titre : *Approches numérique et théorique du microscope à force atomique :
interaction, dynamique et imagerie*

JURY

Xavier Bouju
Sébastien Gauthier
Philippe Leclère
Andrew Mayne
Thierry Mélin, rapporteur
Laurent Nony
Romuald Poteau, président
Philippe Sonnet, rapporteur

Ecole doctorale : *Sciences de la matière*
Unité de recherche : *CEMES-CNRS*
Directeur(s) de Thèse : *Xavier Bouju*
Rapporteurs : *Thierry Mélin, Philippe Sonnet*

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier Jean Pierre Launay puis Alain Claverie de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de m'avoir permis d'y réaliser ma thèse.

Je remercie les deux rapporteurs de ce travail, Thierry Mélin et Philippe Sonnet, le président du jury Romuald Poteau ainsi que Philippe Leclère et Andrew Mayne pour leur lecture détaillée du manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Un merci tout particulier à Laurent Nony et Sébastien Gauthier qui m'ont véritablement initié à la microscopie à force atomique avec toujours beaucoup de gentillesse.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Xavier Bouju, mon directeur de thèse, qui m'a donné une chance dès le stage de Master puis pour la thèse. Sa disponibilité, sa patience et son regard critique sur mon travail m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Son enthousiasme ainsi que la liberté dont j'ai bénéficié m'ont aidé à me trouver et à me construire en tant que physicien.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Nicolas Renon, responsable du centre de calculs CALMIP à l'université Paul Sabatier, qui m'a initié au calcul intensif sur Hyperion et qui m'a guidé pour le couplage numérique de différents programmes. Un grand merci à tous ceux avec qui j'ai eu la chance de collaborer. Je pense en particulier à Thierry Ondarçuhu et Julien Dupré de Baubigny pour l'immersion en milieu liquide, Faustine Spillebout pour ses calculs, Florian Chaumeton, Thomas Léoni et David Martrou pour toutes les discussions autour du SiC et autres... Enfin, le groupe GNS dans son ensemble pour son accueil.

Mille mercis à ceux avec qui j'ai partagé mon quotidien et passé quatre années riches et intenses. Je pense bien-sûr à Mathilde, Sandra, Wojtek, Serge et tous les autres...

Je tiens également à remercier ma famille au sens large. Merci en particulier à Alain et Sylviane pour leur soutien et leur enthousiasme de tous les instants. Merci à mes sœurs, Laurent et Jalil pour leurs mots apaisants lorsque j'étais dans la course finale. Merci à mes parents qui ont toujours respecté mes choix, qui m'ont toujours soutenu et encouragé et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Enfin, merci à Audrey qui m'a épaulé au quotidien, qui a cru en moi et qui m'a aidé à tenir pendant les heures les plus dures de ces années de thèse et de toutes mes études.

A la mémoire de ma mère...

Table des matières

Introduction	1
1 Microscopie à force atomique	5
1.1 Qu'est-ce que l'AFM ?	6
1.1.1 La machine AFM	6
1.1.2 Le mode contact ou statique	7
1.1.3 Le mode modulation d'amplitude (AM)	8
1.1.4 Le mode modulation de fréquence (FM)	10
1.1.5 Le diapason (tuning fork)	14
1.2 L'interaction pointe-échantillon	15
1.2.1 Les types d'interactions intermoléculaires	15
1.2.1.a Courte portée : région I	15
1.2.1.b Portée intermédiaire : région II	16
1.2.1.c Longue portée : région III	17
1.2.2 Limite classique et potentiels empiriques	20
1.2.2.a Limite classique	20
1.2.2.b Les potentiels empiriques	20
1.2.2.c Interaction attractive sphère-plan	21
1.3 L'AFM numérique (n-AFM)	22
1.3.1 Structure du code	22
1.3.2 Description numérique du mouvement de la pointe	23
1.3.3 Description du champ de forces	24
1.3.4 PLL : boucle à verrouillage de phase	25
1.3.5 Déphaseur ou retardateur	28
1.3.6 Les contrôleurs d'amplitude (AC) et de distance (DC)	28
1.3.7 Petite synthèse	29

2	Évolutions et validité du code - Calculs d'images	31
2.1	Tests et nouvelles options du n-AFM	32
2.1.1	Tests primaires/élémentaires	32
2.1.2	Calculs numériques vs calculs analytiques	35
2.1.3	Nouvelles options	36
2.2	Couplage du n-AFM avec un programme de dynamique moléculaire (MD) .	37
2.2.1	La dynamique moléculaire	37
2.2.2	Le programme DL-POLY	39
2.2.3	Le potentiel de Morse	39
2.2.4	Le potentiel à N -corps de Tersoff	41
2.2.5	Le couplage n-AFM / DL-POLY	42
2.3	Graphite, graphène sur SiC, nanoruban de graphène sur SiC, et molécules carbonées sur graphite ou SiC	43
2.3.1	Définitions des régimes attractif et répulsif	43
2.3.2	Contraste et inversion de contraste	44
2.3.3	Surface de graphite	46
2.3.4	Surface de graphène sur SiC	51
2.3.5	Nanoruban de graphène (GNR) sur SiC	55
2.3.6	Coronène et hexabenzocoronène (HBC) adsorbées sur une surface de graphite	57
2.3.7	Fullerène (C_{60}) adsorbée sur SiC	62
2.3.8	Mise en évidence des effets de pointe	63
3	Le projet MolSiC	67
3.1	Introduction	68
3.2	Le carbure de silicium (SiC)	68
3.2.1	Historique	68
3.2.2	Propriétés générales	69
3.2.2.a	Stabilité thermique	70
3.2.2.b	Champ de claquage	70
3.2.2.c	Vitesse de dérive	70
3.2.2.d	Dureté et inertie chimique	71
3.2.3	Structure cristalline	71
3.2.4	La reconstruction $6H$ -SiC(0001) (3×3)	73
3.3	Calcul d'image avec le n-AFM	74

3.3.1	Problème de la description des liaisons pendantes	74
3.3.2	Images calculées de la reconstruction (3×3) du SiC	76
3.4	Étude structurale de la reconstruction 6 <i>H</i> -SiC(0001) (3×3)	78
3.4.1	Images STM expérimentales	78
3.4.2	Hypothèses sur les différents contrastes	80
3.5	Résultats en nc-AFM et discussion	86
3.5.1	Images topographiques expérimentales	87
3.5.2	Courbes spectroscopiques expérimentales en Δf	88
3.5.3	Première hypothèse : pointe terminée H	89
3.5.3.a	L'idée	89
3.5.3.b	Le modèle	89
3.5.3.c	La théorie de Hückel étendue	90
3.5.3.d	Le programme Ased+	91
3.5.3.e	Les résultats	91
3.5.3.f	Conclusion	91
3.5.4	Deuxième hypothèse : les cycles d'hystérésis	91
3.5.4.a	L'idée	91
3.5.4.b	Existence et origine de cycles d'hystérésis	92
3.5.4.c	Influence d'un cycle d'hystérésis sur la courbe spectroscopique de Δf	94
3.5.4.d	Continuum de cycles d'hystérésis	95
3.5.4.e	Problème : variation de l'amplitude d'oscillation de la pointe.	96
3.5.4.f	Conclusion	99
3.6	Résumé et ouvertures	99
4	Extensions du code et de son utilisation	101
4.1	Étude analytique et numérique d'un défaut sur une pointe AFM oscillant entre air et liquide	102
4.1.1	Introduction	102
4.1.2	Position du problème	103
4.1.3	Modèle simple	107
4.1.3.a	Modélisation	107
4.1.3.b	Simulations et description des résultats	108
4.1.3.c	Interprétations et vérification analytique	109
4.1.4	Modèle symétrique : perturbation gaussienne	115

4.1.5	Modèle plus réaliste	116
4.1.5.a	Modélisation	118
4.1.5.b	Simulations de spectroscopies en Δf	118
4.1.5.c	Interprétations et comparaison avec les résultats expérimentaux	120
4.1.5.d	Simulations de spectroscopies en dissipation d'énergie et discussions	121
4.1.5.e	Comparaison avec les courbes expérimentales	123
4.1.6	Conclusion	124
4.2	Influence d'une nanocouche de liquide sur les variations d'amplitude en mode tapping	124
4.2.1	Introduction	124
4.2.2	Du FM-AFM vers le AM-AFM numérique	125
4.2.2.a	Le mode tapping ou contact intermittent	125
4.2.2.b	Modification du n-AFM	125
4.2.3	Modèle étudié	128
4.2.4	Influence de la vitesse d'approche sur les courbes APD	131
4.2.5	Influences d'un film de liquide sur les courbes APD	133
4.2.6	Détermination de l'amplitude critique A_c	134
4.2.6.a	Le principe de moindre action	135
4.2.6.b	Le principe variationnel	135
4.2.6.c	Bifurcation et cycle d'hystérésis	136
4.2.6.d	Détermination numérique de A_c sans F_{cap}	137
4.2.6.e	Influence de F_{cap} sur la valeurs de A_c	139
4.2.7	Conclusion	139
Conclusion et perspectives		141
Bibliographie		147
Annexes		163
A Théorie de Hückel étendue (EHT)		163
A.1	Historique	164
A.2	Orbitales atomiques et moléculaires	164
A.3	Équations séculaires	166

A.4	Définition des termes S , H_{aa} et H_{ab}	169
A.5	Théorie de Hückel simple	170
A.6	Théorie de Hückel étendue	171
A.7	Approche numérique	173
B	Organigramme du FM-AFM numérique	175
C	Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM)	177

Introduction

L'invention du microscope à effet tunnel (STM) en 1982 et celle du microscope à force atomique (AFM) en 1986 sont à l'origine de l'essor considérable dont ont bénéficié les nanosciences ces dernières années. Dès lors, l'exploration de la matière à l'échelle nanométrique n'a cessé de livrer des découvertes fondamentales accompagnées de prouesses technologiques dont les plus connues et les plus spectaculaires sont notamment les manipulations d'atomes individuels. À cette échelle, les frontières entre la physique, la chimie et la biologie s'estompent. L'union de connaissances interdisciplinaires est, ici plus qu'ailleurs, nécessaire pour que les progrès dans le domaine des nanotechnologies soient possibles.

La microscopie à force atomique a permis l'élargissement de l'étude des surfaces à tous les semiconducteurs et aux isolants. Elle permet également l'étude et l'analyse de matériaux déformables comme les matériaux biologiques. Elle peut de plus être pratiquée selon plusieurs modes de fonctionnement ayant chacun leurs avantages et inconvénients en fonction de l'environnement dans lequel ils sont pratiqués. Depuis la création de la machine AFM, son développement a donc été considérable et lui procure aujourd'hui une polyvalence inégalée parmi les autres types de microscopies à champ proche.

La microscopie à force atomique permet de mesurer les forces d'interaction entre l'extrémité nanométrique d'une pointe (apex) et l'échantillon à étudier. Ces forces ont une portée de quelques centaines à quelques dixièmes de nanomètre. Cela procure à l'AFM une précision et une sensibilité lui permettant d'atteindre la résolution atomique.

À l'heure du numérique, il apparaît difficile d'analyser un système physique sans tenter de le modéliser et de simuler les phénomènes associés. C'est dans cette perspective que plusieurs simulateurs d'AFM ont été développés ces dernières années à travers le monde. Ces programmes calculent les interactions pointe-échantillon et simulent la dynamique de la pointe qui est, en première approximation, modélisée par un oscillateur harmonique. En 2006, L. Nony a réalisé le développement d'un nouveau simulateur décrivant de façon rigoureuse les boucles de contrôle et d'asservissement propre à la machine AFM. Dans ce simulateur, les interactions pointe-échantillon sont décrites par un champ de force pré-calculé via des méthodes *ab-initio*. Ce champ de force est stocké sous forme de tableau puis utilisé par le simulateur qui vient y piocher la valeur de la force d'interaction correspondant à la position dans l'espace de la pointe.

C'est dans ce contexte d'utilisation de simulateurs numériques que s'inscrit le travail réalisé pendant cette thèse. Le simulateur AFM de L. Nony a été le point de départ de

ce travail. Un des objectifs a été de développer ce simulateur en un AFM numérique polyvalent et adaptable à toutes les conditions d'utilisation.

Organisation du document

Le premier chapitre est un descriptif du microscope modélisé. Les modes de fonctionnement, tels que le mode contact, le mode modulation d'amplitude (AM) et le mode modulation de fréquence (FM) seront détaillés dans une première partie. Ensuite, l'origine et la nature des forces ressenties par la sonde AFM seront explicitées dans une deuxième partie. Une dernière partie complètera ce chapitre en présentant le cœur de l'AFM numérique (n-AFM). La modélisation de la dynamique du microscope, des boucles numériques de contrôle ainsi que le calcul des interactions y seront précisés.

Le deuxième chapitre concerne, dans un premier temps, les développements numériques qui ont été apportés au n-AFM. Plusieurs options et différents modes de travail ont été implémentés dans le code. Il sera ensuite couplé avec un code de dynamique moléculaire (MD) permettant ainsi de prendre en compte l'agitation thermique des atomes et des molécules. Ce couplage permet également d'inclure dans nos simulations la déformation de la pointe et/ou de l'échantillon en fonction des forces d'interaction agissant entre eux. Des tests et réglages des boucles de contrôle termineront cette première partie. La seconde partie sera dédiée à l'étude de systèmes carbonés dont la corrugation augmentera progressivement. Cette étude sera réalisée en FM-AFM avec, quand cela est possible, un paramétrage imitant l'utilisation d'un capteur type diapason.

Le chapitre 3 a pour objectif l'étude d'une surface de carbure de silicium (SiC). Cette étude est affiliée au projet ANR (Agence nationale de la recherche) MolSiC qui visait initialement à explorer l'adsorption et le comportement de molécules sur la reconstruction 6H-SiC(3×3). Cette reconstruction est celle qui offre la densité la plus élevée de liaisons pendantes en surface. Celles-ci sont situées au sommet de tétramères de silicium. Cette particularité en fait un substrat de choix pour fixer des molécules sur la surface sans trop altérer leurs propriétés intrinsèques. Les équipes d'expérimentateurs ont rencontré des difficultés quant à la préparation de cette reconstruction, ce qui a nécessité de revoir le protocole de préparation de cette surface avant d'entreprendre l'étude de cette surface en STM et en AFM. Des calculs de MD et des simulations avec le n-AFM tenteront d'apporter des interprétations aux résultats obtenus par les expérimentateurs.

Le chapitre 4 est dédié à la polyvalence du n-AFM. Dans une première partie, nous modéliserons la force d'interaction agissant sur la pointe lorsque celle-ci, partiellement immergée dans un liquide, comporte un défaut sur lequel vient s'accrocher et se décrocher le ménisque de liquide. L'accroche du ménisque sur le défaut engendre une force attractive supplémentaire jusqu'à ce que celui-ci se décroche. La force supplémentaire disparaît alors quasi-instantanément. Les points d'accrochage et de décrochage du défaut étant différents, la force d'interaction revêt alors un caractère hystérétique. L'injection de ce modèle dans le n-AFM permettra l'étude de l'évolution du décalage de la fréquence de résonance dans un tel système ainsi que la dissipation d'énergie engendrée par ce dernier. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à retrouver des résultats connus avec l'AFM en mode tapping. Une option AM-AFM sera alors implémentée dans le n-AFM. Le système étudié est une pointe et un substrat couverts tous deux d'un nanofilm d'eau. Lorsque la pointe et la surface sont suffisamment proches, un ménisque d'eau se forme entre eux. À l'inverse, si la pointe et le substrat s'éloignent de façon suffisante, le ménisque se rompt. Ce système sera modélisé en terme de forces d'interaction puis injecté dans le n-AFM en mode tapping afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur les résultats obtenus.

Enfin, une conclusion nous permettra de résumer l'ensemble de ce travail de thèse et de discuter des perspectives pour la suite de ces études.

Chapitre 1

Microscopie à force atomique

1.1 Qu'est-ce que l'AFM ?

Le microscope à force atomique est un type de microscope à sonde locale permettant de mesurer les forces à l'échelle nanométrique afin de mesurer la topographie de la surface d'un échantillon. Dans un premier temps, nous allons détailler les principaux constituants d'un tel microscope. Dans un second temps, les principaux modes de fonctionnement de l'AFM seront présentés.

1.1.1 La machine AFM

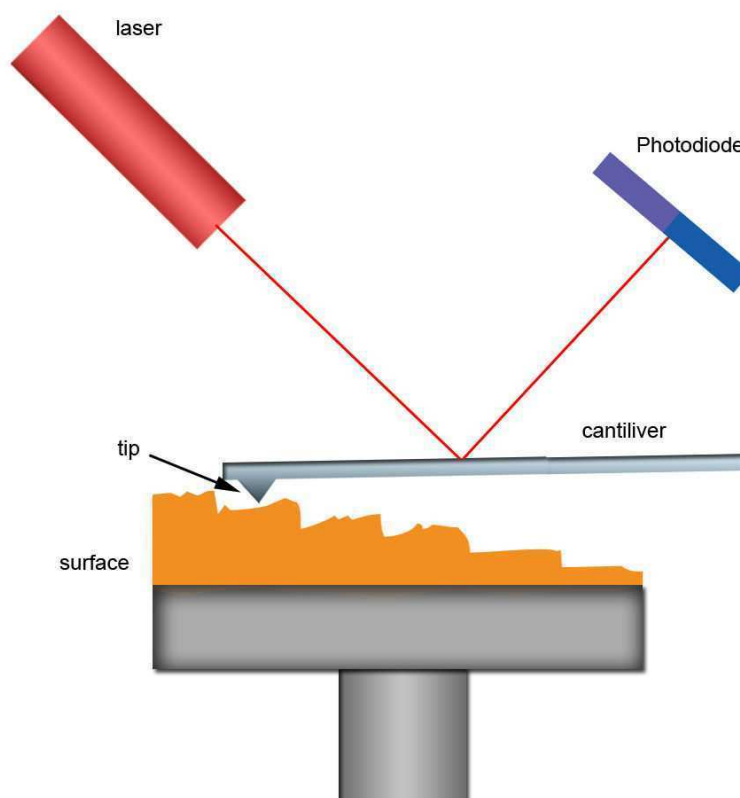


FIG. 1.1 Schéma d'un AFM

L'élément principal qui compose un microscope à force atomique est le cantilever illustré figure 1.1. Il s'agit d'une poutre longue de quelques centaines de μm , large de quelques dizaines de μm et épaisse de quelques μm . Elle possède une constante de raideur k exprimée en N.m^{-1} . Au bout de cette poutre se situe une pointe idéalement terminée par un seul atome. L'interaction entre cette pointe et l'échantillon étudié modifie la position

du cantilever s'il est statique, ou son comportement dynamique s'il est en mouvement. La lumière d'un laser vient se réfléchir sur le cantilever puis est captée par une photodiode. Ainsi, cette dernière enregistre chaque mouvement du cantilever. Le signal à sa sortie traduit donc ce mouvement. Enfin, un positionneur (scanner) piezo-électrique permet de contrôler la distance de l'échantillon par rapport à la pointe. Un AFM peut être utilisé selon plusieurs modes que nous allons détailler dans cette partie.

1.1.2 Le mode contact ou statique

Le mode statique est le premier mode à avoir été mis au point. Il a été inventé par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [1] à l'université de Stanford en Californie. Ici, le cantilever est statique, c'est à dire qu'il n'oscille pas. Grâce au scanner piezo-électrique, il est approché de l'échantillon suffisamment près pour que l'interaction entre la pointe et l'échantillon crée une déflexion du cantilever. Cette déflexion est ensuite mesurée via la photodiode qui délivre en sortie un signal proportionnel à la déflexion. Puis, le cantilever va être déplacé au dessus de l'échantillon. Au gré de la topographie de cet échantillon, la déflexion du cantilever varie. Un contrôleur de distance agit alors sur le piezo pour éloigner ou approcher l'échantillon de la pointe de façon à maintenir la déflexion constante. La topographie de l'échantillon est ainsi obtenue.

L'avantage du mode statique est qu'il est plus facile à mettre en œuvre que les modes dits « dynamiques » ou « non-contacts » que nous verrons plus tard. En effet, ce mode ne nécessite qu'une seule boucle de contrôle, appelée contrôleur de distance, tout comme en microscopie à effet tunnel (STM). En revanche, l'inconvénient majeur de ce mode est qu'il peut être destructeur pour l'échantillon et pour la pointe. Pour observer une déflexion du cantilever, il faut une force d'interaction pointe-échantillon F_{ts} minimale, c'est à dire suffisamment importante pour engendrer cette déflexion. Cette force minimale peut être atteinte lorsque la pointe est dans la partie attractive de la force d'interaction mais le cas échéant, il se produit souvent un « saut au contact » ce qui signifie que la pointe s'écrase sur la surface. Ceci se produit lorsque la constante de raideur du cantilever k_c devient inférieure à la raideur de la force d'interaction pointe-échantillon $k_{ts} = -\frac{\partial F_{ts}}{\partial d_{ts}}$, c'est-à-dire lorsque $k_c < k_{ts}$ avec d_{ts} la distance pointe-échantillon. Ce phénomène étant difficile à maîtriser, le mode statique ou contact se pratique toujours lorsque la force ressentie par le bout de la pointe est répulsive, ce qui correspond à une distance pointe-échantillon

extrêmement petite. À cette distance, la pointe et l'échantillon sont dits « en contact ». Le problème vient du fait que la force d'interaction globale entre la pointe et l'échantillon est attractive même si le bout de la pointe ressent une force répulsive. Cette force globale attractive presse la pointe sur la surface ce qui conduit dans la majorité des cas à la destruction irréversible de l'échantillon pendant le balayage de la pointe.

Pour parer à ce problème, il fallait donc trouver un moyen de réduire le contact ou de travailler dans le régime attractif en évitant les sauts au contact non maîtrisés de la pointe. C'est pour cette raison qu'a été proposé le mode modulation d'amplitude.

1.1.3 Le mode modulation d'amplitude (AM)

Ce mode fut utilisé pour la première fois en 1987 par Martin *et al.* [2], puis repris et développé en 1993 par Zhong *et al.* [3]. Ici, le cantilever est dynamique. Il est supporté par un scanner piezo-électrique qui est excité par un signal électrique sinusoïdal appelé signal exciteur. Ceci va avoir pour conséquence la mise en oscillation du cantilever. Le mouvement de ce dernier peut alors être considéré comme des oscillations forcées et amorties d'un oscillateur harmonique (Figure 1.2).

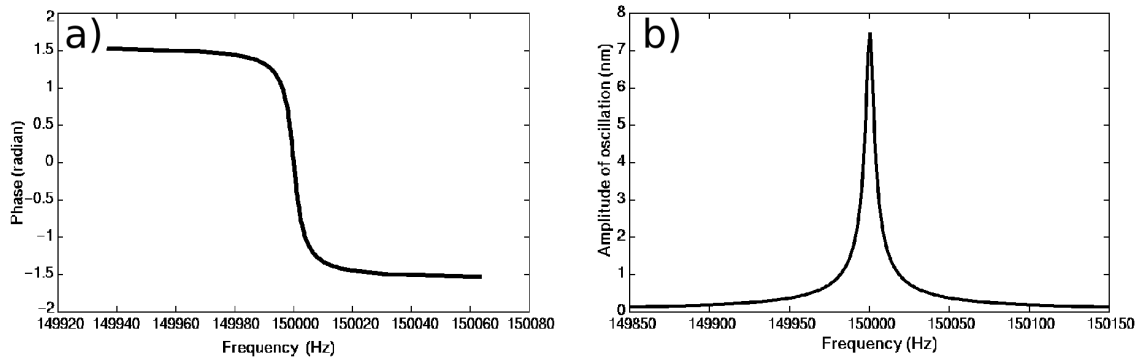


FIG. 1.2 a) Phase de l'oscillateur en fonction de la fréquence du signal exciteur.
b) Amplitude de l'oscillateur en fonction de la fréquence du signal exciteur.

L'oscillation du cantilever permet d'éviter le saut au contact de la pointe car lorsque celle-ci est au plus près de l'échantillon, une force de rappel proportionnelle à l'amplitude d'oscillation A_c et à la raideur k_c du cantilever va contrer les forces attractives responsables du saut au contact $\min(F_{ts})$. La règle à respecter pour éviter le saut au contact

devient alors : $A_c k_c > \max(-F_{ts})$. Dans le mode AM, la fréquence d'oscillation est maintenue constante et proche, voire égale, à la fréquence de résonance initiale du cantilever f_0 , c'est à dire la fréquence de résonance du cantilever lorsqu'il n'est soumis à aucune force d'interaction. Les variations de la force d'interaction pointe-surface entraînent un décalage de la fréquence de résonance du cantilever (Figure 1.3), noté Δf , et donc une variation de l'amplitude d'oscillation (Figure 1.2b).

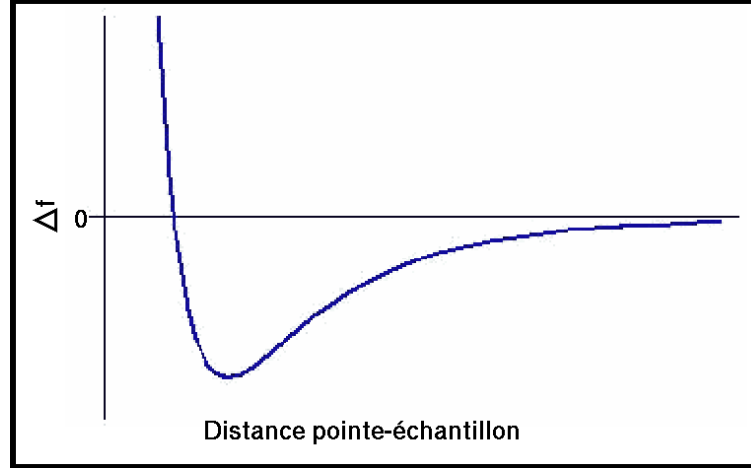


FIG. 1.3 Évolution de Δf en fonction de la distance pointe-échantillon

Cette variation est détectée par la photodiode qui enregistre le mouvement du cantilever et produit en sortie un signal sinusoïdal. L'amplitude de ce signal est proportionnelle à l'amplitude d'oscillation du cantilever. Donc, les variations de l'amplitude d'oscillation du cantilever sont obtenues par démodulation de l'amplitude du signal de sortie de la photodiode. Ainsi, comme Δf est fonction des interactions pointe-échantillon qui dépendent elles-mêmes de la distance pointe-échantillon, les variations de l'amplitude d'oscillation donnent accès à la topographie de l'échantillon. Le mode AM permet de limiter la détérioration de l'échantillon en travaillant soit avec un contact pointe-échantillon intermittent, appelé mode « tapping », soit en mode non contact. Le mode AM apporte donc une solution efficace au problème rencontré avec le mode contact. Cependant, ce mode est également limité. En effet, suite à une perturbation, l'amplitude d'oscillation se stabilise après un temps $\tau_c = \frac{Q_c}{\pi f_0}$, Q_c étant le facteur de qualité du cantilever et f_0 sa fréquence de résonance. Or, dans le cas d'oscillations forcées et amorties, le facteur de qualité peut s'écrire : $Q_c = \frac{m 2\pi f_0}{\alpha}$, avec m la masse effective du cantilever et α le coefficient

de frottement. On voit bien que plus α est faible, plus le facteur de qualité Q_c sera élevé (résonance aiguë) et le temps de stabilisation τ_c sera élevé. C'est pourquoi le mode AM est très efficace dans l'air ou dans des liquides où Q_c est très faible (de quelques unités à quelques centaines) donnant ainsi un temps de stabilisation τ_c court. Ceci n'est plus le cas dans l'ultra haut vide (UHV) car ici, Q_c est de l'ordre 30000. Le temps de stabilisation de l'amplitude, après une perturbation, est multiplié par un facteur pouvant aller de 100 à 10000 ce qui rend le temps d'acquisition d'une image excessivement long interdisant l'utilisation du mode AM sous UHV.

1.1.4 Le mode modulation de fréquence (FM)

Le mode FM-AFM a été développé par Albrecht *et al.* à partir de 1991 [4]. Ce mode permet d'atteindre une résolution sub-atomique et sub-moléculaire [5–8]. Depuis le travail pionnier réalisé par F. Giessibl qui a obtenu la résolution atomique sur la surface Si(111)-(7×7) [9], une large variété de surfaces a été observée à l'échelle atomique. Par exemple, des détails atomiques ont été obtenus sur des surfaces conductrices et semi-conductrices telles que NiAl [10,11], CaCO₃ [12], TiO₂ [13–15], NiO [16], le graphite [17–24], Si [25–31], Ge [32], GaAs [33] et InSb [34] pour n'en citer que quelques unes. Complémentairement au STM, l'AFM peut également être utilisé sur des surfaces isolantes. Ainsi, des images de haute résolution ont été obtenues sur MgO [35–37], NaCl [38–42], KBr [43–47], CaF₂ [48] et sur le diamant [49], résolvant des problèmes récurrents de caractérisations structurales. À l'heure actuelle, le FM-AFM est devenu un outil de caractérisation performant et de plus en plus de groupes à travers le monde sont intéressés par cette technique.

Dans ce mode, l'amplitude d'oscillation du cantilever est maintenue constante via un contrôleur d'amplitude (AC). Lorsque la pointe est suffisamment loin de l'échantillon pour négliger les interactions pointe-échantillon, le cantilever est excité à sa fréquence de résonance f_0 . Après une phase de stabilisation, dont la durée peut être estimée à $t_{\text{steady}} \simeq \frac{2Q}{f_0}$, le cantilever oscille à la fréquence f_0 avec une amplitude $A_o = A_{\text{set}}$ avec A_{set} l'amplitude de consigne imposée par l'AC. Il peut alors être assimilé à un oscillateur harmonique dont les oscillations sont forcées et amorties. À ce moment-là, le cantilever est approché de l'échantillon. L'interaction pointe-échantillon n'est alors plus négligeable et perturbe l'oscillation ce qui entraîne un décalage de la fréquence de résonance du cantilever Δf quasi-instantané. Le temps relatif au phénomène du décalage de la fréquence est de l'ordre

de $\frac{1}{f_0} \approx 10^{-6}$ s. Une boucle à verrouillage de phase (PLL) détecte les variations de Δf et génère un signal d'excitation dont la fréquence est égale à la fréquence de résonance modifiée du cantilever ($f_0 + \Delta f$). Le cantilever est donc toujours excité à sa fréquence de résonance. Ainsi, la réponse en amplitude du cantilever par rapport à l'excitation est toujours maximale. Enfin, lors du déplacement du cantilever au dessus de la surface, Δf varie au gré des interactions (Figure 1.3). En imposant à Δf de rester égal à une consigne via un contrôleur de distance (DC), la topographie de l'échantillon devient accessible. Le fonctionnement des boucles AC et DC ainsi que celui de la PLL seront détaillés un peu plus tard.

Lorsque les oscillations du cantilever sont stables, l'énergie du cantilever reste constante. En effet, comme dans le cas d'un oscillateur harmonique, l'énergie perdue par dissipation est compensée par l'énergie apportée via l'excitation. Le signal d'excitation donne donc directement accès à l'énergie dissipée. Cette énergie se divise en trois catégories. Premièrement, une partie de cette énergie est due à l'amortissement du cantilever indépendamment de l'interaction pointe-surface. Cet amortissement peut être dû aux frottements avec le milieu (bien qu'ils soient quasi-inexistants sous UHV) mais il a surtout une origine mécanique liée aux propriétés du matériau. Cette énergie, moyennée sur plusieurs cycles d'oscillations et notée E_{d_0} , est constante. Deuxièmement, il y a l'énergie de dissipation dite apparente due aux temps de réponse des différents contrôleurs. Le fait d'exciter le cantilever à sa fréquence de résonance limite le travail du contrôleur d'amplitude et donc limite la dissipation apparente. Enfin, il y a l'énergie de dissipation due à l'interaction pointe-échantillon. Prenons un exemple. Si, lors d'un cycle d'oscillation, la pointe modifie la géométrie de l'échantillon lorsqu'elle en est le plus proche (c'est-à-dire en position basse), et que cette modification ne disparaisse que lorsque la pointe est en position haute, alors il y a dissipation d'énergie. En effet, dans ce cas, la force s'exerçant sur la pointe à l'aller sera différente au retour. De plus ce cas là est mesurable expérimentalement car il se produit de façon statistique sur plusieurs cycles d'oscillation. Or, comme l'énergie dissipée est moyennée sur plusieurs cycles, un phénomène qui n'intervient qu'une seule fois (à la première oscillation) sera quasi-invisible. Donc, en diminuant la dissipation apparente et en connaissant la valeur constante de E_{d_0} , il est donc possible d'en déduire la dissipation en énergie due uniquement aux interactions pointe-échantillon. Nous reviendrons sur la

dissipation en FM-AFM plus loin dans ce manuscrit.

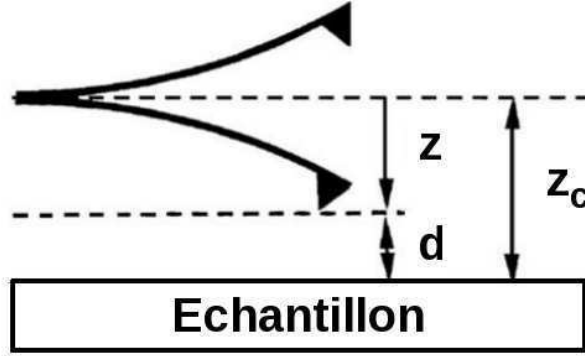


FIG. 1.4 Définition des distances d , z et z_c

Revenons maintenant sur les origines du décalage de la fréquence de résonance du cantilever Δf lorsque celui-ci est soumis à une force d'interaction F_{ts} . En effet, les modes dynamiques, FM et AM, ne pourraient exister sans ce phénomène. Dans le cas du mode FM et en se référant à la figure 1.4, l'équation du mouvement de la pointe limitée à une dimension est

$$m\ddot{z}(t) + \alpha \dot{z}(t) + k_c z(t) = k_c \Xi_{exc}(t) + F_{ts} [z_c + z(t)], \quad (1.1)$$

avec $2\pi f_0 = \omega_0 = \sqrt{\frac{k_c}{m}}$, $\alpha = \frac{k_c}{Q\omega_0}$ le coefficient d'amortissement, $\Xi_{exc}(t)$ la force excitatrice et m la masse effective de la pointe. Nous avons vu au paragraphe précédent que l'énergie dissipée est exactement compensée par l'excitation. Nous pouvons, en première approximation, considérer que les termes d'amortissement et d'excitation s'annulent l'un l'autre. L'équation du mouvement devient alors

$$m\ddot{z}(t) + k_c z(t) = F_{ts} [z_c + z(t)]. \quad (1.2)$$

Si maintenant nous nous plaçons dans le cas de très petites amplitudes d'oscillation, c'est à dire $z(t) \ll z_c$, nous pouvons réécrire $F_{ts}[z_c + z(t)]$ à l'aide d'un développement limité autour de la position moyenne z_c ce qui nous donne

$$F_{ts} [z_c + z(t)] = \frac{\partial F_{ts}(z_c)}{\partial z_c} z(t) = -k_{ts}(z_c) z(t). \quad (1.3)$$

En remplaçant $F_{ts}[z_c + z(t)]$ par son expression dans (1.2), il vient

$$m\ddot{z}(t) + [k_c + k_{ts}(z_c)] z(t) = 0. \quad (1.4)$$

On sait que la solution de ce type d'équation est de la forme $e^{j\tilde{\omega}t}$ où $\tilde{\omega}$ représente la fréquence angulaire de résonance décalée soit $\tilde{\omega} = \omega_0 + \Delta\omega$. Dans notre cas, nous avons

$$\tilde{\omega} = \sqrt{\frac{k_c + k_{ts}(z_c)}{m}} = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{k_{ts}(z_c)}{k_c}}. \quad (1.5)$$

Or, en considérant le cas où $k_{ts} \ll k_c$, (1.5) devient

$$\tilde{\omega} = \omega_0 + \omega_0 \frac{k_{ts}(z_c)}{2k_c}, \quad (1.6)$$

soit

$$\omega_0 + \Delta\omega = \omega_0 + \omega_0 \frac{k_{ts}(z_c)}{2k_c}, \quad (1.7)$$

d'où

$$\Delta\omega = \omega_0 \frac{k_{ts}(z_c)}{2k_c}, \quad (1.8)$$

$\Rightarrow$

$$\Delta f = f_0 \frac{k_{ts}(z_c)}{2k_c}. \quad (1.9)$$

Nous obtenons donc, dans la limite des petites amplitudes d'oscillation et pour $k_{ts} \ll k_c$, une expression simple du décalage de la fréquence de résonance. Cette expression montre que dans ce cas limite, Δf dépend de la fréquence de résonance et de la constante de raideur du cantilever ainsi que de la raideur, ou gradient, de la force d'interaction à la position moyenne z_c .

Dans le cas des grandes amplitudes, l'approximation linéaire de F_{ts} que nous avons faite n'est plus valide. Ici, la force de rappel $k_c A_0$, de l'ordre de quelques centaines de nN, est très grande devant la force d'interaction F_{ts} , de l'ordre de quelques nN. Dans ces conditions, le cantilever peut être considéré comme un oscillateur harmonique faiblement perturbé. Il est donc possible de déterminer une expression de Δf en utilisant la théorie des perturbations classique du premier ordre. Le résultat principal obtenu via cette méthode

est la relation suivante entre Δf et la moyenne de F_{ts} sur un cycle d'oscillation :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{k_c A_o^2} \langle F_{ts} z \rangle = -\frac{f_0}{k_c A_o^2} \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} F_{ts} [d + A_o + A_o \cos(2\pi f_0 t)] A_o \cos(2\pi f_0 t) dt. \quad (1.10)$$

d'où $\Delta f = \Delta f(d, A_o, k_c, f_0)$. Nous voyons que, dans ce cas, Δf dépend de la moyenne de la force ressentie par la pointe sur un cycle complet d'oscillation. Par comparaison avec le cas des petites amplitudes, on retrouve la dépendance de Δf en f_0 et k_c . Celle en z_c , la distance moyenne pointe-échantillon, est remplacée par une dépendance en d , la distance minimale pointe-échantillon, et en A_o , l'amplitude d'oscillation.

Les expressions (1.9) et (1.10) nous permettent de comprendre quels sont les paramètres qui influent sur la valeur de Δf . Ceci va nous permettre de jouer avec ces paramètres en remplaçant, par exemple, le cantilever par un autre type de capteur, de façon à amplifier les variations du Δf en fonction des interaction et donc d'augmenter la résolution.

1.1.5 Le diapason (tuning fork)

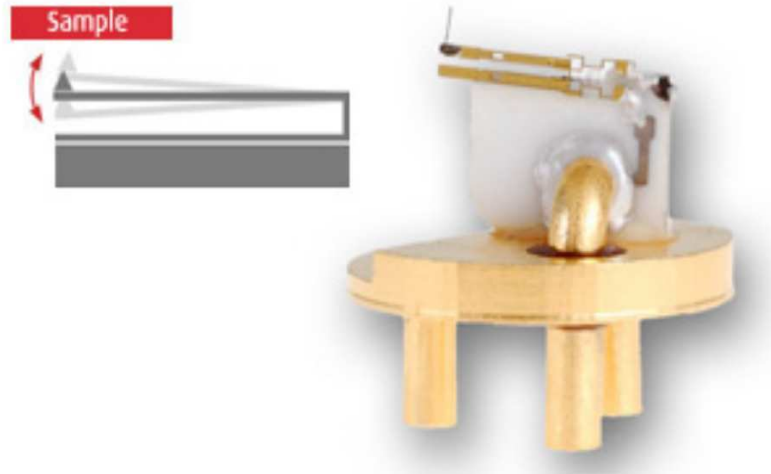


FIG. 1.5 Schéma et photographie d'un capteur *qPlus* (<http://www.omicron.de>)

Dans la machine AFM, le cantilever peut parfois être remplacé par un diapason [50] illustré figure 1.5. Ce dispositif est composé d'un diapason avec une pointe collée à une extrémité et cette forme particulière lui confère une constante de raideur k_q bien plus grande que celle d'un cantilever classique avec typiquement :

$k_q = 1800 \text{ N.m}^{-1} \gg k_c = 40 \text{ N.m}^{-1}$. Le fait d'avoir une constante de raideur 45 fois

plus grande qu'un cantilever lui permet d'osciller avec une amplitude d'oscillation A_o très petite, de l'ordre du dixième d'angström sans transgresser la consigne $A_o k_q > \max(-F_{ts})$ [51]. Ces très petites amplitudes permettent ensuite d'aller sonder les forces à courte portée, celles qui donnent la meilleure résolution, en limitant l'effet de forces à longue portée. De plus, une constante de raideur aussi forte permet d'aller sonder l'échantillon dans le régime répulsif proche tout en gardant le contrôle du mouvement de la sonde. Avant d'aller plus loin, il nous faut définir les forces à l'œuvre à cette échelle, c'est à dire celles qui sont responsables de ce que l'on appelle les régimes répulsif et attractif.

1.2 L'interaction pointe-échantillon

Dans cette section, nous allons introduire les énergies correspondant à l'interaction pointe-échantillon, c'est à dire à l'interaction pointe-molécule-surface. Nous commençons par décrire les différents types d'interaction intermoléculaires [52, 53] puis nous présenterons les modèles classiques et empiriques que nous avons implémentés dans le code.

1.2.1 Les types d'interactions intermoléculaires

L'énergie d'interaction entre n systèmes, E_{int} , s'obtient en soustrayant l'énergie des différents sous-systèmes isolés, E_a , de l'énergie totale du système global, E_{tot} , tel que :

$$E_{int} = E_{tot} - \sum_{a=1}^n E_a. \quad (1.11)$$

Il est d'usage de classer les différentes interactions en fonction de la distance à laquelle elles agissent et de la région où elles sont dominantes. La figure 1.6 illustre ce classement.

1.2.1.a Courte portée : région I

Cette région regroupe les interactions à courte portée. Le potentiel est majoritairement de nature répulsive. Ces interactions répulsives sont l'énergie de Coulomb, E_{Coul} , et l'énergie d'échange, E_{ch} . Ici, E_{Coul} provient principalement de la répulsion entre les charges négatives des nuages électroniques s'interpénétrant et de la répulsion entre les charges positives des noyaux atomiques.

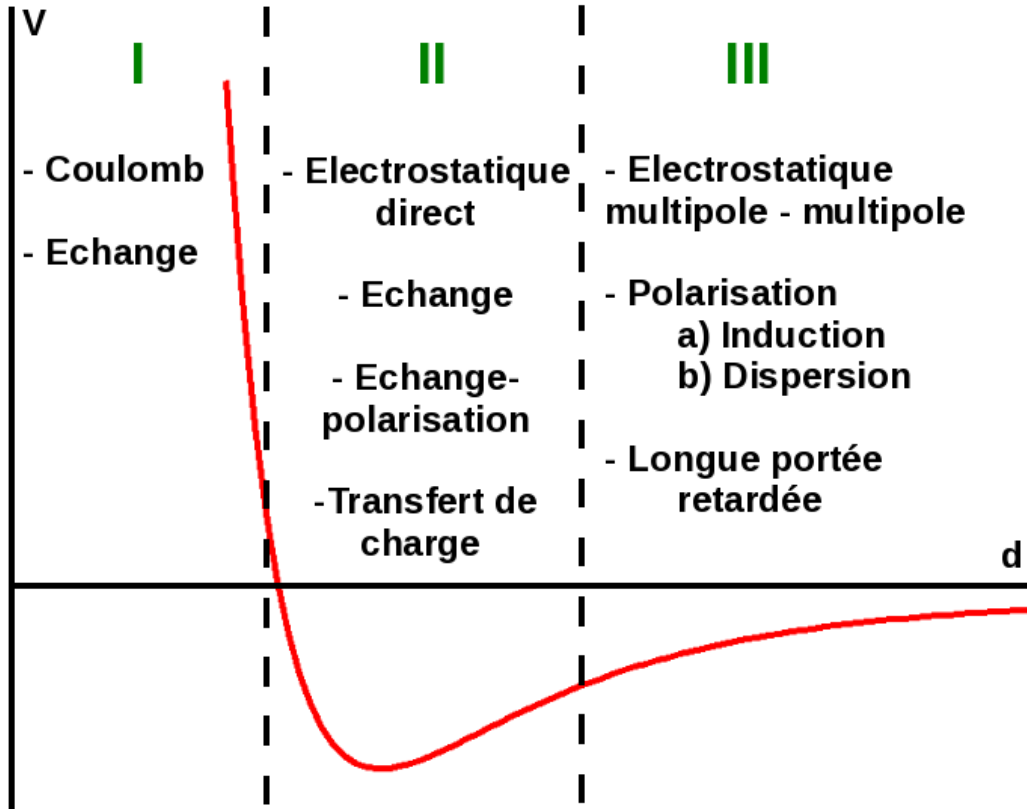


FIG. 1.6 Classification en 3 régions des interactions en présence.

L'énergie d'échange électronique trouve son origine dans le principe de Pauli qui stipule que deux fermions ne peuvent avoir le même état quantique dans une même région de l'espace. Ainsi, lorsque deux nuages électroniques sont approchés l'un de l'autre, non seulement il y a des interactions électrostatiques qui donnent E_{Coul} , mais également une interaction répulsive d'échange qui rend compte de l'impossibilité de recouvrement des fonctions d'onde électroniques. E_{ch} est purement quantique et n'a pas d'analogue classique.

1.2.1.b Portée intermédiaire : région II

Les interactions attractives et répulsives ont des amplitudes proches dans cette région. Cela crée un minimum d'énergie potentielle qui fournit au système son point d'équilibre. L'énergie d'interaction s'écrit :

$$E_{int} = E_{el} + E_{ch} + E_{ch-pol} + E_{trans}. \quad (1.12)$$

Ici l'énergie électrostatique n'est plus purement répulsive. Des termes attractifs entre les charges positives du noyaux d'un atome et la distribution de charges négatives des électrons d'un autre atome ne sont plus négligeables. Dans cette région, l'énergie électrostatique sera notée E_{el} et correspond à l'interaction électrostatique classique entre plusieurs systèmes chargés.

L'énergie d'échange E_{ch} est toujours présente dans cette région car il y a encore recouvrement des orbitales atomiques.

L'énergie de polarisation, qui sera détaillée dans la région 3, apparaît ici couplée à l'énergie d'échange. Elle est notée E_{ch-pol} . Cela traduit le fait que la redistribution des densités électroniques due à E_{ch} est influencée par la polarisation des nuages électroniques.

Un transfert de charge [54], ou d'électrons, peut également apparaître dans cette région. Le transfert peut avoir lieu entre deux molécules neutres. L'énergie nécessaire pour ce transfert provient non seulement de l'énergie cinétique des sous-systèmes interagissants, mais également de l'énergie du processus de dissociation ionisant. Le transfert d'électrons peut mener à une stabilisation du système. Par exemple, si une molécule avec un bas niveau d'ionisation interagit avec une molécule ayant une grande affinité électronique, un transfert de charge peut abaisser considérablement l'énergie totale du système.

1.2.1.c Longue portée : région III

Dans cette région, les effets d'échange peuvent être négligés. L'énergie de polarisation est dominante ici. Elle se divise en deux, l'interaction d'induction et l'interaction de dispersion.

L'interaction d'induction (E_{ind}), également appelée interaction de Debye [55], est une interaction du type dipôle permanent - dipôle induit. Elle met en jeu une particule polaire et une particule polarisable qui acquiert un moment dipolaire induit sous l'effet du champ électrique E créé par la particule polaire comme illustré dans la figure 1.7.

Soient α la polarisabilité de la particule (2), d la distance entre les deux particules et ε_0 la permittivité diélectrique du vide. On peut alors écrire l'expression de E_{ind} selon :

$$E_{ind}(d) = -\frac{p^2\alpha}{(4\pi\varepsilon_0)^2d^6} = -\frac{C_{ind}}{d^6}. \quad (1.13)$$

L'interaction de dispersion (E_{disp}) ou interaction de London [56] est une interaction

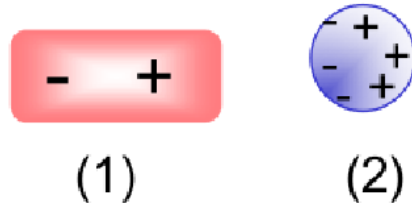


FIG. 1.7 (1) : Particule polaire avec un dipôle permanent p créant un champ électrique $\vec{E}$. (2) Particule polarisable

dipôle instantané - dipôle induit. E_{disp} est la conséquence du fait que deux particules apolaires peuvent également interagir entre elles. Par suite du mouvement des électrons par rapport au noyau dans chaque atome ainsi que de la proximité de deux particules (atomes ou molécules), les centres de masse des charges positives et négatives peuvent ne plus coïncider dans une des particules. Ceci va former, dans cette particule, un dipôle instantané ou temporaire, dont le moment dipolaire induit un dipôle dans l'autre particule comme illustré sur la figure 1.8.



FIG. 1.8 À gauche, deux particules ne possédant pas de moment dipolaire permanent ; à droite, interaction dipôle instantané-dipôle induit

L'expression de l'énergie de dispersion est de la forme [57] :

$$E_{disp}(d) \simeq -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 d^6} h\nu_i = -\frac{C_{disp}}{d^6}, \quad (1.14)$$

avec α_1 et α_2 la polarisabilité des particules (1) et (2) respectivement. ϵ_0 est la permittivité électrique du vide, d la distance entre les deux particules et $h\nu_i$ l'énergie d'ionisation. Notons que E_{disp} intervient dans tous les matériaux puisqu'elle décrit l'interaction entre atomes ou molécules ne possédant pas de moments dipolaires permanents.

L'interaction électrostatique se limite ici à l'interaction multipôle - multipôle, éga-

lement appelée interaction d'orientation et notée E_{ori} . Reinganum [58] fut le premier à considérer les interactions entre deux dipôles électriques permanents. Dans un système chargé et suite à l'agitation thermique, le moment dipolaire et le champ électrique peuvent prendre n'importe quelle orientation. Cependant, l'effet global n'est pas nul, car les orientations de plus faibles énergies sont privilégiées. Par la suite, Keesom [59] compléta cette énergie en considérant l'interaction électrostatique directe dipôle - quadripôle et quadripôle - quadripôle. C'est pourquoi les interactions d'orientations sont souvent appelées interactions de Keesom même si il serait plus correct de les appeler interactions de *Reinganum - Keesom*.

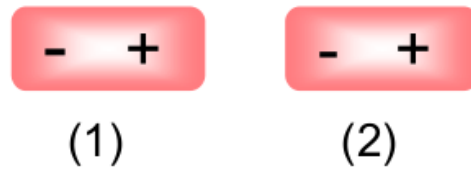


FIG. 1.9 Deux particules polaires (1) et (2) de moment dipolaire p_1 et p_2

Le cas de deux particules polaires est illustré figure 1.9, la particule (1) est dans le champ électrique E_2 créée par la particule (2) et réciproquement/inversement. L'expression de E_{ori} est de la forme :

$$E_{ori}(d) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T d^6} = -\frac{C_{ori}}{d^6}. \quad (1.15)$$

La somme des deux interactions de polarisation et de l'interaction d'orientation est appelée interaction de van der Waals et s'écrit :

$$E_{vdW}(d) = E_{ind}(d) + E_{disp}(d) + E_{ori}(d) = -\frac{C_{vdW}}{d^6}. \quad (1.16)$$

Toutes les interactions présentées précédemment ont été considérées comme instantanées. Le retard dû à la vitesse finie de la lumière n'a pas été pris en compte. Pourtant, quand les particules (atomes ou molécules) interagissent à longue distance, les effets du retard peuvent être d'une grande importance. En particulier dans le cas des interactions de dispersion, les effets de retard changent leur dépendance en distance. Ces effets de retard deviennent significatifs lorsque la distance entre les particules devient comparable à la longueur d'onde (λ) de la transition de la particule de l'état fondamental à l'état

excité. Casimir et Polder [60] ont réalisé la première étude théorique de ces effets et ont observé une dépendance de l'énergie de dispersion en $\frac{1}{d^7}$ contrairement au cas non-retardé en $\frac{1}{d^6}$ exprimé par la relation 1.15. À grande distance, le cas non-retardé devient alors un cas limite quand on fait tendre la vitesse de la lumière vers l'infini.

Enfin, s'il existe une différence de potentiel de contact, U , entre la pointe et l'échantillon, il apparaît une force capacitive qui dérive de l'énergie électrostatique du système $E = -\frac{1}{2}CU^2$ où C est la capacité pointe-échantillon [61, 62].

1.2.2 Limite classique et potentiels empiriques

1.2.2.a Limite classique

Désireux de calculer l'interaction pointe-échantillon à la volée (ce qui signifie pendant le temps d'exécution du programme), tout en gardant un temps de calcul raisonnable, nous avons fait le choix de décrire toutes les interactions dans la limite classique, c'est à dire à l'aide de champs de force semi-empiriques et en négligeant les interactions d'origine électroniques. Les systèmes que nous avons étudiés sont, pour la plupart, chimiquement inertes. Cela signifie que les interactions de van der Waals sont limitées aux interactions de dispersion et que l'énergie de transfert de charge est négligée. Enfin, un rayon de coupure pour les interactions, $R_{\text{cut}} = 20$ nm environ, centré sur chaque atome a été implémenté pour diminuer encore le temps de calcul numérique. R_{cut} nous a permis de limiter notre étude au régime non-retardé. En revanche, certaines de ces approximations ne nous ont pas permis de comprendre certains phénomènes et nous avons dû les reconsidérer en faisant appel à des calculs DFT. Ceci est détaillé au chapitre 3.

1.2.2.b Les potentiels empiriques

Des modèles de potentiels d'interaction atome-atome avec des paramètres déterminés expérimentalement sont communément utilisés dans différents problèmes physiques et chimiques. Le plus courant est le potentiel de Lennard-Jones [63]. Il a été initialement proposé pour l'étude des propriétés thermodynamiques des gaz rares et s'écrit sous la forme :

$$E_{LJ}(d) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right], \quad (1.17)$$

avec ϵ la profondeur du puits de potentiel et σ la distance où l'énergie s'annule. L'énergie minimale se situe à $d_{min} = 2^{1/6}\sigma$. Le terme attractif (négatif) correspond à l'interaction de dispersion dipôle-dipôle. Le terme répulsif (positif) est empirique. Il rend compte de l'ensemble des interactions à courte portée. Cela justifie l'emploi du terme semi-empirique.

En 1938, Buckingham [64] propose un autre modèle de potentiel [] qui se présente sous la forme :

$$E_{Buck}(d) = \frac{\epsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{d}{d_m} \right) \right] - \left(\frac{d_m}{d} \right)^6 \right\}, \quad (1.18)$$

où ϵ est la profondeur du puits de potentiel, d_m la distance à laquelle se trouve le minimum d'énergie et α caractérise la pente de l'exponentielle et donc de la répulsion.

Ces potentiels semi-empiriques, destinés à calculer des interactions atome-atome, peuvent être utilisés pour calculer l'interaction entre molécules en sommant l'interaction entre chaque atome d'une molécule avec les atomes des molécules voisines. Cependant, les surfaces et les pointes AFM sont constituées dans nos modèles de milliers d'atomes et le calcul d'interaction atome par atome serait beaucoup trop long.

1.2.2.c Interaction attractive sphère-plan

Pour pallier ce problème, les interactions de dispersion ont été intégrées pour des volumes aux géométries simples.

En 1937, H. C. Hamaker [65] a réalisé l'intégration de l'énergie de dispersion pour calculer l'interaction totale entre deux corps macroscopiques. Pour cela, il a supposé que l'interaction totale peut être obtenue par la sommation par paire de contributions individuelles. De plus, il a supposé que cette sommation peut être remplacée par une intégration sur le volume des deux corps considérés divisés en volumes élémentaires dV avec une densité d'atomes ρ . Enfin, il a également supposé que ρ et C_{disp} sont uniformes dans les deux corps. En considérant une sphère de rayon R interagissant avec une surface infinie éloignée de l'une de l'autre d'une distance d , l'énergie d'interaction entre ces deux corps est donnée par :

$$E_{Sphere-Plan} = -\frac{HR}{6d^2}, \quad (1.19)$$

avec H la constante de Hamaker :

$$H = \pi^2 C_{disp} \rho_1 \rho_2. \quad (1.20)$$

Nous avons utilisé ce potentiel régulièrement dans ce travail pour décrire l'interaction du bout de la pointe avec l'échantillon étudié.

1.3 L'AFM numérique (n-AFM)

Différentes approches ont été proposées pour décrire le FM-AFM de façon théorique [66–69]. Dans notre cas, le n-AFM est un programme numérique codé en FORTRAN 90. Il est la continuité du simulateur AFM, codé en langage C, de L. Nony *et al.* [70]. Il permet de simuler le comportement d'un FM-AFM travaillant sous UHV. Nous allons voir que les oscillations du cantilever ainsi que les trois boucles de rétroaction y sont décrites de façon très réaliste.

1.3.1 Structure du code

Le code du n-AFM est composé de trois boucles imbriquées [68, 70, 71] comme illustré sur la figure 1.10. La boucle oscillateur, la plus à l'intérieur des trois, est celle qui s'exécute le plus souvent. À chacune de ses exécutions, le temps est incrémenté de $\delta t = 2,5$ ns ce qui signifie que la fréquence d'échantillonnage du n-AFM est de 400 MHz. Cela correspond à un déplacement moyen de la pointe de 7.5 pm. Ainsi, le nombre de points enregistrés par cycle d'oscillation est suffisant pour le fonctionnement des boucles de rétroaction. Dans cette boucle, la nouvelle position de la pointe est donc déterminée ainsi que la force d'interaction pointe-échantillon à cette nouvelle position .

Ensuite, lorsque cette boucle est exécutée 20 fois, la boucle PLL est exécutée une fois. Ceci signifie que la fréquence d'exécution de la PLL est de 20 MHz. Cela correspond à la fréquence d'échantillonnage typique des PLL commerciales.

Enfin, lorsque la boucle d'oscillateur est exécutée 40000 fois, i.e lorsque la boucle PLL est exécutée 2000 fois, la boucle contrôleur est exécutée une fois. Sa fréquence d'exécution est donc de 10 kHz. L'acquisition des données lors d'un balayage est effectuée dans cette

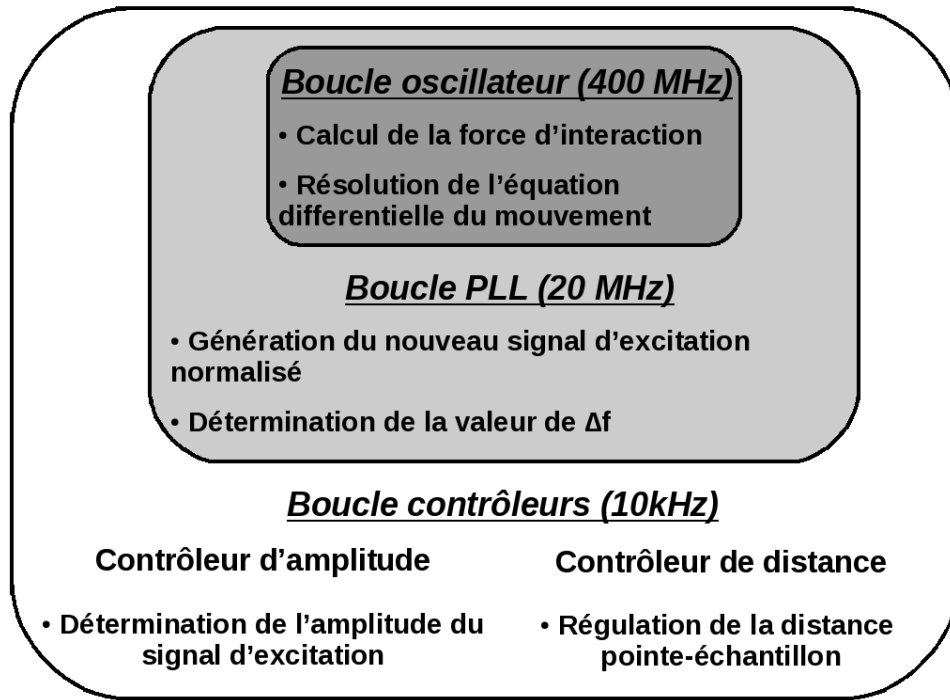


FIG. 1.10 Représentation des trois boucles principales de code du n-AFM

boucle, en plus de l'exécution des contrôleurs AC et DC.

1.3.2 Description numérique du mouvement de la pointe

Le mouvement de la pointe à l'extrémité du cantilever est régi par l'équation suivante :

$$\ddot{z}(t) + \Gamma_0 \dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \omega_0^2 \Xi_{exc}(t) + \frac{\omega_0^2 F_{int}(t)}{k_c}, \quad (1.21)$$

où $\Gamma_0 = \frac{\omega_0}{Q}$ est le terme d'amortissement pour le cantilever libre, c'est à dire sans interaction avec l'échantillon. $\Xi_{exc}(t)$ est la valeur instantanée de l'amplitude du signal d'excitation et $F_{int}(t)$ est la force d'interaction pointe-échantillon. À chaque exécution de la boucle oscillateur, cette équation doit être résolue pour déterminer la position de la pointe à l'instant $t + \delta t$. Pour résoudre numériquement cette équation, nous utilisons l'algorithme de Verlet *leap - frog* ci-dessous :

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t + \frac{1}{2} \delta t) \quad (1.22)$$

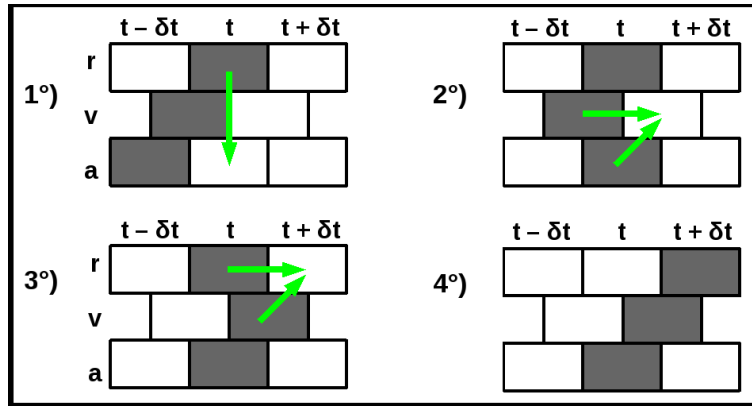


FIG. 1.11 Représentation schématique de l'algorithme de Verlet leap-frog.

$$v(t + \frac{1}{2}\delta t) = v(t - \frac{1}{2}\delta t) + \delta t a(t) \quad (1.23)$$

Comme nous pouvons le voir figure 1.11, les variables enregistrées, dont il faudra fournir une valeur initiale (pour $t = 0$), sont la position de la pointe à l'instant t , notée $r(t)$, son accélération au temps précédent, notée $a(t - \delta t)$ et sa vitesse à mi-pas notée $v(t + \frac{1}{2}\delta t)$.

Pour résoudre l'équation du mouvement (1.29), il faut donc à chaque pas de temps : les trois paramètres nécessaires pour utiliser l'algorithme *leap-frog*, la valeur instantanée de l'amplitude du signal d'excitation $\Xi_{exc}(t)$ et la valeur de la force d'interaction pointe-échantillon $F_{int}(t)$ dont nous allons parler dans le paragraphe suivant.

1.3.3 Description du champ de forces

Initialement, dans le simulateur AFM de L. Nony *et al.* [70], la force d'interaction pointe-échantillon était pré-calculée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [72–75], puis interpolées (afin d'augmenter la résolution) pour un nombre de positions de la pointe quadrillant l'espace dans lequel elle évolue durant une acquisitions de données. Toutes ces valeurs étaient ensuite stockées dans un tableau à quatre colonnes : la position (x, y, z) et la valeur de la force correspondant. Ainsi, lors de la simulation, le n-AFM allait, à chaque pas de temps, piocher dans le tableau la valeur de la force correspondant ou s'approchant au maximum de la position spatiale actuelle de la pointe. L'avantage de cette méthode est la précision et la pertinence des calculs DFT. En revanche, les calculs DFT offrent également quelques inconvénients. Premièrement, le temps

de calcul de la force d'interaction en plusieurs milliers de points est extrêmement long. Deuxièmement, les calculs DFT donnent, pour chaque position de la pointe, l'énergie d'interaction minimale, c'est à dire après optimisation ou relaxation maximale du système pointe-échantillon. Ceci interdit donc de considérer l'agitation thermique des atomes ainsi que les effets dynamiques qui sont pourtant nécessaires lorsque l'on veut, par exemple, étudier les phénomènes de dissipation en FM-AFM. L'utilisation de la DFT dynamique pourrait être utile dans ce cas mais avec un coût computationnel prohibitif.

Suite à ces considérations, nos regards se sont tournés vers la dynamique moléculaire et donc, en premier lieu, vers les potentiels empiriques. Étant donné que nous nous destinions, pendant ce travail de thèse, à étudier des systèmes carbonés, comme le graphite ou le graphène, et d'autres systèmes type carbure de silicium (SiC), le potentiel empirique MM4 [76–79] de type Buckingham nous a paru bien adapté. L'expression de ce potentiel est la suivante :

$$\begin{aligned} E^{i-j} &= \varepsilon^\alpha (1,84.10^5 e^{-\frac{12,0}{P}} - 2,25P^6) \quad Si P \leq 3,02 \\ &= \varepsilon^\alpha 192,27 P^2 \quad Si P > 3,02 \end{aligned} \quad (1.24)$$

avec $\varepsilon^\alpha = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$ la profondeur du puits de potentiel, $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ la dureté des atomes i et j (kcal/mol), $P = \frac{R_{vdw}}{R}$ où $R_{vdw} = r_i + r_j$ est la distance de van der Waals à l'équilibre (Å) et R la distance interatomique effective (Å) entre les atomes i et j .

La description de la pointe utilisée dans le n-AFM est la suivante. Elle est composée d'un nano-cluster d'atomes représentant son apex supporté par une sphère d'un rayon de 40 Å [80]. L'interaction entre l'apex et l'échantillon sera calculée via le potentiel empirique de paires MM4. L'interaction entre la sphère et l'échantillon sera décrite par l'interaction sphère-plan de van der Waals comme nous l'avons annoncé au chapitre 1.2.1. Dans la suite, nous préciserons, pour chaque calcul, le type de cluster et les paramètres utilisés pour décrire l'interaction.

1.3.4 PLL : boucle à verrouillage de phase

Nous allons maintenant décrire le fonctionnement de la PLL telle qu'elle est implémentée dans le code du n-AFM. La PLL a deux fonctions, que nous allons détailler ici : démodulateur de fréquence et générateur de signal synchronisé. Comme nous l'avons dit

précédemment, le signal, à la sortie de la photodiode, traduit le mouvement de la pointe. Il est de la forme $A_o \sin \tilde{\omega}_0 t$ où A_o est l'amplitude d'oscillation de la pointe, $\tilde{\omega}_0$ la fréquence

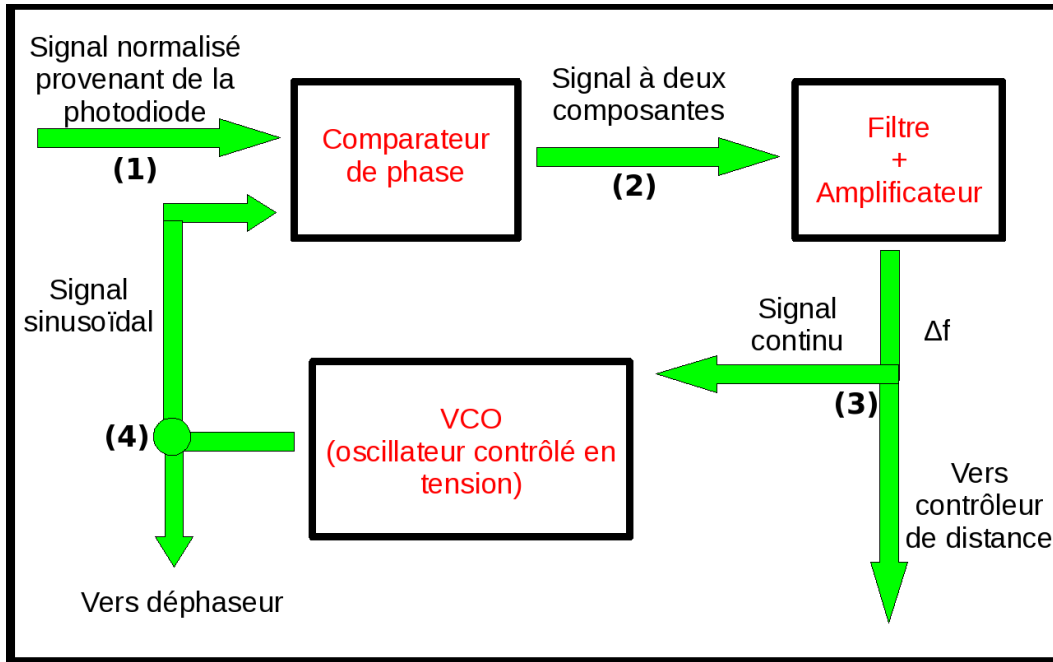


FIG. 1.12 Schéma de la PLL.

angulaire de résonance du cantilever décalée par rapport à la fréquence angulaire de résonance du cantilever libre ω_0 . De ce signal est extraite l'amplitude A_o qui est envoyée vers le contrôleur d'amplitude dont nous décrirons le fonctionnement dans le paragraphe suivant. Le signal est normalisé, c'est-à-dire qu'il est divisé par A_o , puis envoyé en entrée de la PLL. Sur la figure 1.12, cette opération correspond au point (1). Au même instant, au point (4) de cette même figure, un oscillateur contrôlé en tension (VCO), délivre un signal sinusoïdal normalisé en amplitude dont la fréquence angulaire a été initialisée à ω_0 . Les deux signaux sont envoyés à l'entrée d'un comparateur de phase. Ce dernier va les multiplier. Il délivre en sortie un signal à deux composantes, une composante basse fréquence en $\tilde{\omega}_0 - \omega_0$ et une composante haute fréquence en $\tilde{\omega}_0 + \omega_0$. Sur la figure 1.12, nous sommes au point (2). Remarquons que la composante basse fréquence contient l'information que nous recherchons, à savoir le décalage de la fréquence de résonance $\Delta f = \frac{\tilde{\omega}_0 - \omega_0}{2\pi}$. Il faut donc éliminer la composante haute fréquence. Pour cela, le signal est filtré par un filtre passe-bas puis amplifié. Nous ne conservons donc que la composante basse fréquence au point (3). Le signal peut maintenant être considéré comme quasi-continu, car sa fréquence est de l'ordre de quelques Hertz. Son amplitude est proportionnelle au décalage de

la fréquence de résonance $2\pi\Delta f$. En réalité, il est proportionnel au décalage instantané de la fréquence de résonance, c'est à dire le décalage qui s'est opéré entre deux interventions de la PLL. Nous avons vu, au paragraphe 1.3.1, que la fréquence d'exécution de la PLL est de 20 MHz, sachant qu'elle moyenne le signal d'entrée 400 fois avant de délivrer un signal en sortie. Ceci signifie que le décalage de la fréquence de résonance est calculé à une fréquence de 50 kHz. Entre deux mesures de Δf , il s'écoule donc 2×10^{-5} seconde. Ainsi, le signal en sortie du filtre passe-bas est proportionnel au décalage de la fréquence de résonance qui s'est opéré pendant $20 \mu s$. Il sera ensuite ajouté au décalage déjà enregistré pour obtenir le Δf total. Cette valeur sera enfin envoyée vers le contrôleur de distance. Nous venons de voir la première fonction de la PLL, la démodulation de la fréquence.

Dans le même temps, le signal proportionnel au décalage instantané de la fréquence de résonance est envoyé dans le VCO. Ce dernier va décaler la fréquence du signal qu'il génère en sortie proportionnellement au signal qu'il reçoit en entrée. Au point (4) sur la figure 1.12, nous avons maintenant un signal toujours normalisé mais avec une fréquence égale à $\tilde{\omega}_0$. Ce signal est ensuite renvoyé en entrée du comparateur de phase. Si, à la prochaine intervention de la PLL, il n'y a pas eu de décalage supplémentaire de la fréquence de résonance, alors le signal basse fréquence obtenue en sortie du comparateur sera nul ($\tilde{\omega}_0 - \tilde{\omega}_0$), ainsi que le décalage de la fréquence de résonance instantané sur cette période. Revenons au point (4) sur la figure 1.12, le signal généré par le VCO est donc synchronisé avec le signal d'entrée de la PLL (même fréquence et même phase) et est envoyé vers un déphaseur. Ce signal sera utilisé par la suite comme signal excitateur pour le cantilever. Ceci est la deuxième fonction de la PLL.

Notons que, depuis la fin des années 90, un intérêt grandissant est porté au développement d'AFM en mode multifréquence et qui part du principe que toutes les informations sur les propriétés de l'échantillon sont encodées dans le mouvement de la pointe. Or, la dynamique du cantilever est hautement non-linéaire. C'est pourquoi les harmoniques et les composants des modes propres inférieurs sont une partie intégrante du mouvement de la pointe [81]. Les méthodes AFM multifréquence impliquent l'excitation et/ou la détection de plusieurs fréquences d'oscillation de la pointe. Ces fréquences sont habituellement associées aux harmoniques supérieures de l'oscillation ou aux modes propres du cantilever. Les systèmes d'excitation/détection multifréquences fournissent de meilleures sensibilité et précision car elles permettent de décoder les informations générées par la région non-

linéaire de l'interaction pointe-surface. Nous ne parlerons pas d'avantage de ce mode dans ce travail de thèse bien que son étude théorique soit possible avec l'AFM numérique.

1.3.5 Déphaseur ou retardateur

Au chapitre 1.1.4, nous avons vu que, dans le mode FM-AFM, et une fois les oscillations stabilisées, nous pouvons considérer la pointe comme un oscillateur harmonique excité à sa fréquence de résonance et dont les oscillations sont forcées et amorties. Dans ce contexte là, comme on peut le voir figure 1.2a), le signal exciteur et les oscillations du cantilever sont en quadrature de phase, c'est-à-dire qu'ils sont déphasés de $-\frac{\pi}{2}$. Le signal reçu en entrée de la PLL est donc en quadrature de phase avec le signal exciteur. Or, le signal généré par la PLL est synchronisé avec celui qu'elle reçoit en entrée. Il est donc également en quadrature de phase avec le signal exciteur. Il est donc nécessaire, avant d'utiliser le signal PLL comme nouveau signal d'excitation, de le remettre en phase avec le signal exciteur. C'est pourquoi il faut déphaser le signal généré par la PLL de $\frac{\pi}{2}$. On dit aussi qu'il faut retarder le signal généré par la PLL. En général et par la suite, nous considérerons que le déphaseur est inclu dans la PLL.

1.3.6 Les contrôleurs d'amplitude (AC) et de distance (DC)

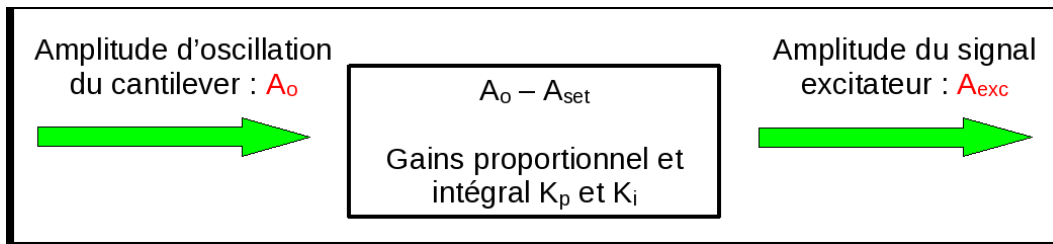


FIG. 1.13 Schéma du contrôleur d'amplitude

L'AC reçoit en entrée l'amplitude d'oscillation A_o du cantilever comme illustré figure 1.13. A_o va ensuite être comparée à l'amplitude de consigne A_{set} choisie par l'expérimentateur. La valeur de la différence $A_o - A_{set}$ est alors traitée via des gains proportionnel et intégral, respectivement K_P^{AC} et K_I^{AC} , afin de déterminer l'amplitude d'excitation A_{exc} .

adaptée pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante et égale à A_{set} .

$$A_{\text{exc}}(t_i) = K_P^{AC} [A_{\text{set}} - A_o(t_i)] + \sum_{k=0}^i K_I^{AC} [A_{\text{set}} - A_o(t_k)] \Delta t_c, \quad (1.25)$$

où Δt_c est le temps entre deux interventions de l'AC. A_{exc} sera ensuite multipliée par le signal normalisé généré par la PLL pour constituer le signal excitateur complet.

Le fonctionnement du DC est très similaire. Il reçoit en entrée le signal Δf , le compare à la consigne Δf_{set} et calcule, via un jeu de gains proportionnel et intégral, K_P^{DC} et K_I^{DC} respectivement, la distance $D(t)$ où doit se positionner le cantilever pour maintenir Δf constant et égal à Δf_{set} .

$$D_t(t_i) = D(t_{DC}) + K_P^{DC} [\Delta f_{\text{set}} - \Delta f(t_i)] + \sum_{k>t_{DC}}^i K_I^{DC} [\Delta f_{\text{set}} - \Delta f(t_k)] \Delta t_c, \quad (1.26)$$

où $D(t_{DC})$ est la distance pointe-échantillon lorsque le DC est engagé. $D(t)$ est ensuite injectée dans l'équation du mouvement de la pointe (1.29).

1.3.7 Petite synthèse

Nous avons vu que le signal traduisant le mouvement de la pointe est normalisé puis envoyé vers la PLL. Celle-ci calcule alors le décalage instantané de la fréquence de résonance. En additionnant ce décalage après chaque exécution de la PLL, on obtient le Δf qui est envoyé au contrôleur de distance. Le DC compare Δf avec la consigne et injecte la distance pointe-échantillon D dans l'équation du mouvement. Parallèlement, la PLL va générer un signal synchronisé avec son signal d'entrée, puis le déphaser. Le nouveau signal normalisé et propre est ainsi obtenu. Dans un même temps, le contrôleur d'amplitude reçoit l'amplitude d'oscillation A_o qu'il compare avec la consigne et calcule l'amplitude d'excitation nécessaire A_{exc} . A_{exc} est alors multiplié par le signal normalisé généré par la PLL pour former le signal d'excitation final. Enfin, ce nouveau signal d'excitation est injecté dans l'équation du mouvement de la pointe. Cette synthèse est illustrée figure 1.14.

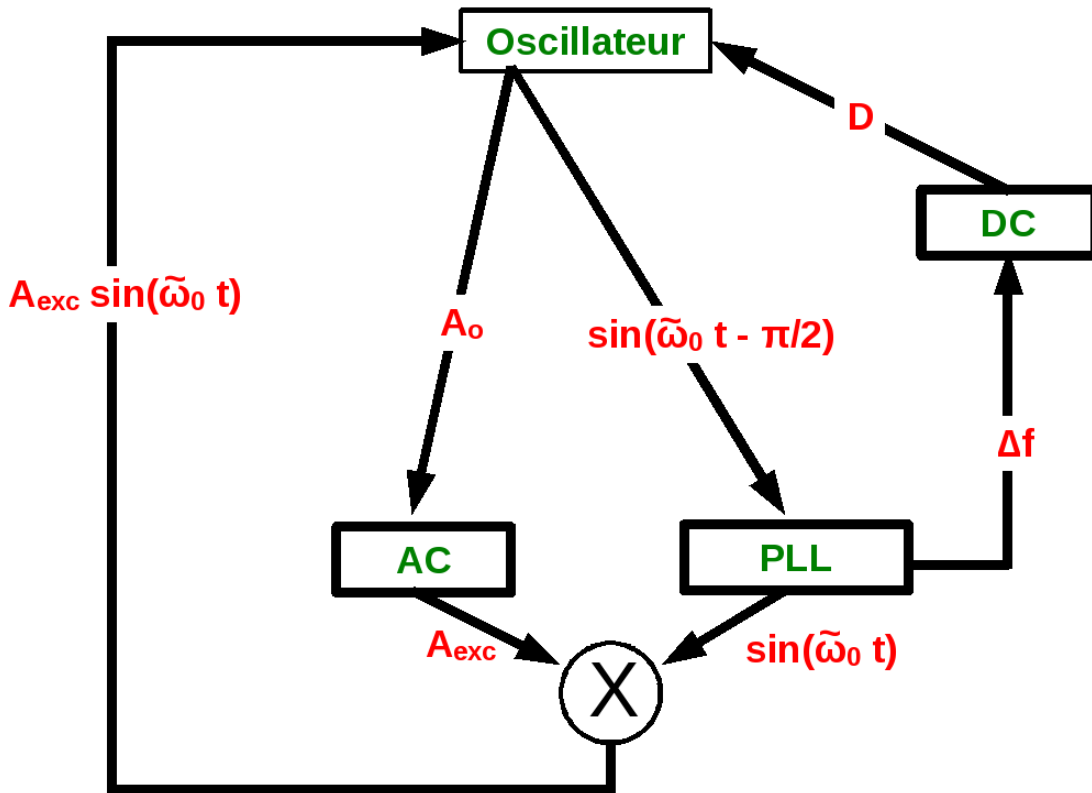


FIG. 1.14 Synthèse schématique du fonctionnement du n-AFM.

Chapitre 2

Évolutions et validité du code - Calculs d'images

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux nouvelles fonctionnalités du code et nous allons tester sa validité.

2.1 Tests et nouvelles options du n-AFM

2.1.1 Tests primaires/élémentaires

Avant d'aller plus loin et d'implémenter le code avec de nouvelles options, il semble opportun de vérifier son comportement. Premièrement, nous avons dit à plusieurs reprises que l'on pouvait assimiler le cantilever oscillant à un oscillateur harmonique. Il semble donc naturel de contrôler si le n-AFM en a les caractéristiques principales. Les courbes sur les figures 1.2.a) et 1.2.b) sont purement théoriques et déduites des équations du mouvement d'un oscillateur harmonique dont la fréquence de résonance est $f_0 = 150$ kHz et un facteur de qualité $Q = 30000$.

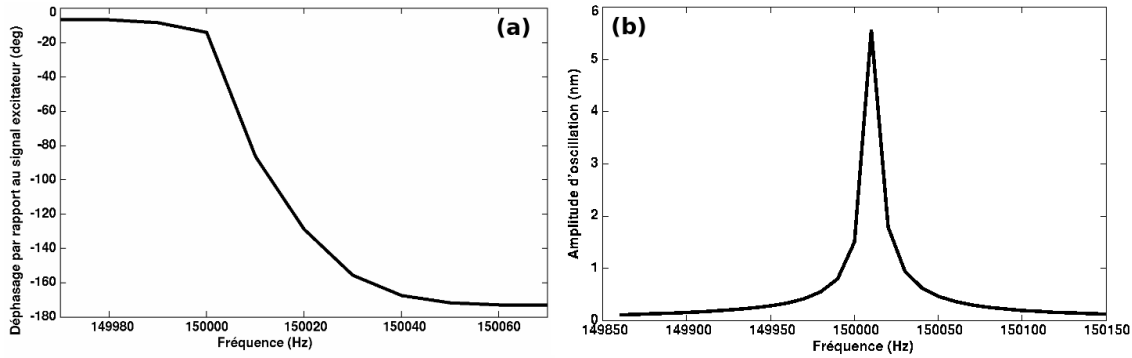


FIG. 2.1 (a) Phase en fonction de la fréquence du signal exciteur. (b) Amplitude en fonction de la fréquence du signal exciteur.

Comparons les avec celles obtenues via le n-AFM pour la même fréquence f_0 , le même facteur de qualité Q et sans interaction pointe-échantillon (figure 2.1). Ces courbes sont relativement semblables à celles du cas théorique. Toutefois nous observons que, dans le cas du n-AFM, la résonance ne correspond pas tout à fait à f_0 .

Ceci est dû au fait que, contrairement au cas théorique, le n-AFM répond de façon dynamique à un changement de fréquence d'excitation. Cela signifie que le temps de réponse du système n'est pas instantané ce qui implique que la vitesse à laquelle évolue la fréquence d'excitation influe sur la réponse du système en amplitude et en phase. Dans notre simulation, la fréquence d'excitation varie de 200 Hz par seconde, soit 1 Hz toutes les

0.005 seconde. Or le temps de réponse du système est de $\tau_c = 0.064$ seconde ce qui justifie que le système répond en retard, c'est-à-dire que le pic de résonance est légèrement décalé et que le maximum atteint est inférieur au maximum théorique. Nous retrouvons donc avec le n-AFM le comportement typique d'un oscillateur harmonique en tenant compte des temps de réponse d'un tel système.

Deuxièmement, nous avons vu, figure 1.3, l'évolution théorique de Δf en fonction de la distance pointe-échantillon. Vérifions maintenant le comportement du Δf calculé par le n-AFM. Pour cela, nous avons placé le n-AFM dans un champ de forces, de type Lennard-Jones, produit par une surface quelconque, puis nous avons approché le cantilever de la surface en enregistrant les variations de Δf .

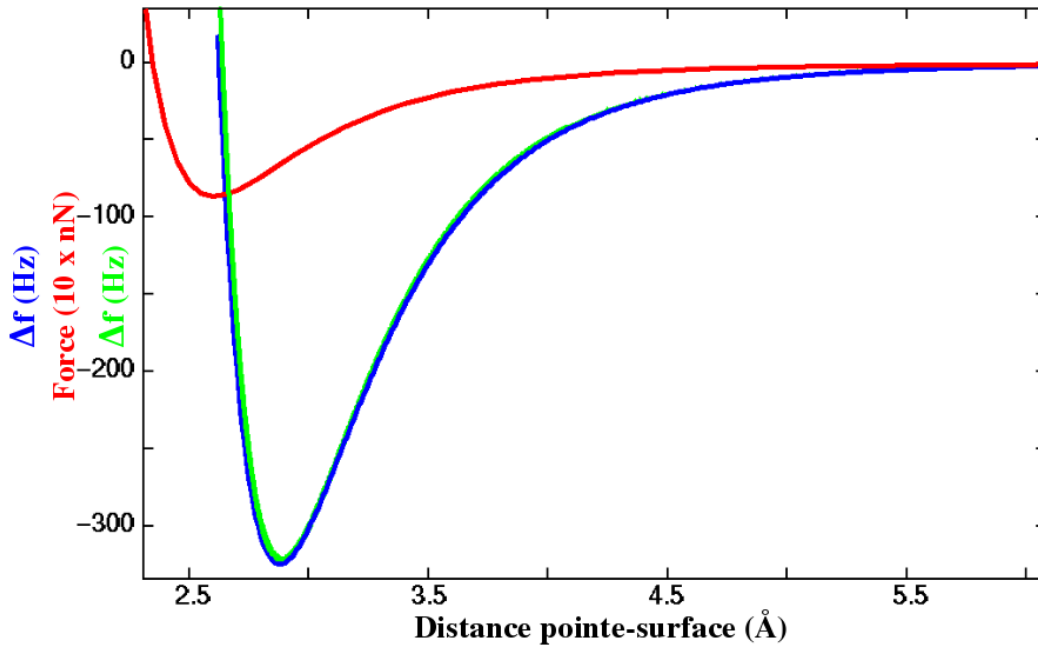


FIG. 2.2 Courbes réalisées avec de très petites amplitudes. En vert, le Δf en fonction de la distance calculé via le n-AFM, en bleu le Δf en fonction de la distance calculé analytiquement d'après l'expression 1.9 et en rouge, la force d'interaction en fonction de la distance.

Sur la figure 2.2, le n-AFM est réglé pour osciller avec une très petite amplitude ($A_o = 0,2$ Å). Le Δf calculé numériquement, courbe verte, se superpose avec la courbe théorique (analytique) en bleu. De plus, comme nous sommes dans le cas de très petites amplitudes, nous pouvons constater que la courbe verte (ou bleu) de Δf est proportionnelle à l'opposé du gradient de la force en rouge. Ici aussi, nous retrouvons, via le n-AFM,

un comportement prédit par la théorie.

Troisièmement, il est important de régler puis de tester les différents contrôleurs. Prenons le cas du contrôleur d'amplitude (AC). Il s'agit maintenant de régler les gains K_p^{AC} et K_i^{AC} en regardant ce que l'on appelle la réponse impulsionnelle de l'AC. Cela consiste à donner au n-AFM une consigne en amplitude A_{set} , puis, lorsque l'oscillation est stable, cette consigne est changée et l'on s'intéresse alors à la réaction de l'AC.

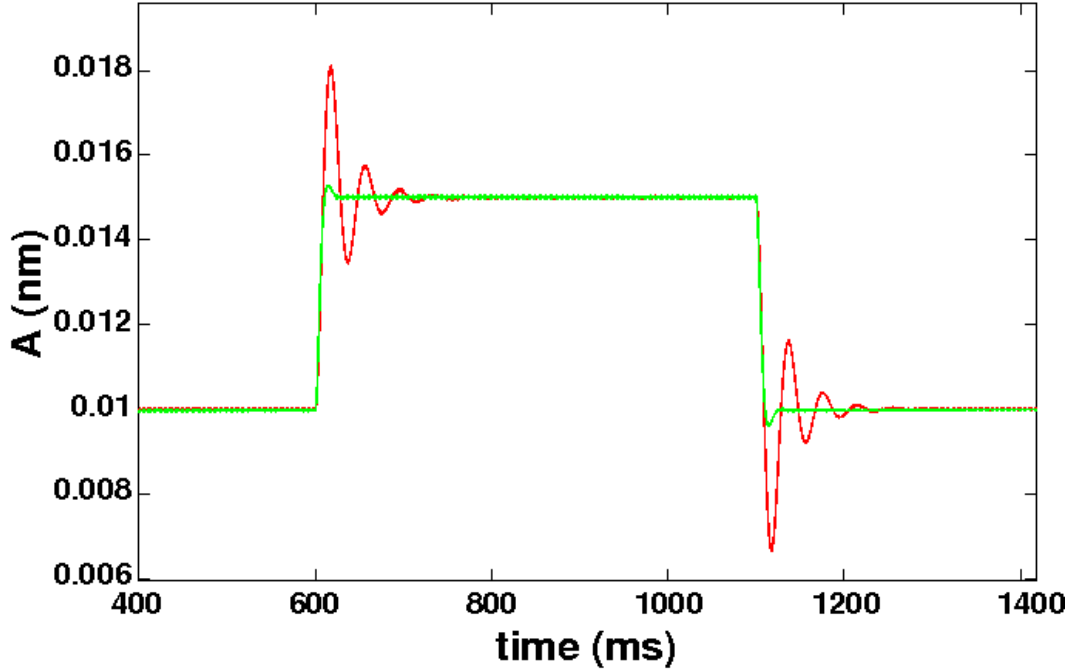


FIG. 2.3 Réponse impulsionnelle du contrôleur d'amplitude.

La figure 2.3 montre deux exemples de réglage des gains. La consigne initiale en demi-amplitude est $\frac{A_0}{2} = 0,1 \text{ \AA}$. Puis, à $t = 600 \text{ ms}$, la consigne est changée en $\frac{A_0}{2} = 0,15 \text{ \AA}$ avant de revenir à $\frac{A_0}{2} = 0,1 \text{ \AA}$ à $t = 1100 \text{ ms}$. Sur cette figure, on peut voir en rouge un mauvais réglage pouvant entraîner des instabilités et de la dissipation apparente. En vert, un réglage correct où le temps de réponse est de l'ordre de quelques ms avec un petit « overshoot », c'est-à-dire un petit dépassement de la consigne.

Il n'existe pas de méthode absolue pour régler les gains. La plupart des réglages expérimentaux se font de façon totalement empirique. Nous reviendrons sur ce problème de réglage de gains au chapitre 4. Nous voyons toutefois que l'AC, avec de bons réglages, est opérationnel.

Il est possible d'effectuer le même test sur le contrôleur de distance, en changeant la consigne en Δf , et sur la PLL en changeant la valeur de sa fréquence de référence. De plus, contrairement aux autres simulateurs [68,82], les différentes sources de bruit [51] ne sont pas prises en compte ici, même si le n-AFM peut supporter de tels effets.

2.1.2 Calculs numériques vs calculs analytiques

Nous allons maintenant essayer de retrouver, avec le n-AFM, des comportements plus complexes et relatifs au décalage de la fréquence de résonance. F. Giessibl a mis en lumière, en 1997 [83], l'évolution du Δf en fonction de l'amplitude d'oscillation A_o lorsque la distance minimale pointe-échantillon d pendant une oscillation reste constante. Le cantilever est ici plongé dans un champ de force qui évolue en $\frac{1}{q^n}$ par rapport à la distance pointe-échantillon q . F. Giessibl a montré analytiquement que dans le cas limite $A_o \gg d$, Δf est proportionnel à $A_o^{-\frac{3}{2}}$ ($\Delta f \propto A_o^{-\frac{3}{2}}$). Il a également montré que, dans le cas limite inverse $A_o \ll d$, Δf ne dépendait plus du tout de $A_o^{-\frac{3}{2}}$. Afin de retrouver ces comportements avec le n-AFM, nous avons placé la pointe dans un champ de force très simple, de type Lennard-Jones. La distance d doit donc être gardée constante pendant toute la simulation. L'amplitude varie de 14 nm_{pp} à 0,01 nm_{pp}.

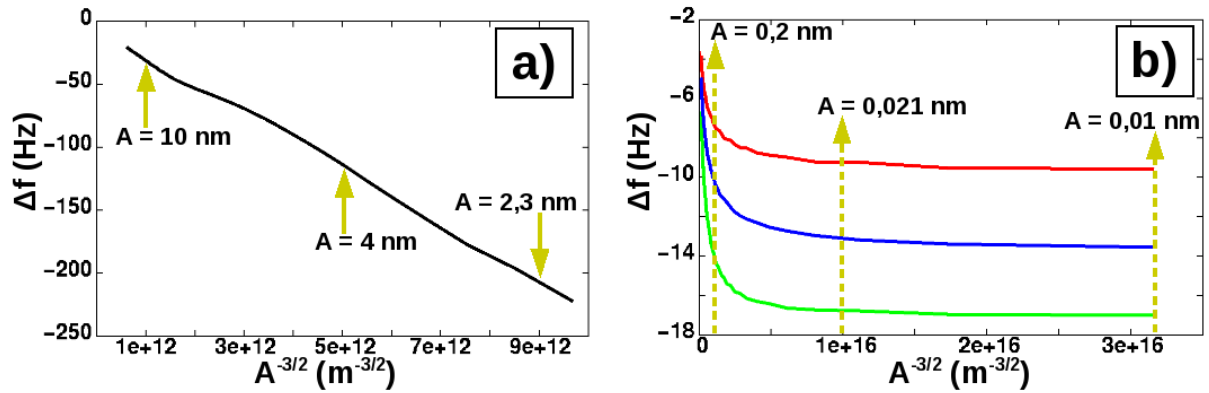


FIG. 2.4 Évolution de Δf en fonction de l'amplitude avec d , distance minimale pointe-échantillon, constante. a) Les paramètres typiques d'un cantilever sont utilisés et l'amplitude varie entre 14 nm et 2.2 nm. (b) Les paramètres typiques d'un diapason sont utilisés et l'amplitude varie de 0.4 nm à 0.01 nm. La distance minimale constante est $d = 5.0$ Å pour la courbe bleue, $d = 4.5$ Å pour la courbe rouge et $d = 4.0$ Å pour la verte.

Le résultat obtenu est montré figure 2.4b) pour trois valeurs de d . Dans le cas $d = 0.4$ nm, courbe verte, nous constatons que Δf devient constant et donc indépendant de $A_o^{-\frac{3}{2}}$.

quand $A_o < 0.02$ nm. Nous retrouvons bien le comportement prévu par F. Giessibl dans le cas limite $A_o \ll d$. Nous pouvons même ajouter que la condition $A_o \ll d$ est satisfaite lorsque $A_o < \frac{d}{20}$. Si maintenant nous effectuons un zoom sur la partie correspondant aux grandes amplitudes, nous obtenons la courbe représentée figure 2.4a). Nous voyons ici que la courbe est quasi-linéaire tant que $A_o > 2$ nm. Ici aussi, nous retrouvons le calcul analytique de F. Giessibl et nous pouvons ajouter que, dans ce cas, la condition $A_o \gg d$ est respectée quand $A_o > 5 d$.

Le fait de retrouver les prédictions analytiques de F. Giessibl sanctionne le bon fonctionnement du n-AFM. De plus, les précisions apportées grâce à cet outil numérique montrent qu'il peut participer à la compréhension du comportement théorique d'un FM-AFM.

Nous allons maintenant développer le code.

2.1.3 Nouvelles options

Le code du n-AFM a été conçu pour être aussi flexible et modulable que possible de façon à faciliter l'implémentation de nouvelles options. Celui-ci offre dorénavant le choix entre plusieurs modes ou fonctions.

- Le premier choix est de travailler soit dans le mode Δf constant, soit dans le mode hauteur constante.

Dans le mode Δf constant, ce sont les variations de la hauteur du cantilever qui sont enregistrées lors du déplacement de la pointe grâce au DC. La corrugation de l'image obtenue est alors exprimée en mètre.

Dans le mode hauteur constante, le DC est désengagé. Comme son nom l'indique, la hauteur du cantilever ne varie pas dans ce mode. Ce sont les variations de Δf qui sont enregistrées au gré du déplacement du cantilever au-dessus de l'échantillon. Ici, la corrugation est exprimée en Hertz.

- Le deuxième choix se porte sur les paramètres relatifs au cantilever et à son utilisation. Nous avons, ici aussi, deux options :

La première est d'utiliser un jeu de paramètres correspondant à un cantilever « classique » travaillant à grandes amplitudes sous ultra-vide (UHV) avec une détection optique. Ce jeu de paramètres, similaire à ceux dans [84], comprend l'amplitude de consigne, la fréquence de résonance du cantilever libre, sa raideur, le facteur de qualité et la fréquence d'échantillonnage qui sont respectivement : $A_{set} = 10$ nm_{pp}, $f_0 = 150$ kHz, $k_c = 30$

N.m^{-1} , $Q = 30000$ and $f_s = 400$ MHz.

Il est également possible de travailler avec de très petites amplitudes toujours sous UHV. Pour cela, le cantilever « classique » est virtuellement remplacé par un capteur qPlus. Le jeu de paramètres devient donc : $A_{set} = 0.01$ nm, $f_0 = 23165$ Hz, $k_c = 1800$ N.m^{-1} , $Q = 50000$. Ces paramètres sont identiques à ceux utilisés dans [51]. Nous retrouvons bien ici les caractéristiques principales d'un capteur qPlus, à savoir un grand facteur de qualité et une grande constante de raideur. En remarquant que, dans cette configuration, f_0 est plus petit ainsi que l'amplitude A_{set} , il est facile de voir que la vitesse de la pointe pendant l'oscillation sera beaucoup plus petite. En effet, elle parcourt beaucoup moins de distance en plus de temps par rapport au cas du cantilever « classique ». Le fait de calculer un grand nombre de positions de la pointe très proches les unes des autres crée du bruit numérique. Pour limiter ce bruit, la fréquence d'échantillonnage est abaissée à $f_s = 60$ MHz.

- Enfin, il est possible de choisir la dimension de l'image calculée : un balayage en deux dimensions (2D : position x et hauteur ou Δf), une image en trois dimensions (3D : position x , position y et hauteur ou Δf) ainsi qu'une image en quatre dimensions (4D : position x , position y , position z et Δf) [22, 85].

Nous allons maintenant voir une autre implémentation, plus compliquée à mettre en œuvre.

2.2 Couplage du n-AFM avec un programme de dynamique moléculaire (MD)

Le couplage du n-AFM avec la MD est une implémentation majeure du code. Premièrement, nous allons voir en quoi consiste la MD, puis, nous verrons comment nous l'avons couplée au n-AFM et enfin, ce que ce couplage apporte au n-AFM.

2.2.1 La dynamique moléculaire

La MD est une technique de simulation numérique dans laquelle les équations du mouvement sont résolues pour un ensemble d'atomes ou de molécules en respectant les

lois de la mécanique classique. Cette technique est basée sur la deuxième lois de Newton $\vec{F} = m\vec{a}$ où les atomes sont considérés comme des particules de masse m , d'accélération $\vec{a}$ et ayant une force $\vec{F}$ s'exerçant sur eux. En effet, en connaissant la force s'exerçant sur chaque atome, il est possible de déterminer les trajectoires des atomes, c'est à dire leur position, vitesse et accélération en fonction du temps. Ces trajectoires sont obtenues par intégration des équations du mouvement pour chaque atome. La force totale $\vec{F}$ s'exerçant sur un atome est la somme des forces exercées par tous les autres atomes en présence. De cette force totale, on en déduit l'accélération $\vec{a}$ de chaque atome. On sait que :

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt}, \quad (2.1)$$

où $\vec{v}$ est la vitesse à l'instant t de l'atome considéré. En intégrant sur le temps, il vient :

$$\vec{v} = \vec{a}t + \vec{v}_0, \quad (2.2)$$

où $\vec{v}_0$ est la vitesse initiale de l'atome considéré. Ensuite, sachant que

$$\vec{v} = \frac{d\vec{x}}{dt}, \quad (2.3)$$

où $\vec{x}$ est la position à l'instant t de cet atome, on trouve, en intégrant une nouvelle fois sur le temps

$$\vec{x} = \vec{v}t + \vec{x}_0, \quad (2.4)$$

avec $\vec{x}_0$ la position initiale de l'atome. En combinant ces expressions, on obtient

$$\vec{x} = \vec{a}t^2 + \vec{v}_0t + \vec{x}_0. \quad (2.5)$$

C'est ainsi que, à partir de $\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m}$, de $\vec{v}_0$ et de $\vec{x}_0$, la trajectoire de chaque atome est obtenue. Elles sont en général une vibration autour d'un minimum d'énergie ou un passage d'un minimum à un autre. Elles sont dues aux interactions avec les autres particules et à la température. La MD peut donc permettre à un atome de s'extraire d'un minimum local d'énergie potentielle.

Pour une simulation de MD dans l'ensemble microcanonique (N,V,E), l'énergie totale E du système moléculaire est une constante. De plus, le nombre d'atomes N ainsi que le

volume V de la boîte dans laquelle on réalise la simulation sont fixes. On peut également maintenir la température constante au lieu de l'énergie. Dans ce cas, les simulations se déroulent dans l'ensemble canonique (N,V,T) . Le contrôle de température peut s'effectuer via une modification des vitesses des atomes par un facteur de correction $\lambda(t)$ tel que $\lambda(t) = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)\right]^{\frac{1}{2}}$ de sorte que la température $T(t)$ soit maintenue proche de la température de consigne T_0 . τ_T est le temps de relaxation de la température.

La distribution initiale des vitesses pour chaque atome est généralement aléatoire suivant une distribution Gaussienne ou de Maxwell-Boltzmann à une température donnée. Elles sont ensuite corrigées de façon à ce qu'il n'y ait pas de dynamique d'ensemble, c'est à dire : $\vec{P} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = 0$ où $\vec{P}$ est l'impulsion totale du système.

La MD permet donc de simuler le déplacement des atomes en interaction les uns avec les autres. Dans le but de le coupler avec le n-AFM, il faut donc trouver/choisir un programme de MD.

2.2.2 Le programme DL-POLY

DL-POLY [86] est un programme de mécanique et de dynamique moléculaire classique. Il a été et continu d'être développé au laboratoire de Daresbury en Angleterre par I.T. Todorov et W. Smith. Ce programme sera utilisé uniquement pour la MD.

Dans le cas du n-AFM seul, la description de l'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de l'échantillon suffit. Elle est réalisée via le potentiel MM4 de type Buckingham comme exposé au chapitre 1.3.3. Dans le cas de la MD, cette seule description ne suffit plus. Ici, les interactions internes, c'est à dire celles entre les atomes à l'intérieur de la pointe et celles entre les atomes à l'intérieur de l'échantillon, doivent être décrites. Comme nous allons le voir ci-dessous, le potentiel de Morse est bien adapté pour décrire ce type d'interactions.

2.2.3 Le potentiel de Morse

Ce potentiel a été proposé par Philip Morse en 1929 [87]. Il avait pour objectif d'évaluer les niveaux d'énergie vibrationnelle d'une molécule diatomique. L'expression de ce

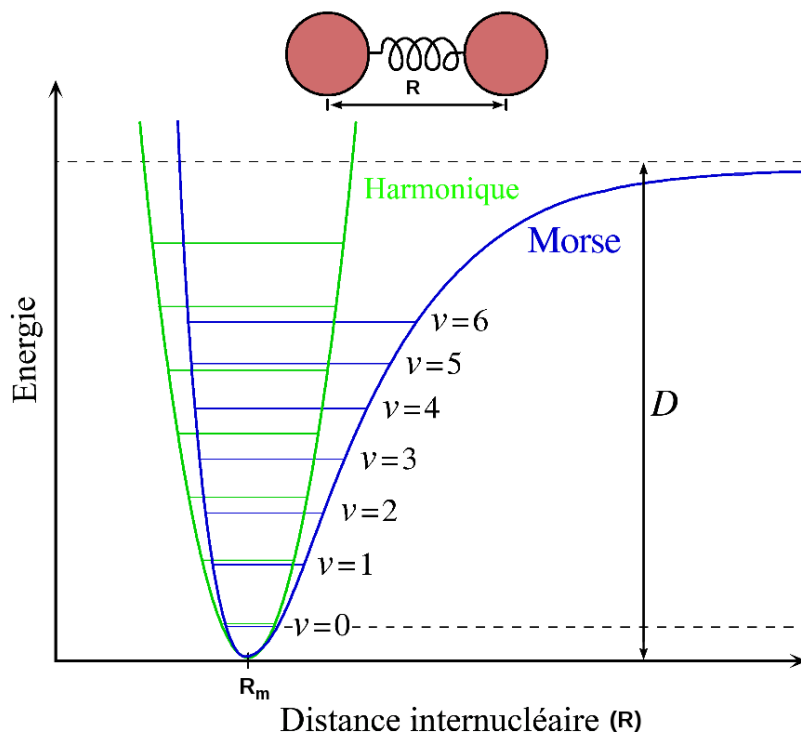


FIG. 2.5 Potentiel de Morse et potentiel harmonique quantique.

potentiel est :

$$V(R) = D\{ \exp[-2\alpha(R - R_m)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_m)] \}, \quad (2.6)$$

où D est la profondeur du puits de potentiel, R est la distance entre les deux atomes considérés, R_m est la distance à laquelle l'énergie est minimale et α une constante.

En résolvant l'équation de Schrödinger pour le mouvement du noyau atomique avec le potentiel de Morse, on obtient la description des niveaux d'énergie suivante :

$$E_\nu = -D + \hbar\omega_0 \left[\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar\omega_0}{4D} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \right], \quad (2.7)$$

avec $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π , ω_0 la fréquence de vibration du noyau, et ν indique le niveau de vibration. Cette expression reproduit avec une bonne précision la dépendance en ν des niveaux d'énergie et fait du potentiel de Morse une meilleure approximation de la structure vibrationnelle d'une molécule que l'oscillateur harmonique quantique. Comme on peut le voir figure 2.5, ce dernier donne un écart constant entre les niveaux d'énergie et égal à $\hbar\omega_0$ alors que l'espacement entre les niveaux du potentiel de

Morse décroît lorsque l'énergie augmente ce qui est plus réaliste.

Les trois paramètres à déterminer pour le potentiel de Morse sont α , D et R_m . Morse les ajusta en se basant sur un grand nombre de données spectroscopiques.

Cependant, le comportement du potentiel de Morse pour de grandes séparations entre les atomes n'est pas très satisfaisant. Il ne peut donc pas être utilisé pour décrire les interactions longues portées type van der Waals entre une pointe et une surface par exemple.

Il est possible d'aller encore plus loin dans la description de l'énergie vibrationnelle dans une molécule à n atomes en modifiant le potentiel de Morse.

2.2.4 Le potentiel à N -corps de Tersoff

Ce potentiel fut proposé par J. Tersoff en 1988 [88–92]. C'est un potentiel de Morse modifié qui permet de mieux rendre compte des liaisons covalentes. Cette modification consiste en l'introduction d'un angle moyen privilégié entre les atomes. Cette introduction d'un paramètre géométrique permet de reproduire l'ordre à courte portée dans les matériaux covalents. L'expression du potentiel est la suivante :

$$V(r_{ij}) = f_C(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (2.8)$$

avec la partie répulsive :

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij}r_{ij}), \quad (2.9)$$

et la partie attractive :

$$f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \exp(-\mu_{ij}r_{ij}), \quad (2.10)$$

$f_C(r_{ij})$ est une fonction de coupure qui annule le potentiel au delà d'une certaine distance. Cette distance vaut 3.0 Å dans le cas de deux atomes de silicium et 2.1 Å dans celui de deux atomes de carbone. Elle correspond à la distance de création de liaison covalente.

b_{ij} est le terme clé du potentiel de Tersoff. C'est un coefficient affectant la partie attractive de l'énergie et dépendant de l'angle θ_{ijk} que font les atomes i et j avec tous les atomes k dont la distance qui les séparent de l'atome i est inférieure à la distance de coupure.

$$b_{ij} = (1 + \beta_i^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \quad (2.11)$$

$$\zeta_{ij}^n = \sum_{k \neq i,j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}), \quad (2.12)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}. \quad (2.13)$$

C'est donc ce terme qui vient pondérer la partie attractive du potentiel en fonction des angles que font les atomes les plus proches et qui permet donc de tenir compte de paramètres géométriques.

Tous les termes non explicités sont des constantes et dépendent du type d'atome considéré.

Nous utiliserons ce potentiel pour simuler l'interaction interne dans la partie cluster d'atomes d'une pointe ou dans un échantillon composé de silicium, de carbone et/ou d'hydrogène lorsque nous ferons appel à la MD.

2.2.5 Le couplage n-AFM / DL-POLY

Pour que le couplage soit effectif, les codes du n-AFM et de DL-POLY doivent maintenant communiquer. Le principe est le suivant : entre chaque position de la pointe calculée par le n-AFM, celui-ci appelle DL-POLY. Pendant l'exécution de ce dernier, le n-AFM est en pause. Puis, après n pas de temps de MD, DL-POLY transmet la nouvelle configuration spatiale du système au n-AFM qui se remet en marche et calcule la prochaine position de la pointe en fonction de cette nouvelle configuration et ainsi de suite. Pour permettre cette communication, nous avons doté le n-AFM de modules permettant de générer le fichier d'entrée pour DL-POLY puis de lire ses fichiers de sortie.

Le principal problème du couplage des deux codes est la notion de temps. Le temps virtuel qui s'écoule entre deux positions consécutives de la pointe, c'est à dire le temps d'échantillonnage du n-AFM, est de 2.5 ns. Le temps de relaxation moyen d'un atome est de l'ordre de 1 fs. Il y a donc au moins six ordres de grandeur entre le temps caractéristique du mouvement de la pointe et celui du mouvement des atomes. La difficulté est donc de faire cohabiter ces deux temps sans qu'il y ait corrélation entre les deux.

Pour éviter ce problème, nous considérons que le système dispose d'un temps infini pour relaxer entre deux déplacements de la pointe. C'est l'hypothèse d'adiabaticité. Nous lui laissons pour cela un temps de MD suffisamment long pour que la relaxation soit optimale. Puis, nous réinitialisons les vitesses tous les n pas de temps de MD pour éviter

la corrélation avec le temps du n-AFM.

Cette méthode nous permet d'inclure dans les simulations les vibrations atomiques dues à la température ainsi que les déformations élastiques. Les déformations inélastiques tels que la diffusion de molécules sur une surface sous l'influence de la pointe ou encore les modes mous de déformations moléculaires ne peuvent pas être décrits par cette méthode. Pouvoir prendre en compte ces déformations inélastiques constitue une des perspectives de ce travail les plus importantes.

Une fois le couplage effectif, il est apparu que le temps de calcul devenait extrêmement long. Nous avons donc procédé à la parallélisation du code du n-AFM. Cette parallélisation est du type « OpenMP », c'est-à-dire à mémoire partagée entre les processeurs, par opposition à la parallélisation type « MPI ». Sans le couplage avec la MD, le gain de temps avec parallélisation est de 20 % environ. Lorsque le couplage est actif, le gain de temps augmente jusqu'à 60 %.

Il apparaît donc ici deux modes différents. Le premier sera appelé le mode *frozen-atoms*. Dans ce mode la MD n'est pas utilisée. La pointe et l'échantillon sont initialement relaxés en tant que corps isolés, puis les atomes sont figés dans cette position et n'auront plus aucun degré de liberté pendant la simulation. À l'inverse, lorsque nous utiliserons le couplage décrit ci-dessus, nous dirons que le n-AFM travaille en mode *free-atoms* puisqu'ici, les atomes sont libres de relaxer et de vibrer.

Après la présentation du code et de ses options, celui-ci doit être testé avec des modèles réalistes. Nous allons maintenant voir les premiers calculs d'image via le n-AFM.

2.3 Graphite, graphène sur SiC, nanoruban de graphène sur SiC, et molécules carbonées sur graphite ou SiC

2.3.1 Définitions des régimes attractif et répulsif

Il nous faut dès à présent être clair sur ce que nous appellerons régime attractif et régime répulsif. Lorsque la pointe s'approche de la surface, elle passe du régime attractif au répulsif dès qu'elle a dépassé le minimum de la courbe de force en fonction de la distance pointe-surface comme illustré figure 2.6.

Cette définition n'est pas tout à fait exacte. En effet, la définition rigoureuse stipule

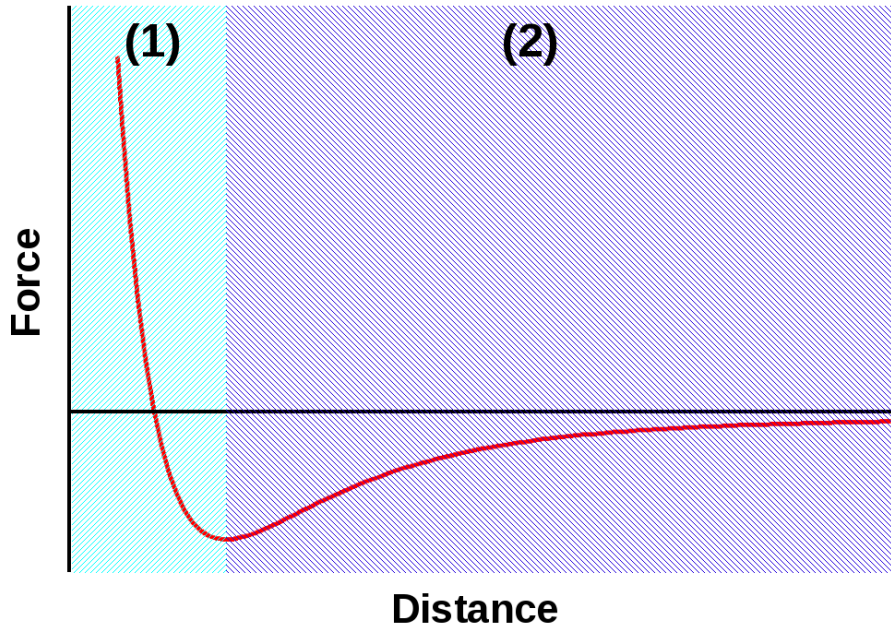


FIG. 2.6 La zone hachurée en cyan et notée (1) délimite le régime répulsif et la zone hachurée en bleue et notée (2) délimite le régime attractif.

que le régime est répulsif (attractif) lorsque la force est positive (négative). Cependant, la définition faite ci-dessus sera plus pratique pour la suite.

2.3.2 Contraste et inversion de contraste

Avant de commenter les résultats, il semble opportun de rappeler l'origine du contraste et de l'inversion de contraste en FM-AFM. Il peut y avoir deux sources de contrastes différentes.

La première est la corrugation de l'échantillon imagé. En effet, comme illustré figure 2.7a), prenons une surface de nature homogène, c'est-à-dire composée d'atomes identiques, avec une terrasse et une marche de hauteur δ . Lorsque l'on approche une pointe au dessus d'un atome composant la marche puis au dessus d'un atome composant la terrasse, on obtient deux courbes $\Delta f(H)$ où Δf est le décalage de la fréquence de résonance du cantilever et H la distance pointe-surface. Les deux courbes présentent les mêmes caractéristiques et en particulier, la même valeur du minimum en Δf . Elles sont simplement décalées l'une par rapport à l'autre de δ , la hauteur de la marche. Ce décalage est la première cause de contraste.

Dans ce cas, il y a inversion du contraste entre le mode Δf constant (dans le régime

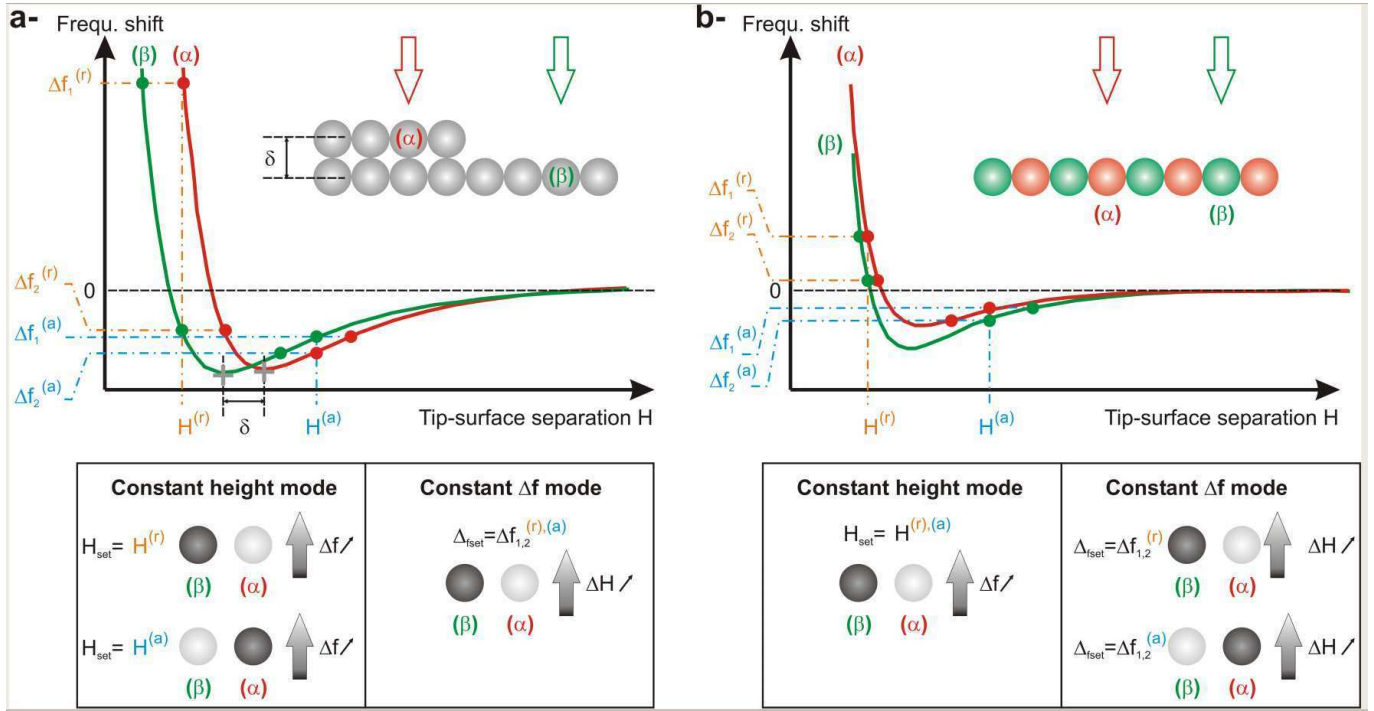


FIG. 2.7 Inversion de contraste en fonction du type de contraste.

attractif ou répulsif) et le mode hauteur constante dans le régime attractif ou bien entre le régime attractif et le régime répulsif en mode hauteur constante. En revanche, il n'y a pas inversion entre le mode Δf constant et le mode hauteur constante en régime répulsif.

La deuxième source de contraste vient d'une différence de la force d'interaction entre la pointe et plusieurs sites de la surface. Prenons l'exemple d'une surface parfaitement plate et hétérogène, c'est-à-dire avec au moins deux types d'atomes différents comme illustré figure 2.7b). Si un type d'atome interagit plus fort avec la pointe que l'autre, une courbe $\Delta f(H)$ aura un minimum en Δf plus négatif que l'autre. Cette différence est la deuxième source de contraste. Notons que ce cas peut se présenter même avec une surface homogène. Dans ce cas, (α) et (β) de la figure 2.7b) ne sont plus deux types d'atomes différents mais deux sites différents de la surface comme un site top et un site hollow d'une surface de graphite par exemple (site top : au dessus d'un atome de carbone, site hollow : au centre d'un hexagone de la surface de graphite).

Ici, il n'y a pas d'inversion de contraste entre le régime répulsif et le régime attractif du mode hauteur constante. Étant donné que le mode Δf constant en régime répulsif est

extrêmement rare, on peut observer une inversion de contraste uniquement entre le mode hauteur constante (en régime attractif ou répulsif) et le mode Δf constant en régime attractif.

En général, le contraste est dû simultanément aux deux sources citées ci-dessus ce qui rend souvent l'interprétation des images difficile. Nous allons illustrer cela au travers d'exemples concrets.

Nous allons maintenant voir plusieurs résultats en suivant, comme ligne directrice, l'augmentation de la corrugation de l'échantillon étudié. Nous commencerons donc avec une surface de graphite dont la corrugation est extrêmement faible.

2.3.3 Surface de graphite

Plusieurs études ont abordé la détermination atomique d'une surface de graphite en FM-AFM [17–24, 93–95]. Des contradictions sont apparues à propos des protubérances les plus brillantes sur la surface d'où notre intérêt pour celle-ci.

Le modèle que nous allons étudier est donc un échantillon de graphite (0001) constitué de trois couches de graphène empilées avec la structure ABAB. À l'équilibre, la distance entre deux couches consécutives est d'environ 3,34 Å. L'interaction entre chacune d'entre elles a pour origine l'interaction de van der Waals et sera calculée via un potentiel de Lennard-Jones. Chacune contient 1792 atomes de carbone pour un total de 5376 atomes pour l'échantillon.

Comme illustré sur la figure 2.8, les atomes de la couche supérieure peuvent être classés selon deux types : les atomes A, ayant un atome de la deuxième couche juste en dessous et les atomes B, ayant un site hollow (noté h) de la deuxième couche juste en dessous.

La description de la pointe correspond à ce que nous avons annoncé au paragraphe 1.3.3. Elle est composée d'un cluster pyramidal à base triangulaire de 29 atomes de carbone avec une structure type diamant. Ce cluster est supporté par une sphère de 4 nm de rayon comme illustré figure 2.9.

L'interaction entre les atomes du cluster et ceux de l'échantillon sera décrite via le potentiel semi-empirique MM4 et l'interaction entre la sphère et l'échantillon sera décrite via l'interaction de van der Waals sphère-plan.

La figure 2.10a) montre une image calculée en mode *frozen-atoms* et à hauteur constante

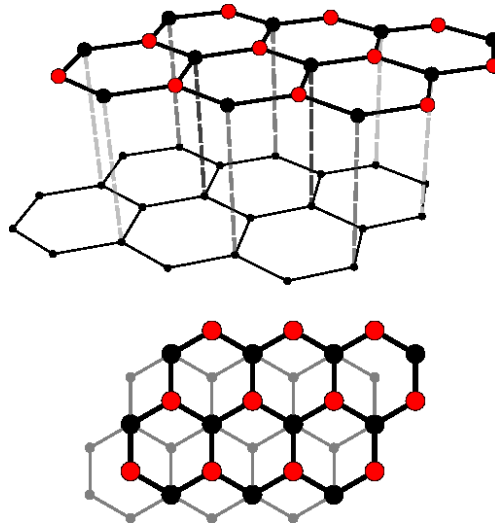


FIG. 2.8 *Modèle de graphite constitué de deux couches de graphène empilées avec la structure ABAB. En noir, les atomes de carbone de type A (ayant un atome de la deuxième couche juste en dessous) et en rouge, les atomes de type B (ayant un site hollow de la deuxième couche juste en dessous).*

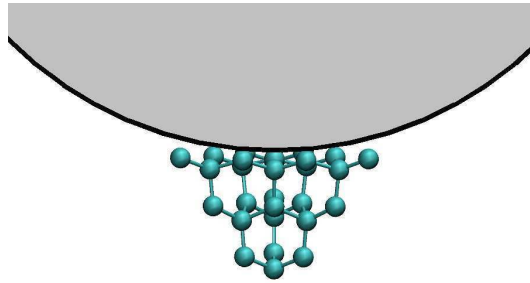


FIG. 2.9 *Modèle de pointe utilisée dans les simulations avec un cluster en diamant (atomes de carbone en bleu) supporté par un sphère (grisée) de 4 nm de rayon.*

avec $H_{\text{set}} = 4,3 \text{ \AA}$, où H est la distance entre le plan supérieur de graphite et l'atome terminant la pointe. À cette hauteur, la pointe est toujours dans la partie attractive de la force d'interaction pointe-échantillon ce qui est confirmé par le fait que le Δf est négatif. La corrugation maximale est d'environ 0,12 Hz ce qui est extrêmement faible. Expérimentalement, une corrugation de cet ordre est difficile à mesurer car elle est masquée par le bruit. Cela montre la sensibilité du n-AFM. Elle provient du fait que ce dernier simule le comportement d'un FM-AFM idéal, c'est-à-dire sans aucune source de bruit extérieure et sans vibration atomique en mode *frozen-atoms*. Cependant, il reste un bruit numérique, responsable de l'aspect flou de l'image. Ce bruit est dû aux différentes approximations et il est de l'ordre de 0,01 Hz sur le Δf .

Le cantilever est ensuite approché de la surface. La même image est refaite mais cette

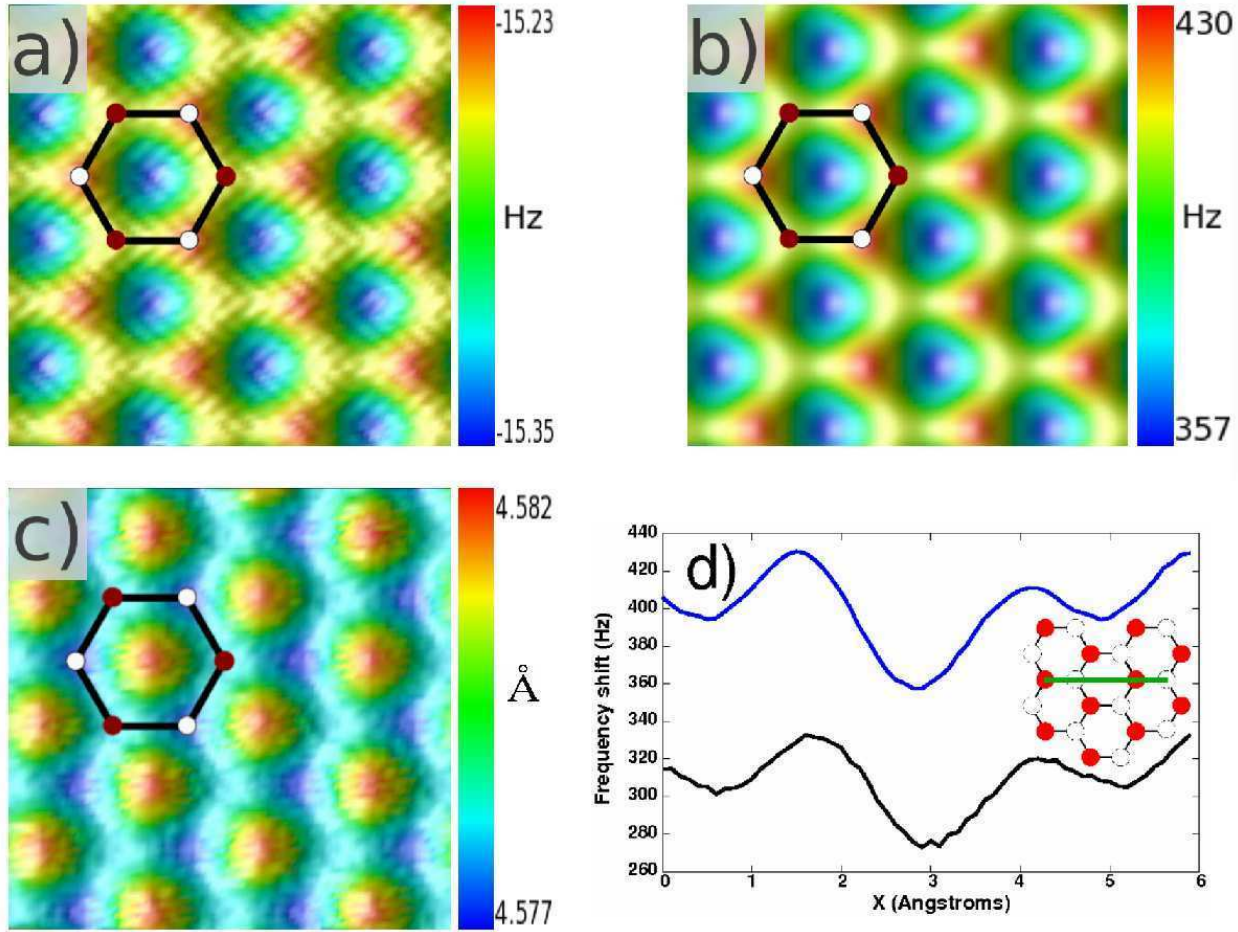


FIG. 2.10 a) Image FM-AFM d'une surface de graphite à hauteur constante avec $H_{set} = 4,3 \text{ \AA}$. Les cercles blancs et rouges correspondent respectivement aux atomes de type A et B. b) Identique à a) avec $H_{set} = 2,75 \text{ \AA}$. c) Image FM-AFM d'une surface de graphite à Δf constant avec $\Delta f_{set} = -13 \text{ Hz}$. La taille de ces trois images est $9 \times 9 \text{ \AA}^2$. d) Lignes de balayage (suivant la ligne verte sur le schéma) à hauteur constante ($H_{set} = 2,75 \text{ \AA}$) en régime frozen-atoms (bleue) et free-atoms (noire). Sur toutes ces images, les atomes A sont représentés par des cercles blancs et les atomes B par des cercles rouges.

fois-ci avec $H_{set} = 2,75 \text{ \AA}$. La figure 2.10b) en montre le résultat. Le Δf devient positif ce qui signifie que la pointe oscille dans la partie répulsive de la force d'interaction pointe-surface. En passant en régime répulsif, la corrugation maximale passe de 0.12 à 87 Hz. Cela s'explique par le fait que la pente de la courbe représentant la force d'interaction en fonction de la distance pointe-surface, est beaucoup plus abrupte dans la partie répulsive que dans la partie attractive. Cette augmentation du contraste écrante totalement le bruit numérique et rend l'image beaucoup plus nette. À cette hauteur, la pointe « ressent » pendant l'oscillation et le scan une force maximale de 1,43 nN environ.

Sur ces deux figures, une différence entre les atomes de type A et B apparaît très nettement. En effet, les atomes de type A présentent une corrugation plus importante. De plus, il n'y a pas d'inversion de contraste entre ces deux images ce qui est en accord avec nos déductions du paragraphe 2.3.1, dans le cas d'une surface parfaitement plane.

La figure 2.10c) montre le résultat obtenu pour la même image mais cette fois-ci, à Δf constant avec comme consigne $\Delta f_{\text{set}} = -13$ Hz. La pointe oscille donc dans la partie attractive de la force et on retrouve une corrugation maximale extrêmement faible, de l'ordre de $0,005 \text{ \AA}$! Il est surtout intéressant de remarquer l'inversion de contraste ayant lieu entre cette image et celles à hauteur constante. En effet, les maxima de la figure 2.10c) sont les minima de la figure 2.10b) et vice et versa. Ici aussi, cela correspond aux prédictions du paragraphe 2.3.1 dans le cas des surfaces parfaitement planes. Sur la

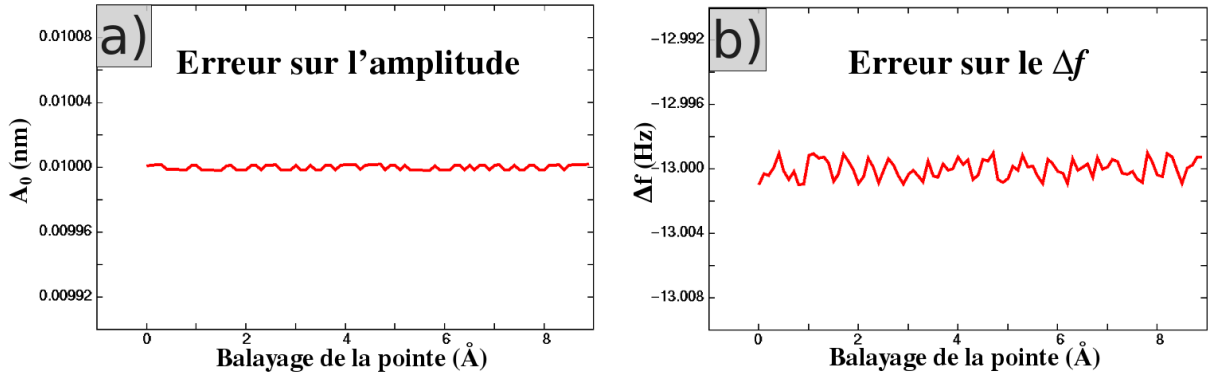


FIG. 2.11 Signaux d'erreur sur l'amplitude d'oscillation et sur le Δf

figure 2.10d), la ligne de scan bleue a été extraite de la figure 2.10b). Sa trajectoire au dessus de la surface de graphite est illustrée en vert sur le schéma. Nous avons ensuite réalisé le même scan, toujours à hauteur constante avec la même consigne, mais en mode *free-atoms*, correspondant à la condition $T = 4,9$ K. Ce scan en mode *free-atoms* est tracé en noir sur la figure 2.10d). Le premier point remarquable, c'est que la courbe noire est décalée de 84 Hz environ par rapport à la courbe bleue. Ceci s'explique par le fait que, à cette distance, la force d'interaction est importante. Un déplacement de l'atome terminant la pointe de seulement $0,05 \text{ \AA}$ engendre une variation du Δf d'environ 90 Hz. Or, dans le mode *free-atoms*, la MD permet la déformation de la pointe et de la surface et cela va amoindrir l'interaction. Le deuxième point à remarquer est que la corrugation maximale diminue de 13 Hz en mode *free-atoms* par rapport au mode *frozen-atoms*. Ceci confirme que la déformation engendrée par la relaxation joue le rôle d'amortisseur vis-à-vis de l'in-

teraction.

Nous avons ensuite extrait de la figure 2.10c) les signaux d'erreur sur le Δf et sur l'amplitude d'oscillation qui sont censés rester constants. La figure 2.11a) montre que l'erreur sur l'amplitude n'excède pas 1×10^{-5} nm soit un millième de l'ordre de grandeur de la consigne ($A_{set} = 0.01$ nm). Pour le Δf , la figure 2.11b) montre que ses variations sont de l'ordre du millième de Hz ce qui permet l'obtention de la résolution atomique sur cette surface à Δf constant. Par la suite, les signaux d'erreur ne seront plus montrés mais ont été systématiquement vérifiés pour chaque mesure de façon à éliminer les cas pathologiques.

Dans le cas du graphite, nous pouvons comparer nos calculs avec des résultats expérimentaux. La figure 2.12a) montre une image FM-AFM d'une surface de graphite obtenue par Hembacher *et al* en 2005 [21].

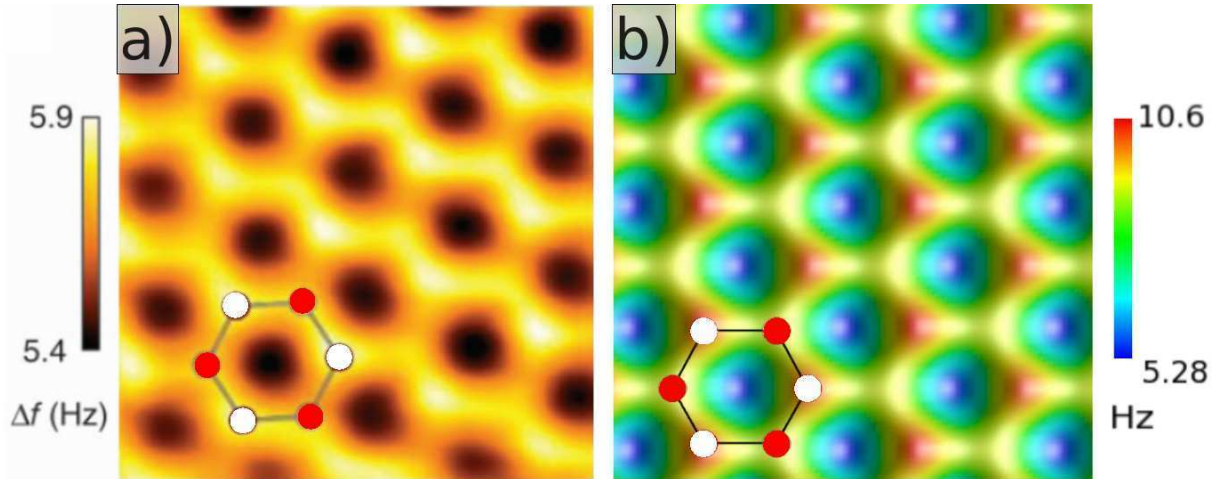


FIG. 2.12 a) Image FM-AFM expérimentale d'une surface de graphite à hauteur constante obtenue par F. J. Giessibl en 2005. Ici, les cercles rouges et blancs correspondent respectivement aux atomes de type A et B. Les paramètres utilisés sont $A_{set} = 0.3$ nm_{pp}, $f_0 = 18076$ Hz, $k_c = 1800$ N.m⁻¹, $Q = 20000$. b) Image FM-AFM numérique d'une surface de graphite à hauteur constante avec $H_{set} = 3,44$ Å. Les paramètres numériques sont $A_{set} = 0.02$ nm_{pp}, $f_0 = 23165$ Hz, $k_c = 1800$ N.m⁻¹, $Q = 50000$. La taille de ces deux images est 10×10 Å².

Les paramètres utilisés expérimentalement sont des paramètres types qPlus avec une amplitude d'oscillation sub-nanométrique mais qui reste quinze fois supérieure à celle utilisée dans nos simulations. Expérimentalement (figure 2.12a), la résolution atomique sur le graphite est atteinte plus facilement en régime répulsif, à hauteur constante, avec

de petites amplitudes d'oscillation et à basse température ($T = 4,9$ K). De plus, cette image montre que, comme dans notre simulation (figure 2.12b), les sites top sont plus répulsifs que les sites hollows et que l'on peut effectivement faire la différence entre les atomes de type A, en rouge, et ceux de type B, en blanc. Nous pouvons donc noter un bon accord, d'un point de vue qualitatif, entre nos résultats numériques et les résultats expérimentaux.

On peut cependant remarquer que la corrugation maximale est deux fois plus grande dans le cas numérique que dans le cas expérimental. Une première raison de cette différence vient du fait que le Δf augmente en valeur absolue lorsque l'amplitude diminue, comme indiqué au paragraphe 2.1.2. Or, l'amplitude d'oscillation utilisée pour la simulation est quinze fois plus petite que celle utilisée expérimentalement. Une deuxième cause de cette différence vient du fait que le modèle de la pointe utilisé pour la simulation est idéal. Expérimentalement, malgré tout le soin apporté à leur préparation, la structure à leur apex est indéterminée, ce qui diminue la résolution et donc la corrugation. Enfin, l'image numérique sur la figure 2.12b) a été réalisée en mode *frozen-atoms*. Or, nous avons vu que la relaxation pouvait amoindrir l'interaction et donc diminuer la corrugation maximale.

Il apparaît ici toute la difficulté d'avoir des résultats numériques en bon accord avec des résultats expérimentaux au niveau quantitatif, tant les valeurs en Δf sont dépendantes de la pointe utilisées et de nombreuses autres conditions difficiles à maîtriser.

Nous venons de voir l'extrême sensibilité et précision du n-AFM. Nous allons maintenant augmenter un peu la corrugation de l'échantillon en nous intéressant à une surface de graphène déposée sur SiC.

2.3.4 Surface de graphène sur SiC

Le graphène est un matériau très étudié dans la communauté de la matière condensée en raison de ses propriétés électroniques particulières [96–99]. Le processus de croissance du graphène sur une surface de carbure de silicium (SiC) et la caractérisation à l'échelle atomique sont particulièrement étudiés.

L'échantillon étudié ici se compose d'une feuille de graphène déposée sur une surface de 6H-SiC terminée Si [100, 101]. Comme illustré figure 2.13, 6H-SiC signifie qu'il faut 6 doubles couches Si-C pour retrouver la même configuration et que la structure obtenue a une symétrie hexagonale. Le substrat est constitué de trois doubles couches Si-C compor-

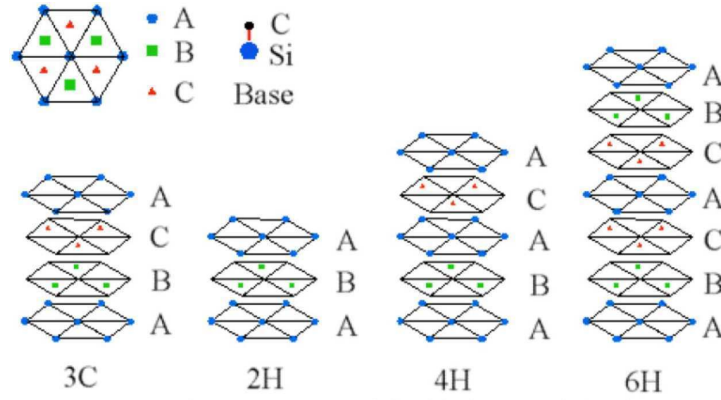


FIG. 2.13 Séquence d'empilement des doubles couches Si-C pour les quatre polytypes de SiC les plus communs.

tant chacune 1332 atomes de silicium et 1332 atomes de carbone pour un total de 7992 atomes. Initialement, la couche de graphène est parfaitement plate. Elle contient 5284 atomes de carbone. La simulation compte donc au total 13276 atomes.

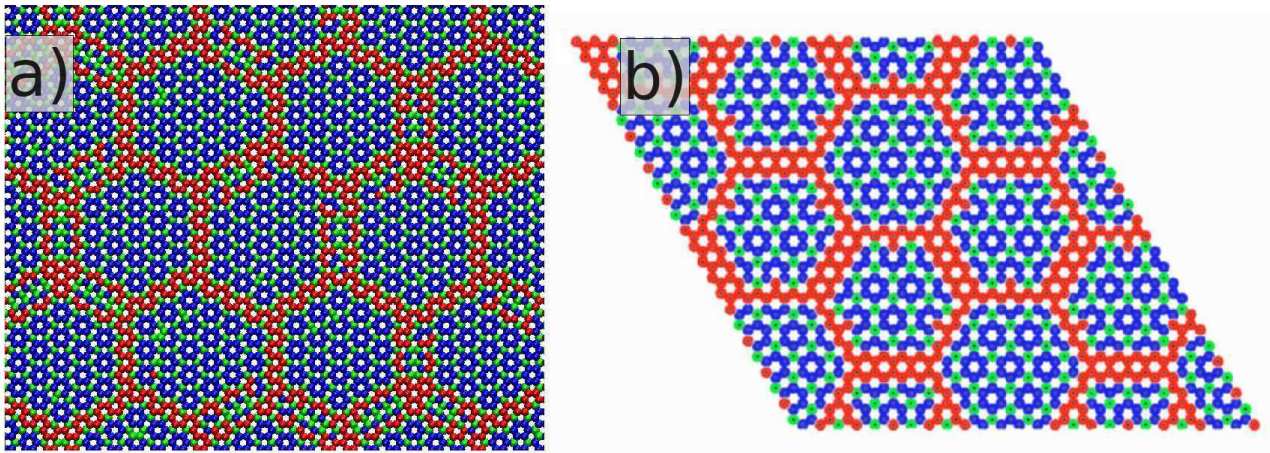


FIG. 2.14 Structure atomique du graphène relaxé sur SiC avec la hauteur des atomes classée en trois catégories : les atomes en bleu sont les proches du substrat, ceux en rouge sont les plus éloignés et ceux en vert ont une hauteur intermédiaire. a) Via le potentiel de Tersoff. b) Via un potentiel plus sophistiqué appelé EDIP et confirmé via DFT d'après Réf [102]

Nous avons effectué une minimisation de l'énergie totale du système ainsi qu'une relaxation via la dynamique moléculaire avec $T = 4,9$ K. Les deux simulations sont réalisées avec DL-POLY-4. Dans les deux cas, nous avons utilisé des conditions aux limites périodiques ainsi que le potentiel de Tersoff pour décrire l'interaction entre la feuille de graphène et le substrat de SiC. Les deux simulations donnent un résultat quasi-identique

et exposé figure 2.14a). Cette figure représente les atomes de la feuille de graphène avec, en bleu, les plus proche du substrat, en rouge, les plus éloignés et en vert ceux qui ont une hauteur intermédiaire. Une super-structure quasi-hexagonale avec une périodicité (6×6) est révélée. Cela est dû au fait que les paramètres de maille du graphène et du SiC sont incompatibles. Les atomes de la feuille de graphène sont contraints de se réarranger. Il apparaît donc des zones de compression formant des crêtes plus ou moins importantes (en rouge sur la figure 2.14a) offrant une corrugation maximale de $1,2 \text{ \AA}$ environ. Ce résultat est similaire à ceux obtenus par DFT [103] ou en utilisant un potentiel empirique plus sophistiqué appelé EDIP [102], montrés figure 2.14b). Cette périodicité (6×6) a également été observée en FM-AFM [104] mais avec une corrugation plus faible.

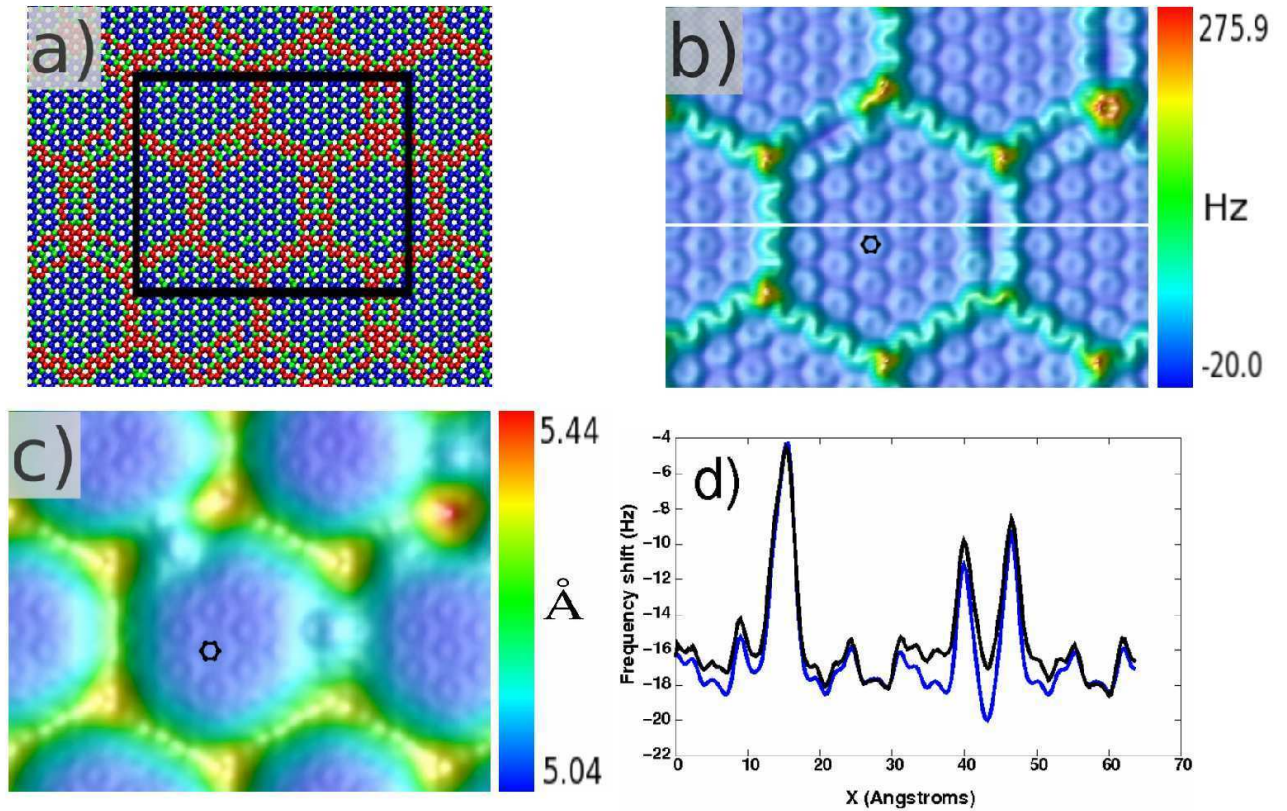


FIG. 2.15 a) La zone délimitée par le cadre noir correspond à la surface étudiée avec le n-AFM. b) Image FM-AFM du graphène calculée avec $H_{set} = 3.8 \text{ \AA}$, en mode frozen-atoms. La corrugation en Δf est de $295,9 \text{ Hz}$. La taille de l'image est $63,9 \times 50,1 \text{ \AA}^2$. Le petit hexagone noir correspond à un cycle de carbone de la surface. c) Image FM-AFM du graphène calculée avec $\Delta f_{set} = -12,5 \text{ Hz}$, en mode frozen-atoms. La corrugation maximale est de $0,4 \text{ \AA}$. La taille de l'image est $63,9 \times 50,1 \text{ \AA}^2$. d) Lignes de scan le long de la ligne blanche dans b) en mode frozen-atoms (courbe bleue) et en mode free-atoms (courbe noire).

Nous avons effectué deux calculs d'image FM-AFM en mode *frozen-atoms* dans la zone encadrée en noir sur la figure 2.15a). Le premier à hauteur constante avec $H_{\text{set}} = 3,8 \text{ \AA}$, et le deuxième à Δf constant avec $\Delta f_{\text{set}} = -12,5 \text{ Hz}$. Les résultats sont représentés sur les figure 2.15b) et figure 2.15c) respectivement. Sur ces deux images, on reconnaît la reconstruction du graphène avec des crêtes et, à leurs croisements, des nœuds très marqués dûs à une forte compression. Sur la figure 2.15b), on voit que le Δf varie de -20 Hz au centre des super-hexagones jusqu'à $275,9 \text{ Hz}$ au niveau des nœuds. On passe donc du régime attractif au centre des super-hexagones au régime répulsif au niveau des nœuds (jaune-rouge) en raison de la réduction de la distance pointe-atome de la surface. En régime attractif et à Δf constant sur la figure 2.15c), on remarque que la corrugation maximale est de $0,4 \text{ \AA}$ ce qui est mesurable expérimentalement.

On peut également remarquer qu'au niveau des zones de compression, que ce soit les crêtes ou les nœuds, il n'y a pas d'inversion de contraste. En effet, dans ces zones, le contraste a une origine géométrique, il est dû à la différence de hauteur entre les atomes. Nous sommes alors dans le cas de la figure 2.6a). Sur cette figure, on voit qu'il n'y a, en effet, pas d'inversion de contraste entre les modes hauteur constante en régime répulsif et Δf constant. Cela signifie qu'à cette hauteur, les crêtes correspondent au régime répulsif. En revanche, au centre des super-hexagones, on retrouve le cas du graphite et l'on peut voir qu'il y a inversion de contraste dans ces zones entre le mode hauteur constante et Δf constant.

Pour aller plus loin, il faudrait estimer l'influence de la pointe et de la température à $T = 4,9 \text{ K}$ en utilisant le mode *free-atoms*. Sur la figure 2.15d), nous avons reporté la ligne de scan correspondant à la ligne blanche de la figure 2.15b). Nous obtenons la courbe bleue. Puis, nous avons calculé le même scan mais, cette fois, en mode *free-atoms*. Le résultat est tracé en noir figure 2.15). En comparant les deux courbes, on peut voir que le système relaxé via la MD présente une corrugation plus faible autour des zones de compression que le système non relaxé. Il apparaît également que le déplacement des atomes de carbone dans ces conditions ne sont pas homogènes par rapport à leur position dans la super-structure quasi-hexagonale. Pour les cycles sur les crêtes les plus hautes et au centre des super-hexagones, la mobilité est réduite à $T = 4,9 \text{ K}$. Ce n'est pas le cas pour les autres cycles de carbone ce qui induit un écart en Δf pouvant aller jusqu'à 2 Hz . Ce phénomène peut être relié à des contraintes locales des cycles de carbone dans la

feuille de graphène déposée sur SiC.

2.3.5 Nanoruban de graphène (GNR) sur SiC

Suivons la ligne directrice et augmentons un peu la corrugation de l'échantillon étudié. Pour cela, nous nous intéressons maintenant à un nanoruban de graphène (GNR). Celui-ci représente, vis à vis de la pointe, une marche à franchir d'environ 2.1 Å.

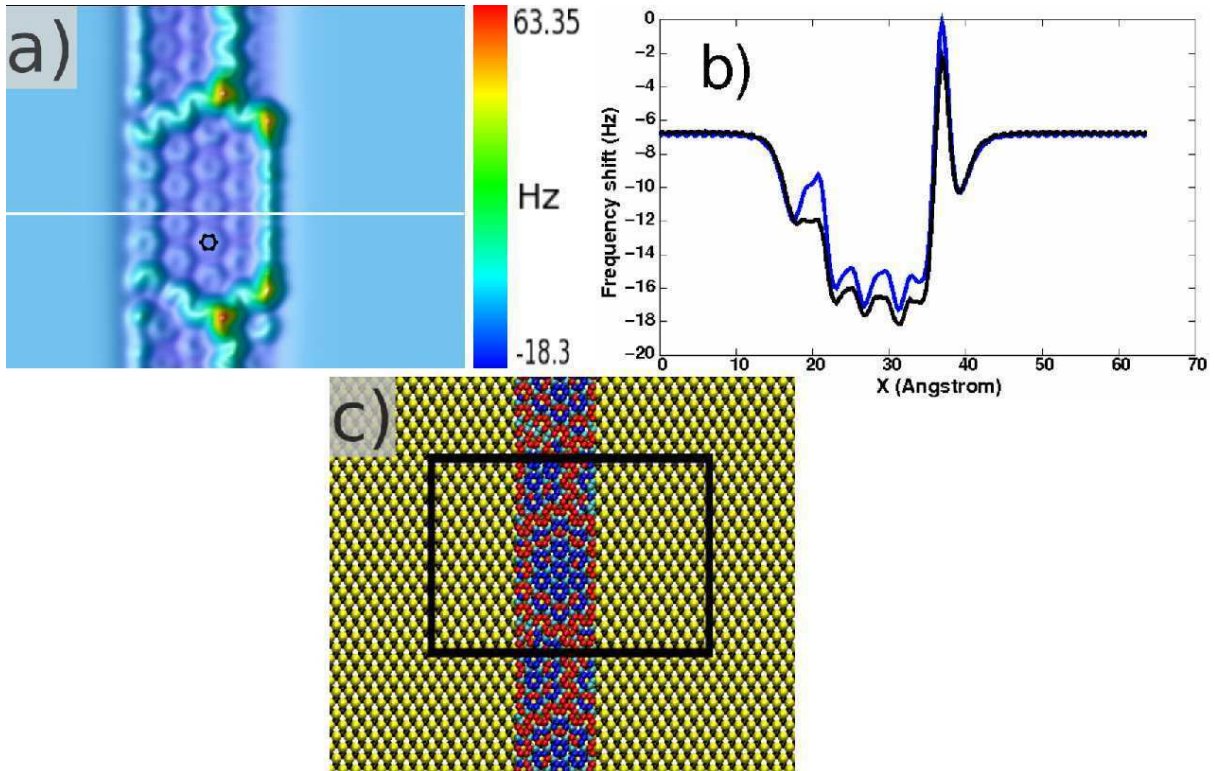


FIG. 2.16 a) Image FM-AFM d'un GNR calculée avec $H_{set} = 3,8$ Å, en mode frozen-atoms. La corrugation en Δf est de 81,7 Hz. La taille de l'image est $63,9 \times 50,1$ Å². Le petit hexagone noir correspond à un cycle de carbone de la surface. b) Courbe bleue : ligne de balayage extraite de la figure b) en mode frozen-atoms, suivant la ligne blanche et courbe noire : le même balayage effectué en mode free-atoms. a) et b) Paramètres numériques correspondant à un capteur type diapason : $A_{set} = 0.02$ nm_{pp}, $f_0 = 23165$ Hz, $k_c = 1800$ N.m⁻¹, $Q = 50000$. c) Structure atomique du GNR relaxé sur SiC avec la hauteur des atomes du GNR classée en trois catégories : les atomes en bleu sont les plus proches du substrat, ceux en rouge sont les plus éloignés et ceux en vert ont une hauteur intermédiaire. Les atomes jaunes et noirs sont, respectivement, les atomes de Si et de C du substrat. La zone délimitée par le cadre noir correspond à la surface étudiée avec le n-AFM.

Il y a un vif intérêt pour les GNR [105–107], dans la littérature récente de la communauté du graphène, car il est possible d'ajuster leur structure électronique par modifi-

cation chimique de leurs bords [105–109]. Avant toute chose, une caractérisation précise des bords des GNR doit être abordée soit expérimentalement, via la microscopie à effet tunnel (STM), soit théoriquement via des simulations [110–115]. En général, les GNR montrent des configurations en « zigzag » [116] ou en « bateau ». Récemment, une étude théorique [117] a montré que les bords en zigzag sont dominants.

Notre but étant de tester si le n-AFM est capable d'imager un GNR déposé sur SiC, nous avons donc opté pour un modèle présentant des bords parfaits en zigzag. Ce modèle comporte 684 atomes de carbone qui forment un ruban de 18,38 Å de large. Le substrat de SiC est le même que celui utilisé dans le cas du graphène. Le système total comporte donc 8676 atomes. Des conditions périodiques sont imposées le long de l'axe principal du GNR. Après une relaxation totale de l'énergie, le GNR est légèrement déformé et les mêmes motifs que ceux observés dans le cas du graphène, apparaissent (figure 2.16b). Ces motifs sont également observés expérimentalement par STM sur des GNR [112, 113]. Un calcul d'image FM-AFM est effectué à hauteur constante avec une consigne $H_{\text{set}} = 3,8$ Å et en mode *frozen-atoms*. Le résultat est montré figure 2.16a). On peut remarquer qu'à cette hauteur, la résolution atomique au niveau du substrat de SiC n'est pas atteinte. La corrugation maximale est de 81,7 Hz seulement, alors qu'elle était de 295.9 Hz dans le cas du graphène. Cela signifie que, dans le cas du GNR, la répulsion est moins forte due à une moindre déformation. Ceci est cohérent avec la taille réduite du GNR sur la surface de SiC car les contraintes mécaniques sont moins importantes sur les bords.

Nous comparons ici une ligne de balayage issue de la figure 2.16a) en mode *frozen-atoms* (courbe bleue) avec le même balayage en mode *free-atoms* (courbe noire). Comme nous venons de le voir, les atomes sont moins contraints dans le cas du GNR que dans le cas du graphène. Ainsi, ils sont plus libres de vibrer et de relaxer sous l'effet de la température et de la présence de la pointe. Ceci explique que, au niveau du GNR, la corrugation maximale en mode *free-atoms* est globalement plus grande (1,5 - 2 Hz) qu'en mode *frozen-atoms*. La présence de la pointe affecte donc localement la structure du nanoruban.

Cependant, le cluster définissant la pointe possède une extension latérale très limitée dans notre cas. Pour prendre en compte les interactions dues à la facette latérale de toute la pointe, nous pourrions discrétiser le corps de la pointe en petits volumes et calculer l'interaction entre ces volumes et chaque atome de la surface via un potentiel d'interaction par paire [118]. Il serait également possible d'adapter un formalisme auto-cohérent pour

calculer les interactions entre une sonde diélectrique et une surface avec d'importantes corrugations [119–121].

2.3.6 Coronène et hexabenzocoronène (HBC) adsorbées sur une surface de graphite

Depuis la monocouche de molécules jusqu'à la molécule unique, le FM-AFM a permis d'obtenir la résolution submoléculaire sur différents systèmes [84, 122–135].

Des résultats récents montrant la très grande sensibilité du FM-AFM et ouvrant des perspectives fascinantes pour l'étude des interactions molécules/surfaces, ont été obtenus à IBM Zurich. Gross *et al.* [7, 84, 129] ont développé une méthode de fonctionnalisation de la pointe en plaçant au bout de celle-ci une molécule de CO. Cette molécule a pour fonction de passiver la pointe, c'est à dire de la rendre chimiquement inerte (pas de liaison chimique ou de transfert de charge avec la surface). De plus, cette molécule affine le bout de la pointe et augmente donc la résolution que l'on peut obtenir. Dans la pratique, Gross *et al.* approchent une pointe métallique d'une molécule de CO adsorbée sur une surface également métallique jusqu'à ce que la molécule se chimisorbe sur la pointe. En 2012, Gross *et al.* [136] ont franchit une nouvelle étape en discriminant l'ordre des liaisons carbone-carbone avec un AFM. En effet, la résolution obtenue, illustrée figure 2.17, est telle qu'elle permet, sur une molécule d'hexabenzocoronène, de déterminer l'ordre des liaisons en fonction de leur longueur apparente. Gross *et al.* ont par ailleurs montré [137], via des calculs DFT, qu'avec ce type de pointe, l'origine d'une si haute résolution se trouve dans la répulsion de Pauli alors que les interactions électrostatiques et celles de van der Waals représentent seulement un fond attractif diffus.

Nous allons tester les capacités du n-AFM à obtenir de telles résolutions sur un système pointe-molécule-surface. Pour cela, augmentons la corrugation de l'échantillon jusqu'à environ 3,04 Å. Ceci est la hauteur d'adsorption d'une molécule appelée coronène dont un modèle est présenté figure 2.18a). La position physisorbée de cette molécule sur une surface de graphite a été calculée via DFT par Yannick Dappe [138–140] du laboratoire des nano-objets et systèmes complexes à Saclay.

Dans l'optique de montrer la sensibilité du n-AFM, nous n'avons pas considéré la molécule dans son état d'adsorption le plus favorable qui, intuitivement, suit la séquence

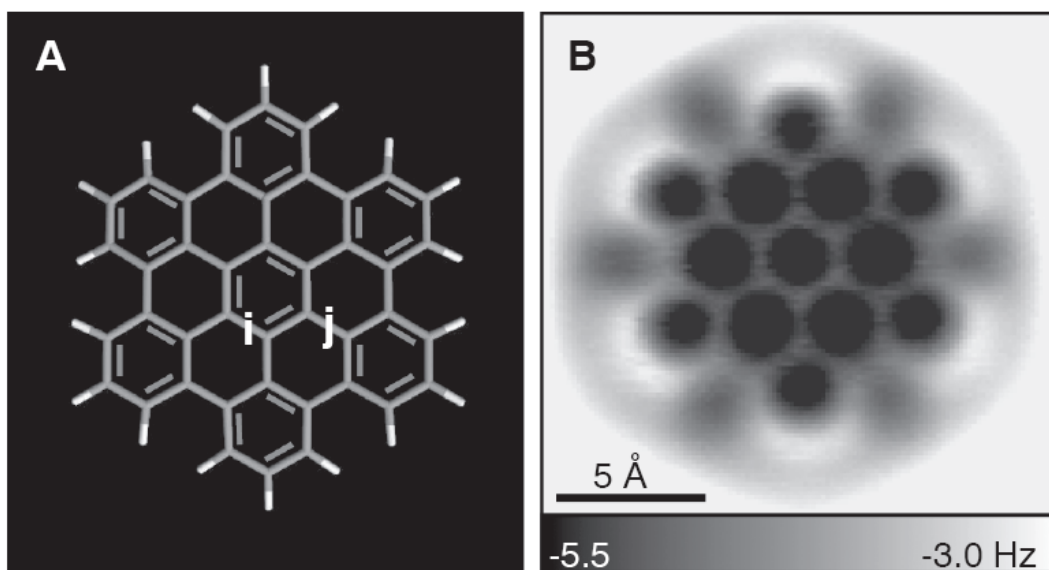


FIG. 2.17 A) Modèle d'une molécule d'hexabenzocoronène. B) Mesures AFM à hauteur constante (amplitude d'oscillation de $0.35 \text{ \AA}$) d'un HBC sur Cu(111) avec $z = 3.5 \text{ \AA}$ d'après Réf [136].

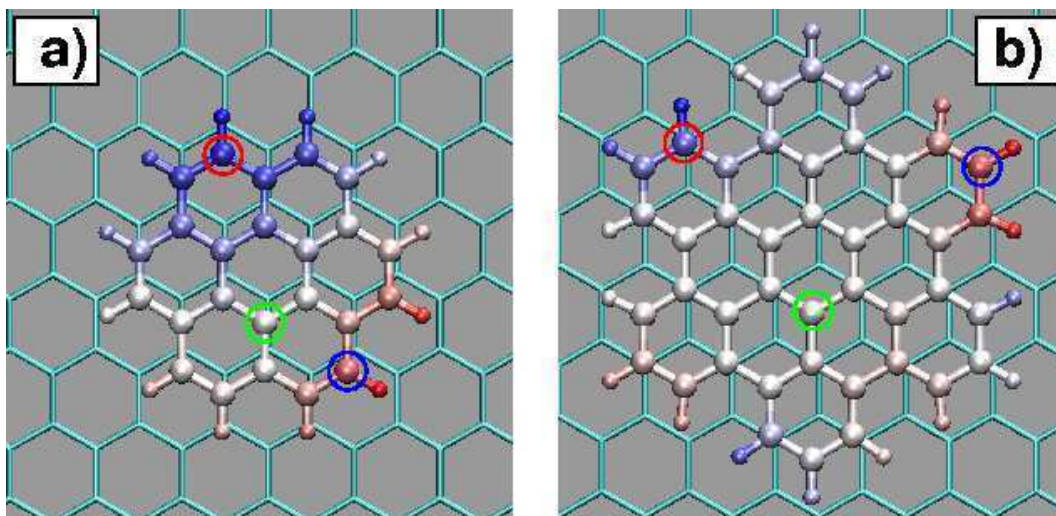


FIG. 2.18 a) Modèle d'une molécule de a) coronène et b) hexabenzocoronene adsorbée sur une surface de graphite. Par soucis de clarté, seul le premier plan de graphite a été représenté. L'échelle de couleur pour les molécules représente la position z des atomes au dessus de la surface qui se situe à $z = 0 \text{ \AA}$. En a) du rouge au bleu, z s'étend de $3.10 \text{ \AA}$ à $3.19 \text{ \AA}$ et en b) de $2.9 \text{ \AA}$ à $3.23 \text{ \AA}$.

d'empilement ABAB du graphite. Nous avons choisi une position métastable pour laquelle quelques atomes sont sensiblement plus haut que le plan moyen de la molécule, avec une corrugation des atomes de carbone pour la position z de $0.07 \text{ \AA}$ pour le coronène et $0.22 \text{ \AA}$ pour le HBC. Nous avons calculé des courbes spectroscopiques $\Delta f(d)$ au dessus de trois

atomes particuliers de chaque molécules cerclés figure 2.18 avec les couleurs correspondant aux courbes figure 2.19. Il apparaît clairement qu'il y a des effets de bord ce qui signifie que l'interaction est plus attractive au centre de la molécule que sur un bord. Nous observons que cet effet est plus conséquent dans le cas du HBC que dans celui du coronène étant donné que le HBC est une molécule plus étendue dans le plan (x,y) (le centre de la molécule est plus éloigné des bords).

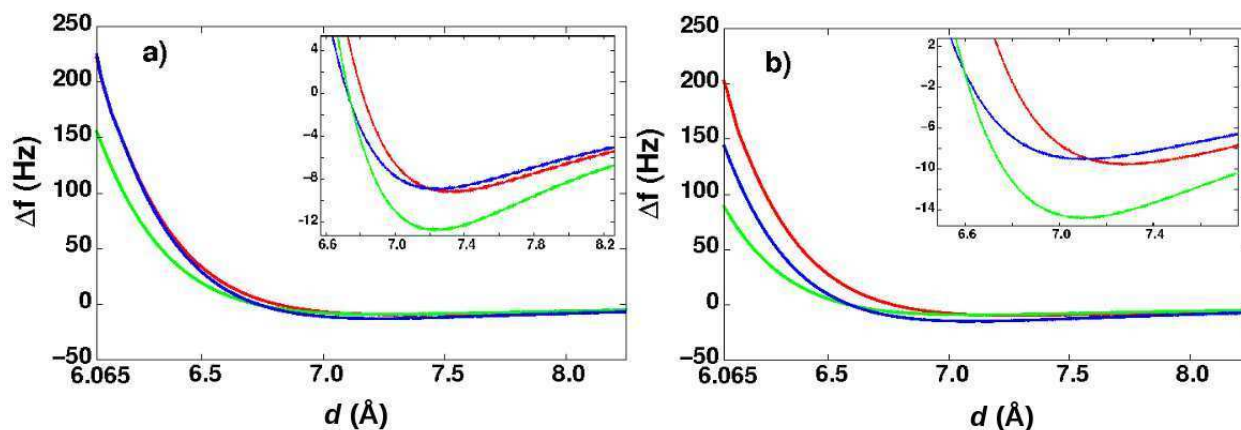


FIG. 2.19 a) et b) Courbes $\Delta f(d)$ lorsque la pointe se situe au dessus de trois atomes différents du coronène et du HBC respectivement. Les courbes verte, bleue et rouge correspondent aux positions au dessus des atomes cerclés de vert bleu et rouge de la figure 2.18.

Les figures 2.20a) et b) montrent des calculs d'image FM-AFM en mode hauteur constante avec des paramètres type diapason. La consigne en hauteur est $H_{\text{set}} = 6,065 \text{ \AA}$. Elle est prise par rapport à la surface de graphite. Si on retranche la hauteur d'adsorption, plus la demi-amplitude d'oscillation ($0,1 \text{ \AA}$), on en déduit que la distance minimale pointe-coronène est d'environ $2,925 \text{ \AA}$ et celle pointe-HBC est d'environ $2,995 \text{ \AA}$. À ces distances, la pointe est dans le régime répulsif, ce qui est confirmé par le fait que Δf est positif au dessus des deux molécules. On reconnaît bien à cette distance et pour les deux molécules, le motif en nid d'abeille caractéristique des structures type graphène. On peut également remarquer qu'à cette hauteur, la résolution atomique sur la surface de graphite est perdue. L'observation de la corrugation à l'échelle atomique dans le régime des forces répulsives est similaires aux résultats expérimentaux antérieurs dans lesquels le squelette de molécules organiques sont clairement identifiés avec une grande précision. Dans ces cas là, une pointe terminée-CO a été utilisée pour atteindre la résolution atomique sur molécules. Cette modification de la pointe a pour effet d'en affiner le bout et de rendre la sonde

chimiquement inerte par rapport à l'échantillon. De façon identique à notre cas, une pointe non réactive permet d'entrer dans le régime répulsif dans des conditions stables d'imagerie. De plus, Gross *et al.* ont réalisé des études DFT expliquant que le contraste atomique provenait des forces de répulsion liées au principe d'exclusion de Pauli. En nous inspirant des ces travaux, nous avons alors considéré que les atomes de la molécule étaient fixés dans leur position durant le balayage de la pointe. Il apparaît clairement que, dans ce régime, de très petits déplacements selon la direction z entraînent une corrugation importante.

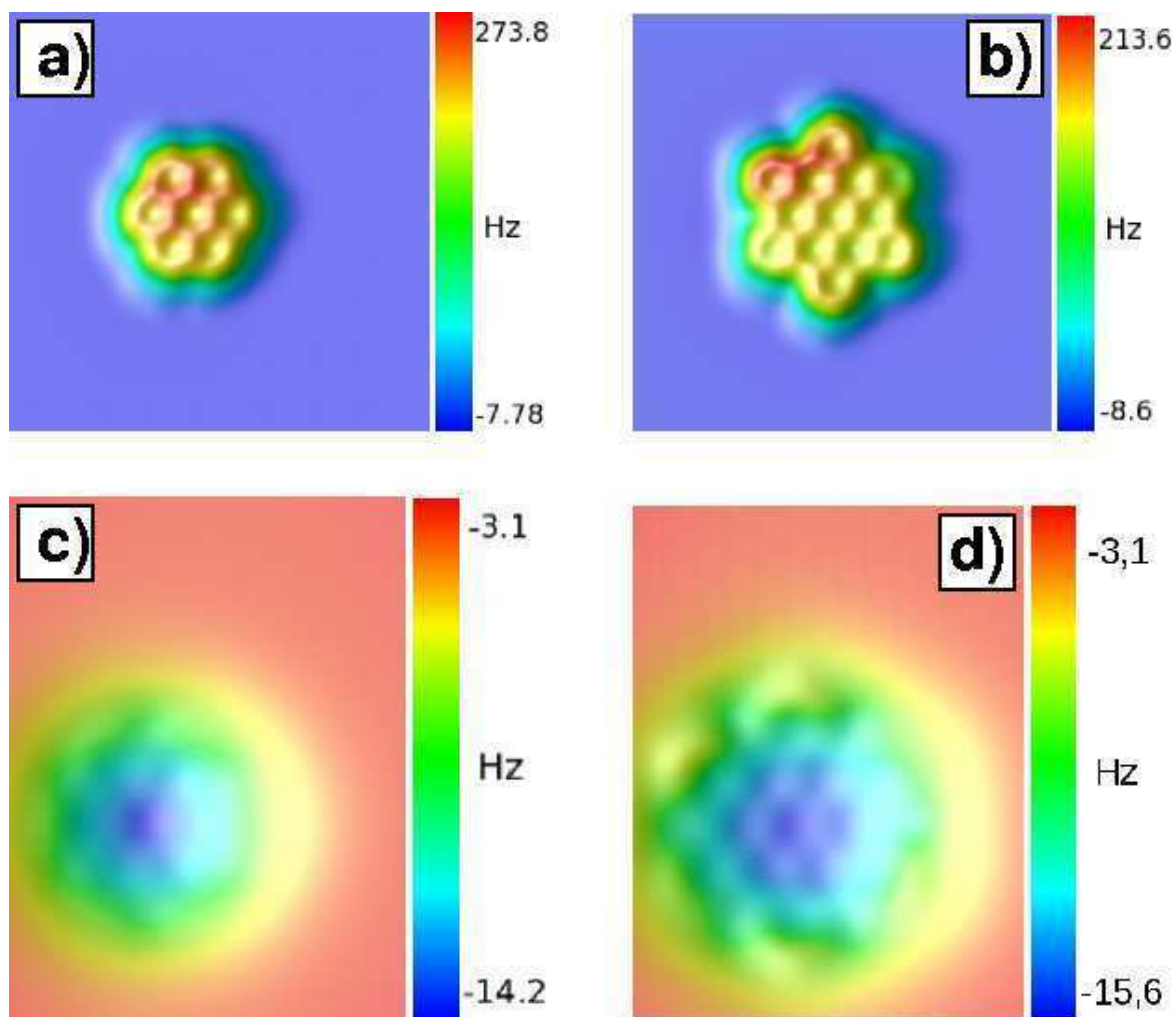


FIG. 2.20 a) et b) Image FM-AFM calculée à hauteur constante ($H_{set} = 6,065 \text{ \AA}$ correspondant à un régime répulsif) en mode frozen-atoms d'une molécule isolée de coronène et de HBC respectivement. La taille de l'image est de $25,9 \times 25,9 \text{ \AA}^2$. c) et d) Image FM-AFM calculée à hauteur constante ($H_{set} = 7,0 \text{ \AA}$ correspondant à un régime attractif) en mode frozen-atoms d'une molécule isolée de coronène et de HBC respectivement. La taille de l'image est de $17,4 \times 22,8 \text{ \AA}^2$.

Les figures 2.20c) et d) montrent des calculs d'image FM-AFM en mode hauteur constante avec toujours les mêmes paramètres type diapason mais avec cette fois une consigne $H_{\text{set}} = 7.0 \text{ \AA}$. À cette hauteur, la pointe explore la partie attractive de la force aux alentours du minimum. Nous observons que les forces de vdW longue portée ne permettent pas d'obtenir une résolution atomique claire. Dans le cas du HBC, de petites dépressions apparaissent aux centres des anneaux de carbone. Ici aussi, les effets de bord plus importants dûs à la petite taille du coronène masquent ces dépressions. Nous pouvons également remarquer que la densité géométrique d'atomes de carbone au bord de la molécule de HBC est plus faible que pour le coronène. Cela crée, à la périphérie de la molécule, des zones en jaune sur la figure 2.20d) où la pointe ressent une force attractive plus faible.

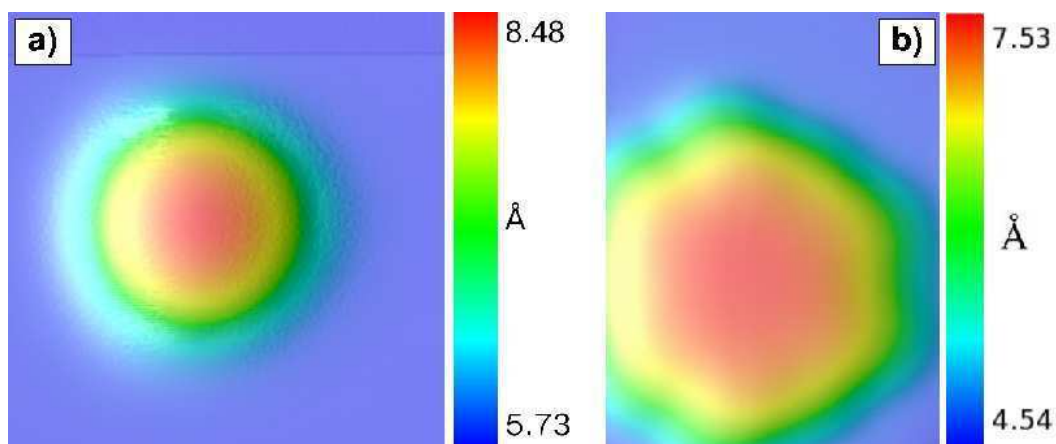


FIG. 2.21 a) Image FM-AFM calculée à Δf constant ($\Delta f_{\text{set}} = -6.0 \text{ Hz}$) en mode frozen-atoms d'une molécule isolée de coronène adsorbée sur une surface de graphite. La taille de l'image est de $26 \times 26 \text{ \AA}^2$. b) Image FM-AFM calculée à Δf constant ($\Delta f_{\text{set}} = -8.0 \text{ Hz}$) en mode frozen-atoms d'une molécule isolée de hexabenzocoronène adsorbée sur une surface de graphite. La taille de l'image est de $17.4 \times 22.8 \text{ \AA}^2$.

Pour tester la robustesse du contrôleur de distance (DC), nous avons calculé, figures 2.21a) et b), des images FM-AFM à Δf constant des molécules de coronène et de HBC respectivement. Dans le cas du coronène, la consigne était de $\Delta f_{\text{set}} = -6 \text{ Hz}$ et dans celui du HBC, la consigne était $\Delta f_{\text{set}} = -8 \text{ Hz}$. Nous constatons que la résolution atomique au niveau de la molécule est perdue. Cela s'explique par le fait que la corrugation au niveau de la molécule est suffisamment faible pour être masquée par le bruit numérique introduit par l'utilisation du DC, ainsi que par la corrugation beaucoup plus importante entre la surface de graphite et la molécule. En revanche, la corrugation maximale entre la molécule

et la surface est d'environ 2,99 Å pour la molécule de HBC et de 2.75 Å dans le cas de la molécule de coronène ce qui est en très bon accord avec la hauteur des molécules dans les modèles étudiés. Ce résultat prouve le bon fonctionnement du DC ainsi que la précision obtenue en utilisant de très petites amplitudes (0,1 Å) avec un capteur type diapason.

Nous allons maintenant confirmer cela en augmentant une dernière fois la corrugation de l'échantillon étudié.

2.3.7 Fullerène (C_{60}) adsorbée sur SiC

Voici le dernier échantillon que nous allons étudier dans cette partie. Il s'agit d'une molécule de C_{60} adsorbée sur une surface de $6H$ -SiC (3×3) [141,142]. Cette reconstruction du SiC est terminée Si [143–145]. Ce système est illustré figure 2.22. Il a été relaxé en utilisant le code DFT VASP incluant une contribution dispersive. Ces calculs ont été réalisés par F. Spillebout et P. Sonnet de l'Institut de sciences des matériaux de Mulhouse [146,147]. On voit, sur cette figure, que la molécule ainsi adsorbée offre une corrugation très importante de 12 Å environ.

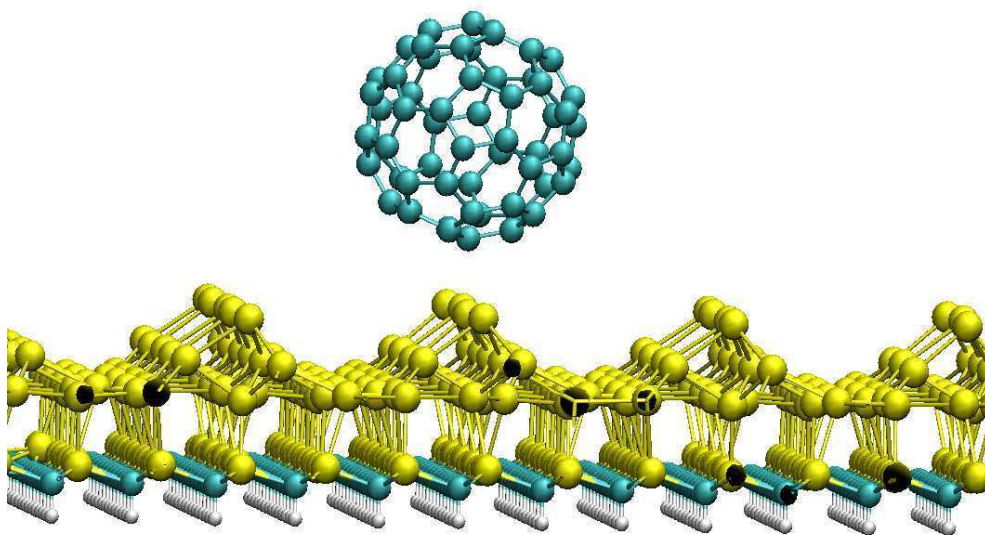


FIG. 2.22 *Modèle calculé via DFT d'une molécule de C_{60} adsorbée sur une surface de $6H$ -SiC (3×3).*

Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus [126,131,135,148–159] confirment que le C_{60} peut présenter trois orientations différentes, avec, en partant du haut vers le bas

figure 2.23d), une face hexagonale, une face pentagonale et une liaison carbone-carbone au sommet de la molécule. Même si les résultats expérimentaux ont été obtenus sur une surface de cuivre, nous devrions retrouver les caractéristiques principales des images des C_{60} . En effet, lorsque la pointe oscille à plus de 15 Å de la surface, cette dernière ne constitue alors qu'une force attractive globalement constante pour la pointe. Nous avons donc imagé les trois faces de la molécule sur SiC. Les résultats sont présentés sur les figures 2.23a) pour la face hexagonale, b) pour la face pentagonale et c) pour la liaison. Toutes les trois ont été réalisées à hauteur constante, avec $H_{\text{set}} = 3,0$ Å par rapport à l'atome de la molécule le plus éloigné de la surface. Sur ces images, la résolution atomique n'est effectivement pas atteinte au niveau de la surface. En revanche, on peut voir, figure 2.23a), la position des six atomes de la face hexagonale, avec au centre, une petite dépression due au site hollow. Cette dépression est quasi-inexistante dans le cas de la face pentagonale figure 2.23b) où l'on peut voir la signature du pentagone formé par les cinq atomes de carbone.

Cependant, il est plus difficile de distinguer les atomes dans le cas de la liaison, figure 2.23c), mais on reconnaît sa forme particulière. Ces résultats correspondent bien avec les résultats expérimentaux présentés figure 2.23e).

Nous allons maintenant tester le contrôleur de distance face à une telle corrugation en réalisant une image à Δf constant.

2.3.8 Mise en évidence des effets de pointe

Nous avons voulu réaliser l'image d'un C_{60} adsorbé sur SiC comme sur la figure 2.22 mais cette fois à Δf constant. Initialement, nous avons essayé de garder les paramètres correspondant au capteur type diapason, notamment l'amplitude d'oscillation de 0,2 Å. Mais avec une si petite amplitude, il était très difficile de franchir ce « mur » de potentiel que représente la molécule et la simulation a échoué. Nous avons alors basculé sur les paramètres correspondant à un cantilever dit « classique ». De ce fait, nous passons donc d'une amplitude d'oscillation de 0,02 nm à 10 nm. Avec ces paramètres, la simulation fut un succès. Le résultat est présenté figure 2.24a) pour une consigne telle que $\Delta f_{\text{set}} = -18$ Hz. On voit sur cette figure que la résolution sur la surface est totalement écrantée par la corrugation importante que représente la molécule. De plus, nous voyons que la corrugation maximale de l'image est de 6,58 Å seulement alors que nous avons vu que

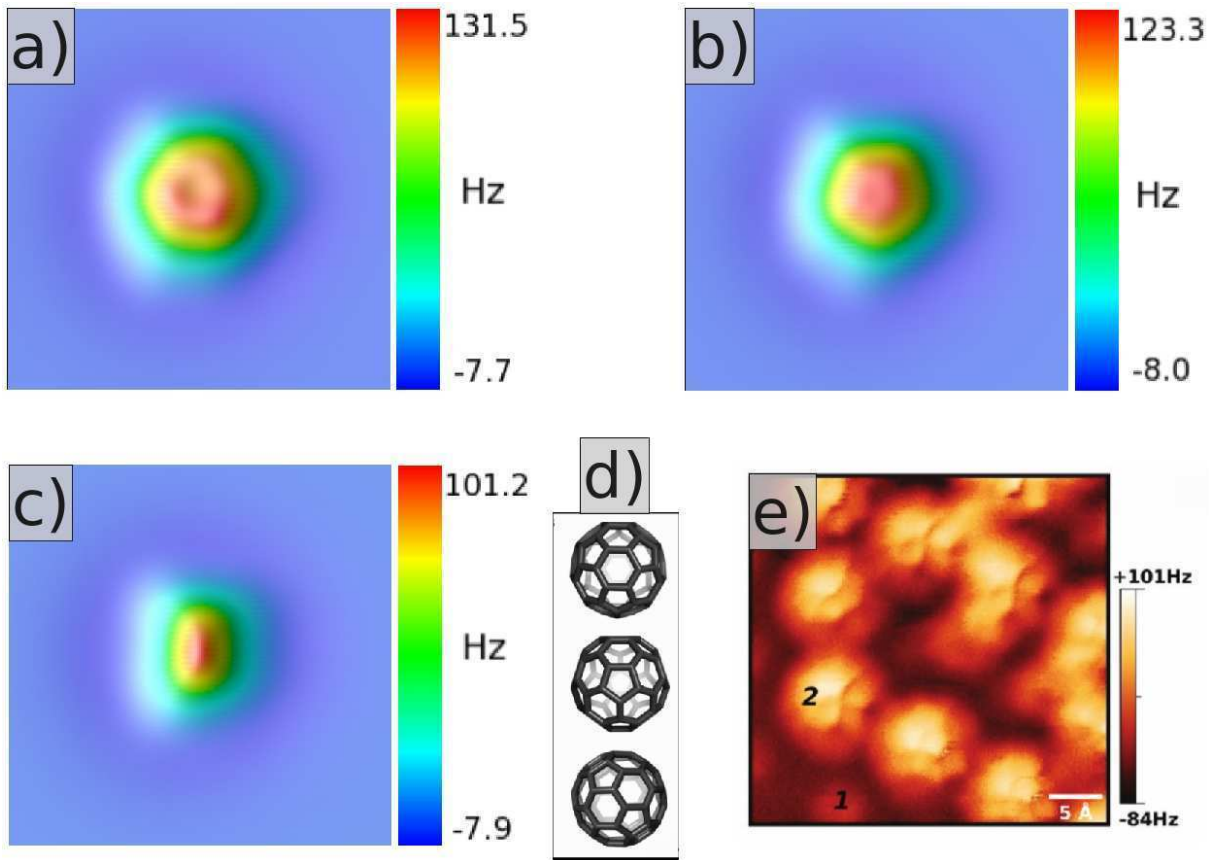


FIG. 2.23 a), b) et c) Images FM-AFM calculées d'un C₆₀ présentant respectivement une face hexagonale, une face pentagonale et une liaison carbone-carbone. Elles ont été réalisées à hauteur constante, avec $H_{set} = 3,0 \text{ \AA}$ par rapport à l'atome de la molécule le plus éloigné de la surface. La taille de ces images est $14 \times 14 \text{ \AA}^2$. d) Modèles représentant les trois faces de la molécule avec en partant du haut vers le bas, une face hexagonale, une face pentagonale et une liaison carbone. e) Images expérimentales obtenues par Pawlak et al. en 2011 [131] de molécules de C₆₀ adsorbées sur une surface de cuivre (111).

l'écart entre l'atome le plus haut de la molécule et la surface est d'environ $12 \text{ \AA}$. Ceci est dû au fait que les atomes de silicium composant la surface, interagissent plus fort avec la pointe que les atomes de carbone de la molécule. Donc, pour maintenir l'interaction constante, la pointe doit s'approcher d'avantage de la molécule que de la surface ce qui a pour effet de diminuer la hauteur apparente. Une autre cause vient du fait que nous utilisons ici de grandes amplitudes d'oscillation, le Δf est donc moyenné sur une plus grande distance dont la majeure partie est assez éloignée de l'échantillon. Cela diminue la corrugation.

On peut cependant remarquer que l'image obtenue n'est pas parfaitement sphérique

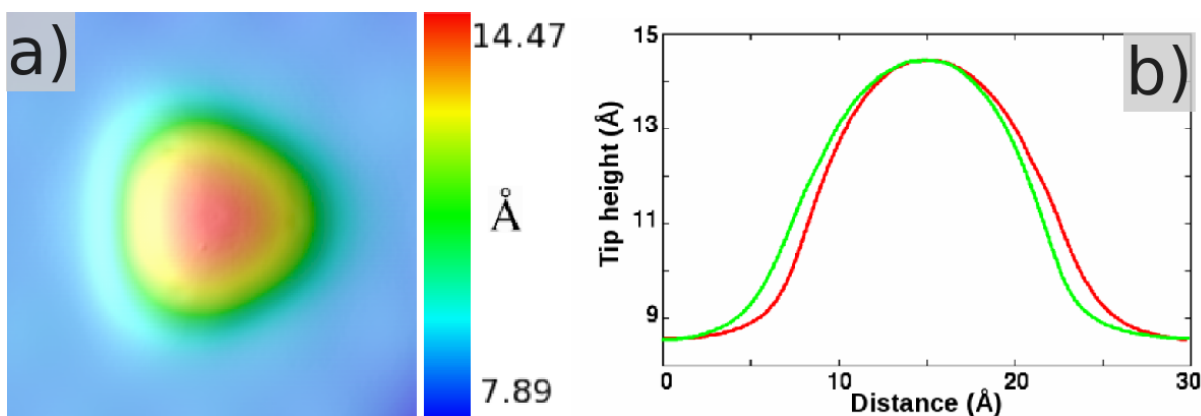


FIG. 2.24 a) Image FM-AFM calculée d'un C_{60} adsorbé sur SiC à Δf constant avec $\Delta f_{set} = -18$ Hz. La taille de l'image est de 30×30 Å². b) Deux lignes de balayage de la molécule obtenues lorsque la pointe balaye l'échantillon de droite à gauche (rouge) et de gauche à droite (verte) au centre de l'image.

contrairement au modèle imagé. Cela peut s'expliquer par un effet de pointe qui serait dû à la forme géométrique de celle-ci. Pour le confirmer, nous avons calculé le même scan FM-AFM de la molécule de C_{60} avec le premier balayage de droite à gauche et le second de gauche à droite illustrés figure 2.24. Les abscisses du second balayage ont ensuite été inversés. Ceci revient à effectuer deux balayages de droite à gauche avec une rotation de la pointe de 60 degrés selon son axe de symétrie (axe z), le modèle de la pointe utilisé étant un cluster pyramidal à base triangulaire. Lors du premier balayage [en rouge figure 2.24b)], la pointe est orientée de façon à ce qu'elle attaque celui-ci avec une facette de la pyramide. Pour le deuxième balayage [en vert figure 2.24b)], après la rotation de 60 degrés, elle attaque le scan avec une des arêtes de la pyramide. Si la hauteur maximale atteinte est quasiment la même dans les deux cas, il est facile de remarquer que la courbe verte monte et descend plus tôt que la rouge. Cette différence importante est due uniquement à la différence d'orientation de la pointe ce qui montre l'impact de la géométrie de cette dernière sur l'image produite. Ainsi, la forme du C_{60} de la figure 2.24a) est une convolution de la forme sphérique du modèle du C_{60} et de la forme triangulaire de la pointe. Ceci confirme, si besoin en est, l'importance de la pointe en FM-AFM.

Nous allons maintenant revenir plus en détail sur la reconstruction 6H-SiC (3×3) que nous avons mentionnée à plusieurs reprises et qui fait l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 3

Le projet MolSiC

3.1 Introduction

MolSiC est l'acronyme de Molécules sur carbure de silicium (SiC). C'est un projet de recherche financé par l'Agence nationale de la recherche (ANR). Il part du constat que la microélectronique actuelle, basée sur le silicium, approche ses limites fondamentales et technologiques. Ce constat est à l'origine de l'idée fondatrice, proposée en 1974, de l'électronique moléculaire qui consiste à utiliser les propriétés des molécules pour assurer les fonctions remplies par les composants électroniques. Cette idée s'est largement développée durant les trente dernières années mais elle est restée limitée, dans la majeure partie des cas, à l'étude de l'adsorption de molécules sur des surfaces métalliques. Or, dans ces conditions, les états électroniques des molécules sont fortement couplés à ceux du substrat. Autrement dit, il y a hybridation des niveaux électroniques des molécules avec ceux des substrats métalliques, ce qui engendre la perte de l'essentiel des propriétés intrinsèques des molécules.

C'est pourquoi le but de ce projet est d'étudier un substrat semiconducteur à grande bande interdite (bandgap), le carbure de silicium, de façon à ce que les molécules aient leurs états électroniques largement découplés de ceux du substrat, et conservent ainsi l'essentiel de leurs fonctionnalités. Ce matériau a été choisi pour ses propriétés uniques dont nous parlerons à la section 3.2.2 et qui font de lui un candidat prometteur pour des applications à haute puissance et à haute fréquence.

Nous allons donc nous intéresser, dans ce chapitre, à la structure du SiC [160] et en particulier, à la reconstruction $6H$ -SiC(0001) (3×3). Puis, nous verrons les difficultés rencontrées pour décrire le champ de force créé par une telle surface et enfin, les résultats expérimentaux obtenus par différents groupes et les interprétations que nous pouvons apporter à ces résultats.

3.2 Le carbure de silicium (SiC)

3.2.1 Historique

Sur Terre, le SiC n'a (quasiment) pas d'existence naturelle. Il est néanmoins connu en gemmologie sous le nom de *moissanite*. En effet, il a été découvert à l'état naturel en 1905 en Arizona dans les fragments d'une météorite trouvée au fond d'un cratère à

Diablo Canyon. Il fut appelé ainsi en l'honneur de Ferdinand Henri Moissan (prix Nobel de chimie 1906) qui l'avait identifié.

La première observation du SiC a été faite en 1824 par Jöns Jacob Berzelius, qui supposa qu'il y avait des liaisons chimiques entre le silicium (Si) et le carbone (C) dans un de ses échantillons mais cela ne suscita que peu d'intérêt.

En 1885, Eugene et Alfred Cowles inventèrent le four à fusion électrique qui fut utilisé par Acheson pour mélanger des composés carbonés. La matière qu'il avait obtenue était caractérisée par une grande dureté, infusibilité et réfractivité et se trouva être du SiC. Il appela cette matière le :« carborundum » et lui donna la formule appropriée SiC.

Il trouva également différents cristaux hexagonaux qu'il envoya à B. W. Frazier, professeur à l'Université de Lehigh. Celui-ci comprit que, bien que tous les cristaux soient du carbure de silicium, ils n'avaient pas la même structure cristalline. Il avait découvert les polytypes du SiC dont nous parlerons à la section 3.2.3.

En 1907, le Britannique H. J. Round découvrit le phénomène d'électroluminescence puis, en 1927, la première diode électroluminescente ou diode émettrice de lumière, abrégée sous les sigles DEL ou LED (de l'anglais light-emitting diode), fut créée à partir de SiC.

En 1955, J. A. Lely présenta un nouveau concept de croissance de cristaux de haute qualité. À cette période, le SiC était plus populaire que le silicium et le germanium. La recherche autour du SiC s'intensifia jusqu'à la première conférence consacrée au SiC à Boston en 1958.

Puis, l'intérêt pour le SiC déclina pendant deux décennies jusqu'à la fin des années 70 avec l'invention majeure de la croissance épitaxiale du SiC sur un substrat de Si.

Enfin, la manufacture multinationale Cree, Inc., fut fondée en 1987. Elle fut la première entreprise à vendre des substrats de SiC.

3.2.2 Propriétés générales

On peut lire, dans l'introduction de la plupart des publications traitant du SiC, des déclarations telles que : « Le SiC est l'un des meilleurs matériaux pour des applications à haute fréquence, à haute température et à haute puissance ». Nous allons ici détailler les propriétés menant à ce type de déclarations.

3.2.2.a Stabilité thermique

Pour des applications à haute température, la stabilité thermique du matériau est essentielle. Cette stabilité dépend de la largeur de la bande interdite. En effet, plus elle est grande, plus l'excitation/ionisation thermique d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est difficile. Une grande bande interdite garantit donc la stabilité thermique du matériau. Or, c'est le cas du SiC puisque la largeur de sa bande interdite, à la température de l'hélium liquide, varie de 2,39 eV pour le polytype 3C-SiC à 3,33 eV pour le polytype 2H-SiC [161]. Le polytype 6H-SiC a une bande interdite de 3,023 eV. Sous pression atmosphérique, le SiC se sublime à une température de l'ordre de 2500°C, contre 1400°C pour le silicium.

3.2.2.b Champ de claquage

Pour des applications à haute puissance, une des propriétés les plus importantes, pour un matériau, est la valeur du champ électrique de claquage, E_{max} . Le claquage est un phénomène qui se produit lorsque le champ électrique est plus important que ce que peut supporter le matériau et il se forme alors un arc électrique. La décharge électrique à travers le matériau est en général destructrice et cette destruction peut être irréversible. La valeur de E_{max} pour le SiC [162] peut être jusqu'à dix fois supérieure à celle pour Si.

De plus, le SiC possède, à température ambiante, une conductivité thermique supérieure à n'importe quel métal [163]. Ceci permet aux composants électroniques en SiC de dissiper facilement la chaleur produite lors de fonctionnements à haute puissance et à haute fréquence.

3.2.2.c Vitesse de dérive

Pour les applications à haute fréquence, la propriété la plus importante est la vitesse de dérive à saturation. C'est la vitesse maximale qu'un porteur de charge dans un semi-conducteur, généralement un électron, atteint en présence de champs électriques très élevés. Plus cette vitesse est grande, plus le matériau est bon conducteur. Or, cette vitesse est deux fois supérieure dans le cas du SiC [164] que dans le cas du Si.

3.2.2.d Dureté et inertie chimique

Enfin, le SiC est un matériau très dur avec un module de Young élevé (424 GPa) [165]. Il est, par exemple, utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour durcir les outils de découpe ou renforcer les pièces de frottement soumises à de fortes contraintes mécaniques.

De plus, le SiC possède une excellente inertie chimique. Cela signifie que ce matériau ne réagit chimiquement pas ou très peu avec son environnement. Cette propriété lui permet par exemple d'être utilisé dans l'industrie comme support de catalyseur. Cette inertie chimique fait également du SiC un matériau biocompatible et il est donc utilisé dans ce sens pour recouvrir des prothèses osseuses.

Toutes ces propriétés font du SiC un matériau très prometteur.

3.2.3 Structure cristalline

La maille primitive d'un cristal de carbure de silicium [160], illustrée figure 3.1, est un tétraèdre composé de quatre atomes de carbone et d'un atome de silicium au centre. La distance entre un atome de carbone et un atome de silicium est $1.89 \text{ \AA}$, et la distance entre deux atomes de carbone ou entre deux atomes de silicium est la même, à savoir $3.08 \text{ \AA}$. La cellule primaire est la même pour tous les polytypes. La distance entre deux

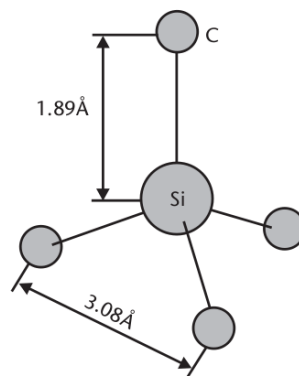


FIG. 3.1 *Tétraèdre caractéristique de la cellule primaire d'un cristal de SiC. Quatre atomes de carbone liés chacun, de façon covalente, à un atome de silicium au centre.*

plans de silicium (égale à la distance entre deux plans de carbone) est d'environ $2.52 \text{ \AA}$. Un cristal SiC peut également être représenté comme un empilement de bicouches de silicium et carbone. Les différents polytypes résultent des séquences d'empilement de ces

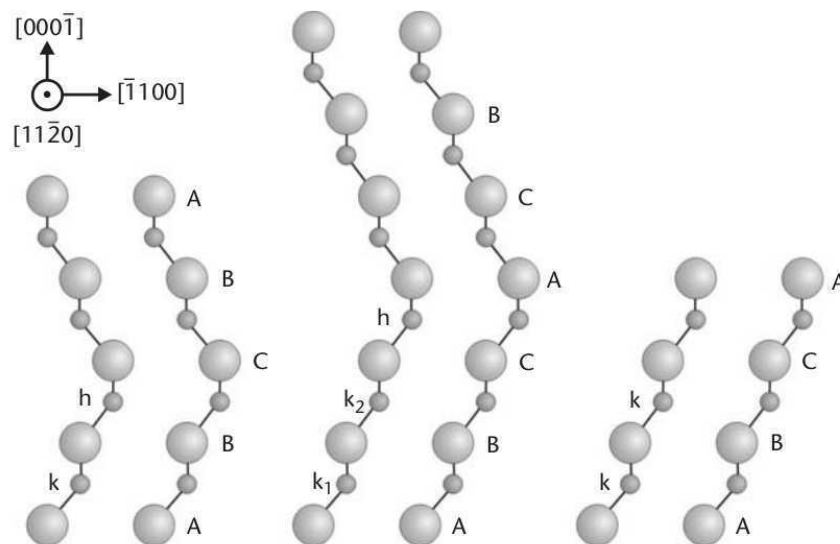


FIG. 3.2 Les trois polytypes de SiC les plus communs dans le plan $[11\bar{2}0]$. De gauche à droite, 4H-SiC, 6H-SiC et 3C-SiC ; k et h indiquent les points de symétrie du cristal, cubique et hexagonal respectivement.

bicouches comme illustré sur les figures 2.11 et 3.2. Sur ces figures, si la première bicouche est appelée position A, la suivante sera placée en position B ou C. Les polytypes sont construits par permutation de ces trois positions. Par exemple, le polytype 3C-SiC a une séquence d'empilement ABCABC.

Le nombre dans la notation d'un polytype, détermine le nombre de bicouches avant que la séquence ne se répète. La lettre détermine la structure résultante du cristal, à savoir C pour cubique ou H pour hexagonal comme illustré figure 3.3.

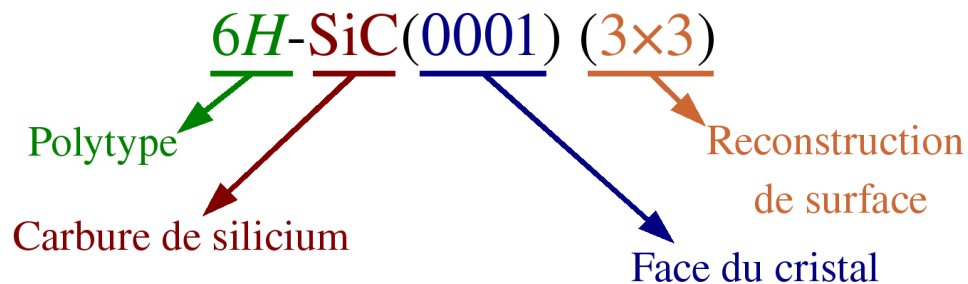


FIG. 3.3 Exemple de nomenclature d'une surface de SiC.

3.2.4 La reconstruction 6H-SiC(0001) (3×3)

En plus de la grande variété de polytypes du SiC, de nombreuses reconstructions de surface peuvent être générées. Une description des différentes reconstructions du SiC est exposé dans un article de revue [166] par K. Heinz et al..

Le projet MolSiC va se concentrer sur le polytype 6H-SiC et en particulier sur la reconstruction 6H-SiC(0001) (3×3) [100, 101]. Cette reconstruction est la plus riche en silicium. La méthode de préparation usuelle de cette surface est un dépôt en excès de Si sur le substrat de SiC à température ambiante ou autour de 800°C, jusqu'à ce que la surface soit recouverte d'une couche amorphe de Si, puis d'un recuit de cette surface amorphe. Le problème de cette surface est que la reconstruction (3×3) coexiste avec des clusters de silicium en excès et autres super-structures rendant très compliquée l'étude de cette surface par microscopie à champ proche. Pour pallier ce problème, une nouvelle méthode a été déterminée par T. Léoni, D. Martrou (CEMES) *et al.*. Elle est basée sur la croissance couche par couche de la reconstruction (3×3) induite par des dépôts progressifs de Si sans excès et à haute température alternés avec des étapes de recuit. Cette méthode permet d'obtenir des terrasses de (3×3) de plus de 200 nm de large sans îlot amorphe de Si. Cela facilite donc l'étude de cette surface par microscopie à champ proche.

La structure cristallographique de cette reconstruction n'a été résolue que récemment. En effet, le modèle structural dominant aujourd'hui est celui de U. Starke *et al.* [143–145, 167–169], proposé en 1998 à partir de résultats de LEED holographique en trois dimensions, d'étude STM et de calculs DFT. En 2006, Li *et al.* [170] affirment qu'en fonction de la densité de Si déposée pendant la préparation de la surface, on peut observer soit le modèle de Starke, soit un modèle légèrement différent où les adatoms seraient absents laissant la possibilité aux trimères de fluctuer. Dans le cadre du projet MolSiC, d'autres simulations par calculs DFT ont été réalisés par P. Sonnet. La structure obtenue est proche de celle de U. Starke et illustrée figure 3.4. Elle consiste en une première couche (adlayer) d'atomes de Si puis, d'une deuxième couche composée de trimères de Si et enfin des adatoms de Si au centre de ces trimères en forme de pyramide. Les adatoms plus les trimères forment donc des tétramères de Si.

On peut remarquer, sur la figure 3.4, que les adatoms (sommets des tétramères) ne forment que trois liaisons covalentes avec les atomes des trimères. Les atomes de Si étant tétravalents, il y a donc une liaison pendante au sommet de chaque tétramère.

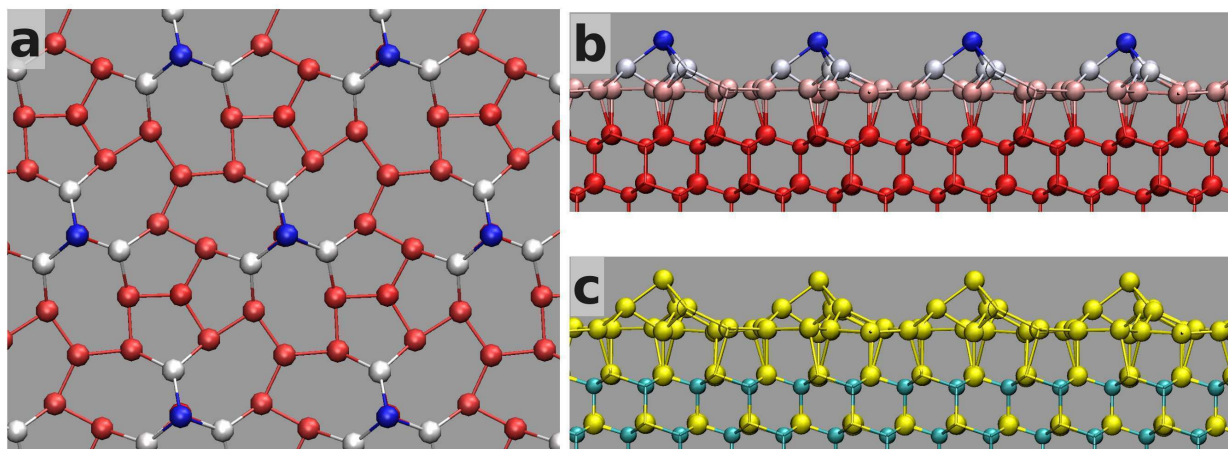


FIG. 3.4 *Modèle de reconstruction 6H-SiC(0001) (3×3) calculé via DFT par P.Sonnet à Mulhouse. a) Vue de dessus avec en bleu les adatoms de Si, en blanc les atomes de Si formant les trimères et en rouge les atomes de Si de l'adlayer. b) Vue de profil avec en bleu les adatoms de Si, en blanc les atomes de Si formant les trimères, en rose les atomes de Si composant l'adlayer et en rouge les deux premières bicouche de SiC du substrat (polytype 6H-SiC). c) Identique à b) mais avec en jaune les atomes de Si et en bleu les atomes de C.*

Cette reconstruction est celle qui offre, en surface, la densité la plus élevée de liaisons pendantes ce qui fait de cette reconstruction la plus réactive chimiquement. Les tétramères forment un réseau hexagonal et sont éloignés les uns des autres d'environ 9 Å, ce qui est extrêmement intéressant à exploiter dans le cadre de l'électronique moléculaire où une molécule serait adsorbée à la surface de ce réseau. C'est pourquoi le choix du projet MolSiC s'est porté sur cette reconstruction.

3.3 Calcul d'image avec le n-AFM

3.3.1 Problème de la description des liaisons pendantes

Jusqu'à présent, les systèmes que nous avons eu à décrire ne comportaient que des atomes dits saturés, c'est à dire des atomes dont tous les électrons de la bande de valence forment une liaison covalente. L'interaction entre atomes saturés provient principalement des interactions de van der Waals vues au chapitre 1, et est bien décrite par les potentiels empiriques.

Le problème, dans le cas de la reconstruction 6H-SiC(0001) (3×3), réside dans la description des liaisons pendantes au sommet des tétramères. En effet, l'interaction entre

ces liaisons pendantes et celle située en bout de pointe relève de la chimie quantique et ne peut être décrite correctement avec des potentiels empiriques.

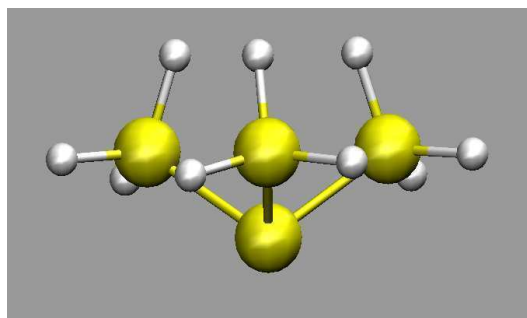


FIG. 3.5 Modèle de la pointe AFM utilisé pour les calculs DFT. Il est composé de quatre atomes de silicium (en jaune) ayant une structure type diamant et de neuf atomes d'hydrogène (en blanc).

C'est pourquoi nous avons eu recours à des calculs DFT. F. Spillebout et P. Sonnet ont donc réalisé des calculs d'énergie d'interaction entre une pointe en silicium et un tétramère pour plusieurs distances différentes.

Précédemment, Pérez *et al.* [24, 171–174], Hofer *et al.* [175] et Giessibl *et al.* [25] ont travaillé à la détermination des structures probables de pointes semi-conductrices ainsi que de leurs rôles en AFM. Ces études portent principalement sur des pointes en silicium. La structure et la stabilité du bout (apex) de ces pointes ont été calculées principalement par des calculs DFT. Il ressort de ces études qu'il existe de multiples structures stables possédant un seul atome en bout de pointe. Il a également été montré que la structure des couches atomiques de l'apex de la pointe peut être aussi bien cristalline qu'amorphe sans incidence particulière sur la résolution obtenue avec ces pointes. Cela justifie l'utilisation du modèle de pointe présenté ci-dessous.

Pour les calculs DFT, les modèles utilisés sont le modèle de la surface de SiC de la figure 3.4 et le modèle représenté figure 3.5 pour la pointe. Cette dernière est composée de quatre atomes de silicium avec une structure type diamant. Les trois atomes de Si les plus éloignés de la surface sont hydrogénés de façon à les saturer. Seul l'atome de l'apex de la pointe conserve une liaison pendante. Le résultat de ce calcul est présenté figure 3.6. On peut voir que l'énergie d'interaction totale entre la pointe et la surface atteint une valeur minimale d'environ -3.0 eV aux alentours de 2.3 Å. À cette distance, on peut considérer qu'il y a création d'une liaison chimique covalente entre l'atome de l'apex de la pointe et l'adatome de silicium du tétramère. En effet, la distance interatomique entre deux atomes

de silicium liés de façon covalente est estimée proche de 235.2 pm soit 2.352 Å.

Sachant que $\vec{F}(r) = -\vec{\nabla}V(r)$ où $\vec{F}(r)$ est la force d'interaction et $V(r)$ l'énergie potentielle d'interaction, il est facile de déduire de la courbe représentée figure 3.6 la force qui s'exerce sur la pointe en fonction de la distance pointe-surface.

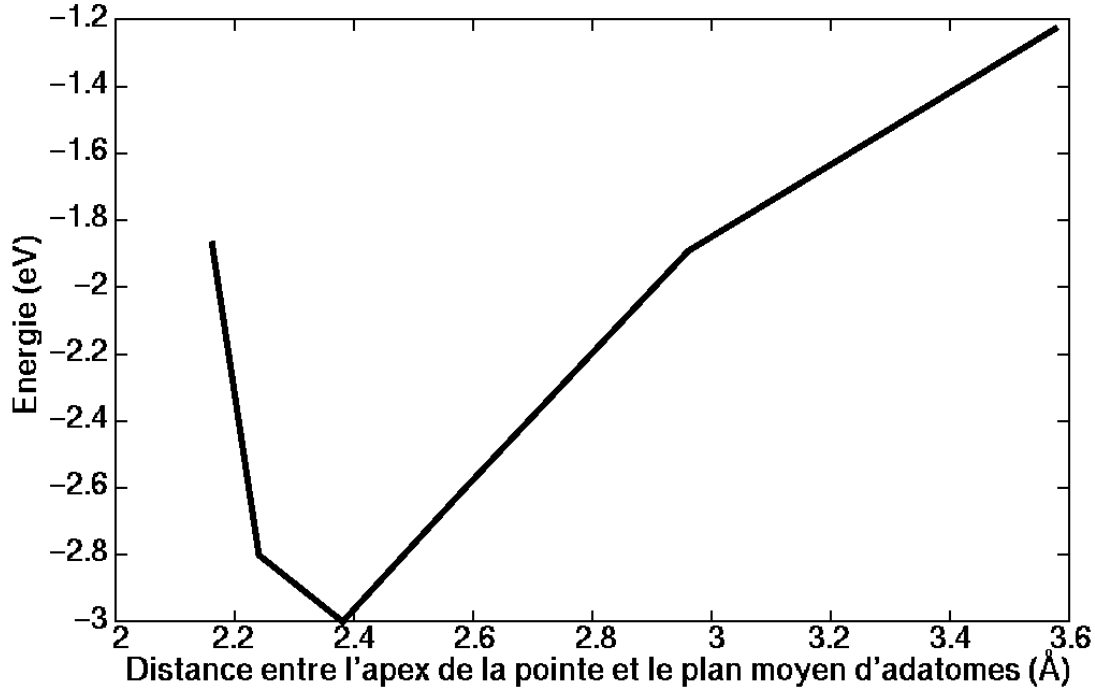


FIG. 3.6 *Énergie d'interaction entre la pointe et la surface de SiC en fonction de la distance pointe-surface.*

Nous avons ensuite ajusté les paramètres du potentiel empirique Buckingham MM4, pour les atomes portant une liaison pendante uniquement, de façon à retrouver la courbe force déduite de la courbe obtenue par calculs DFT. Les atomes n'ayant pas de liaison pendante interagissent entre eux via le potentiel MM4 normal (avec les paramètres non modifiés).

Nous avons enfin utilisé cette description de l'interaction pour effectuer des calculs d'image avec le n-AFM.

3.3.2 Images calculées de la reconstruction (3×3) du SiC

Avant de commenter les résultats des calculs d'image via le n-AFM, il faut malgré tout garder en mémoire que la description de l'interaction décrite à la section 3.3.1 est très

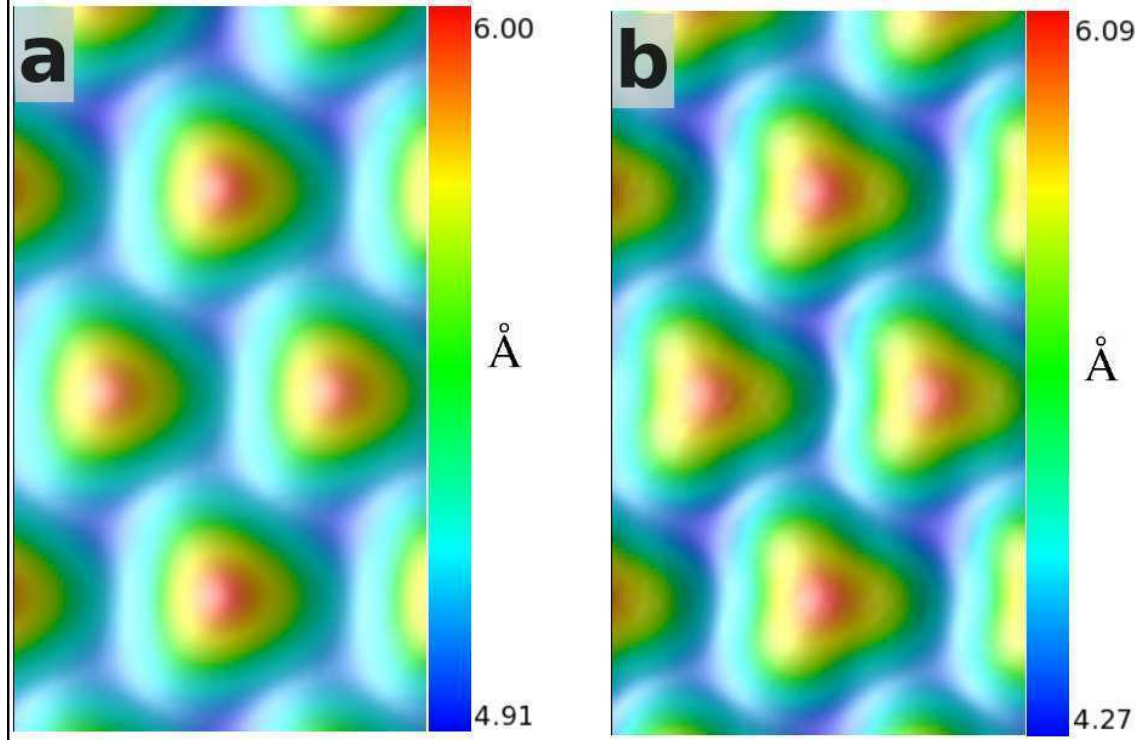


FIG. 3.7 Images calculées à Δf constant avec $\Delta f_{set} = -150$ Hz d'une surface de 6H-SiC(0001) (3×3). a) à grandes amplitudes et donc avec des paramètres numériques correspondant à un cantilever classique $A_{set} = 10$ nm_{pp}, $f_0 = 150$ kHz, $k_c = 45$ N.m⁻¹, $Q = 30000$. b) à très petites amplitudes, avec des paramètres numériques correspondant à un capteur type qPlus : $A_{set} = 0.02$ nm_{pp}, $f_0 = 23165$ Hz, $k_c = 1800$ N.m⁻¹, $Q = 50000$. La taille de ces deux images est 16.6×28.8 Å².

limitée qualitativement. Ce calcul permettra simplement de donner une idée de ce que l'on peut obtenir expérimentalement puisque, au moment où ces calculs ont été réalisés, aucune image FM-AFM topographique expérimentale de la reconstruction (3×3) du SiC n'avait encore été produite.

Les résultats de ces calculs sont présentés figure 3.7 avec en a) des paramètres correspondant à un cantilever classique et en b), des paramètres correspondant à un capteur de type qPlus. Ces calculs ont été réalisés à Δf constant compte tenu de la corrugation importante qu'offrent les tétramères. En effet, à hauteur constante, nous n'aurions aucune information sur ce qui se trouve en dessous des adatoms de Si.

Sur les deux images apparaissent le réseau de tétramères. Avec un capteur de type qPlus, il est possible d'atteindre des valeurs de Δf plus grandes, en valeur absolue, qu'avec un cantilever classique. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 1, le Δf est proportionnel à la moyenne de la force sur un cycle d'oscillation. Or, la force d'interaction tend

rapidement vers zéro lorsque la pointe s'éloigne de la surface. Donc, lorsque celle-ci oscille sur 10 nm, la force est proche de zéro la majeure partie de l'oscillation et la valeur du Δf diminue (en valeur absolue). En revanche, lorsque la pointe oscille sur 0,02 nm, elle reste durant l'intégralité de l'oscillation dans la région la plus attractive où la force ne tend pas vers zéro. Les valeurs de Δf sont donc bien plus grandes.

C'est pourquoi la valeur du Δf de référence est plus grande dans le cas du capteur de type qPlus (−150 Hz) que dans celui du cantilever (−100 Hz) alors que la hauteur initiale était la même. Ces images montrent également que la précision est meilleure avec le capteur qPlus puisque il est plus facile de discerner la base des tétramères et que la corrugation maximale (1.82 Å) nous donne une meilleure estimation de la hauteur des tétramères dans le modèle utilisé pour la simulation (2.8 Å), par rapport à l'utilisation d'un cantilever classique (1.09 Å). Cette meilleure qualité de résolution s'explique de la même façon que l'augmentation du Δf .

3.4 Étude structurale de la reconstruction 6H-SiC(0001) (3×3)

Nous allons maintenant nous intéresser à la structure de la reconstruction 6H-SiC(0001) (3×3). Nous commencerons par commenter les images STM de cette reconstruction obtenues par les équipes travaillant sur le projet MolSiC, puis nous essayerons d'apporter des réponses aux interrogations que ces résultats expérimentaux ont suscités.

3.4.1 Images STM expérimentales

Plusieurs études par STM ont déjà abordé la reconstruction 6H-SiC(0001) (3×3) dont notamment [176, 177]. Dans le cadre du projet MolSiC et grâce au nouveau protocole mentionné à la section 3.2.4, de grandes zones de reconstruction (3×3) ont été obtenues. Ces grandes zones ont alors pu être observées par STM. La figure 3.8 montre de grandes terrasses de plus de 200 nm (figure 3.8a), complètement reconstruite par la super-structure (3×3) (figure 3b-c). Plusieurs zones de l'échantillon de SiC ont été vérifiées via STM, couvrant plus de 16 μm^2 répartis sur dix régions différentes de l'échantillon, incluant les quatre coins et le centre. Ces grandes terrasses complètement reconstruites ont été trouvées

dans chacun des cas. Sur les figures 3.8b et 3.8c, montrant la résolution atomique de la

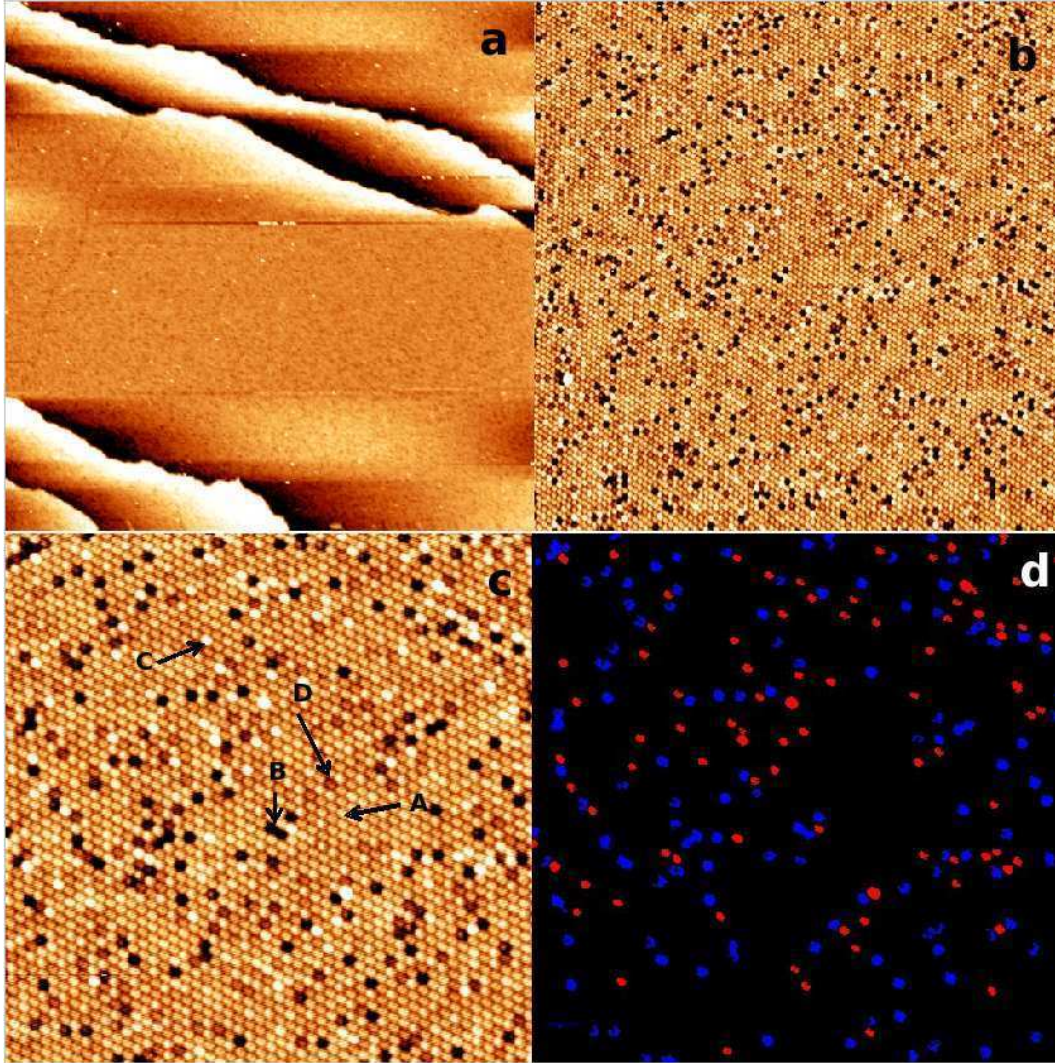


FIG. 3.8 Résultats expérimentaux obtenus par T. Léoni, F. Chaumeton, S. Gauthier, D. Martrou en 2012. a) Image STM à courant constant d'une grande aire d'un échantillon de 6H-SiC après le nouveau protocole de préparation. $S = 400 \times 400 \text{ nm}^2$. b) Zoom dans l'aire de scan de la figure a), avec $S = 80 \times 80 \text{ nm}^2$, montrant une assez bonne reconstruction (3×3). c) Image STM haute résolution de la reconstruction (3×3). Il apparaît quatre contrastes avec le plus commun marqué A, le plus sombre marqué B, C pour le plus brillant et D pour celui légèrement plus sombre que A. $S = 20 \times 20 \text{ nm}^2$. d) Sélection et localisation spatiale, depuis la figure c), des types B en bleu et des types C en rouge. Conditions tunnel : $V_{bias} = -3.3 \text{ V}$ $I_t = 40 \text{ pA}$

reconstruction (3×3), il apparaît quatre contrastes différents. Le premier, noté A, est le contraste le plus fréquent. Les protrusions ayant ce contraste sont supposées correspondre à un adatome de Si normal. Par normal, il est entendu conforme au modèle représenté figure 3.4. Le deuxième, noté B, est le contraste le plus sombre. Le troisième, noté C,

est le plus brillant. Les protusions ayant ce contraste semblent, dans la majorité des cas, légèrement plus larges que les autres. Enfin, le quatrième, noté D, est un peu plus sombre que le A. Le rapport entre ces quatre contrastes est illustré figure 3.9.

La figure 3.8d correspond à un traitement de l'image 3.8c pour ne laisser apparaître que les spots de type B (en bleu) et C (en rouge), c'est à dire les moins et les plus brillants. Sur plusieurs images couvrant une surface de $300 \times 300 \text{ nm}^2$, le type B correspond à 4.00 % des spots en moyenne et le type C à 2.02 %. Il y a donc deux fois plus de sites sombres que de brillants. Cependant, la figure 3.8d ne montre aucune corrélation dans leur localisation spatiale.

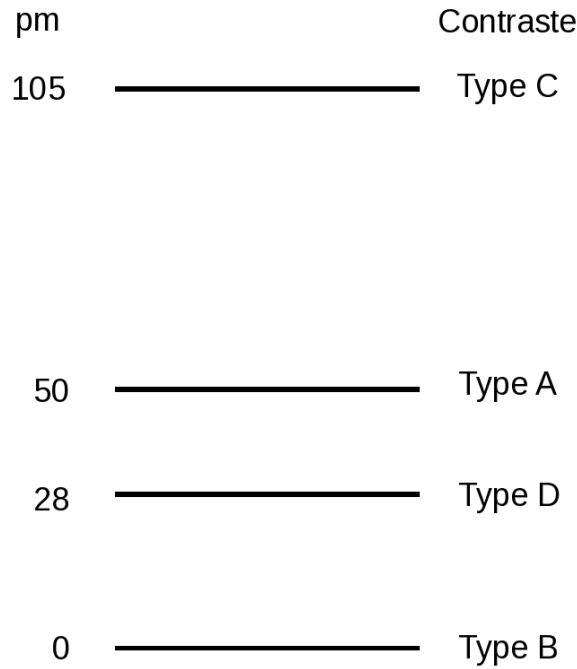


FIG. 3.9 *Hauteurs relatives moyennes des quatre contrastes observés par STM sur la reconstruction 6H-SiC(0001) (3×3)*

3.4.2 Hypothèses sur les différents contrastes

Nous proposons, dans cette section, une discussion théorique autour de l'origine des différents contrastes. Nous allons pour cela utiliser la dynamique moléculaire (MD) via le programme de DL-POLY décrit à la section 2.2.2. Pour simuler les interactions entre les différents atomes du modèle (silicium et carbone), nous allons utiliser le potentiel à N -corps de Tersoff dont les propriétés sont détaillées à la section 2.2.4.

- Protrusions de type A

Le type A est fortement majoritaire. Il est donc raisonnable de penser qu'il s'agit d'un adatome de Si normal, c'est à dire comme illustré figure 3.4.

- Protrusions de type B

Ensuite, il y a le type B, le plus sombre. Pour avoir un tel contraste, il peut être intuitif de penser qu'il manque un adatome, c'est à dire que l'on est en présence d'une lacune d'adatome, illustré figure 3.10. Cette hypothèse est d'ailleurs celle que l'on trouve dans la littérature [J.Takami *et al.*].

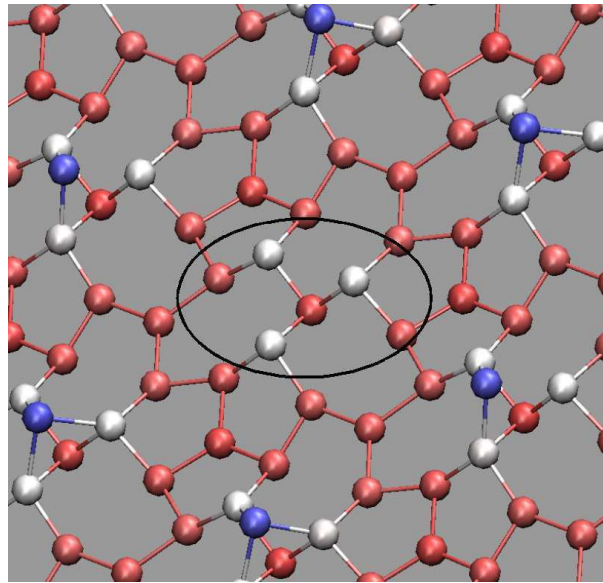


FIG. 3.10 Une lacune d'adatome, entourée en noir avec en bleu les adatomes de Si, en blanc les atomes de Si formant les trimères et en rouge les atomes de Si de l'adlayer.

Après plusieurs simulations de MD avec des températures allant de 20 à 1400 K, il apparaît que les lacunes sont stables et peuvent donc perdurer et être imagées.

- Protrusions de type D

En ce qui concerne le type D, c'est à dire les protrusions foncées, l'hypothèse la plus courante est la substitution d'un adatome de Si par un adatome de C. Dans notre modèle, nous avons alors effectué cette substitution puis nous l'avons soumise à la MD. À température ambiante (300 K), l'adatome de carbone se comporte comme un adatome de Si à la différence qu'il est légèrement plus proche du trimère comme illustré figure 3.11.

En effet sur la figure 3.11a, la couleur étant fonction de la position en z des atomes,

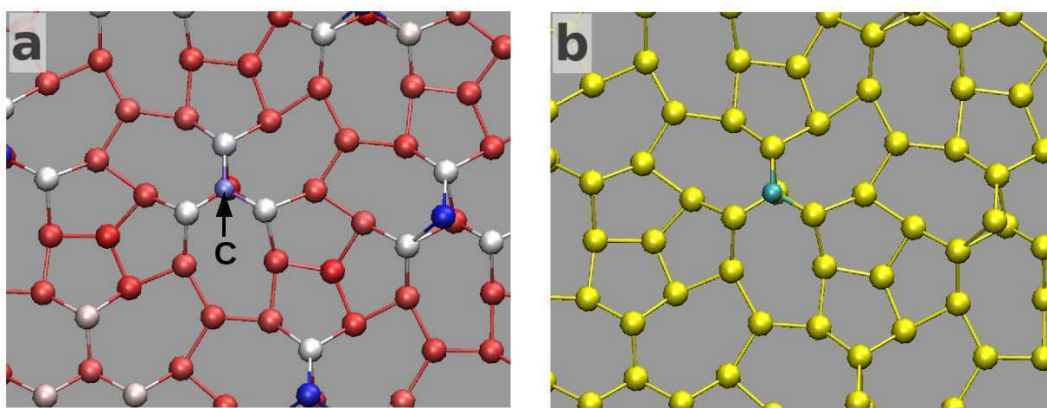


FIG. 3.11 a) Adatome de C substitué à un adatome de Si avec en bleu les atomes les plus hauts (selon l'axe z normal au plan que forme l'adlayer) et en rouge les atomes les plus bas. b) Pour repérer l'adatome de carbone, il est ici représenté en bleu. Les atomes de Si sont représentés en jaune.

l'adatome de carbone est légèrement moins bleu que les adatomes de Si puisqu'il est plus proche de son trimère. La différence de hauteur avec les adatomes de Si est en moyenne $0.62 \text{ \AA}$.

Toutefois, nos calculs ont montré une limite à cette hypothèse. Lorsque la température augmente (1200 K), les adatomes de carbone ne restent pas au dessus des trimères.

Figure 3.12a, Un adatome de carbone, marqué A , a été substitué à un adatome de silicium. Sous l'effet de la température et donc de l'agitation thermique ainsi que de la relaxation, nous observons, figure 3.12d), que le tétramère a disparu. Il reste quatre atomes (dont l'atome A) à hauteur des trimères, plus aucun atome au niveau du plan des adatomes (en bleu) et une portion de l'adlayer est modifiée.

La zone où se trouvait l'adatome de carbone s'apparente alors d'avantage à une lacune qu'à un tétramère. On peut donc en déduire qu'en fonction de la température, dépendant probablement du moment où se dépose l'atome de carbone sur la surface (pendant un recuit), on obtient une pseudo-lacune ou un tétramère carbonné.

De plus, l'hypothèse de tétramères terminés C est encore discréditée à cause du nouveau protocole de préparation de la (3×3) . En effet, selon ce protocole, d'énormes quantités de silicium sont injectées et les températures de recuit ne permettent théoriquement pas aux atomes de carbone du volume de SiC de remonter en surface. La présence en si grand nombre d'atomes de carbone en surface paraît donc très compromise.

Une autre hypothèse découle de nos observations. En effet, durant les simulations, nous

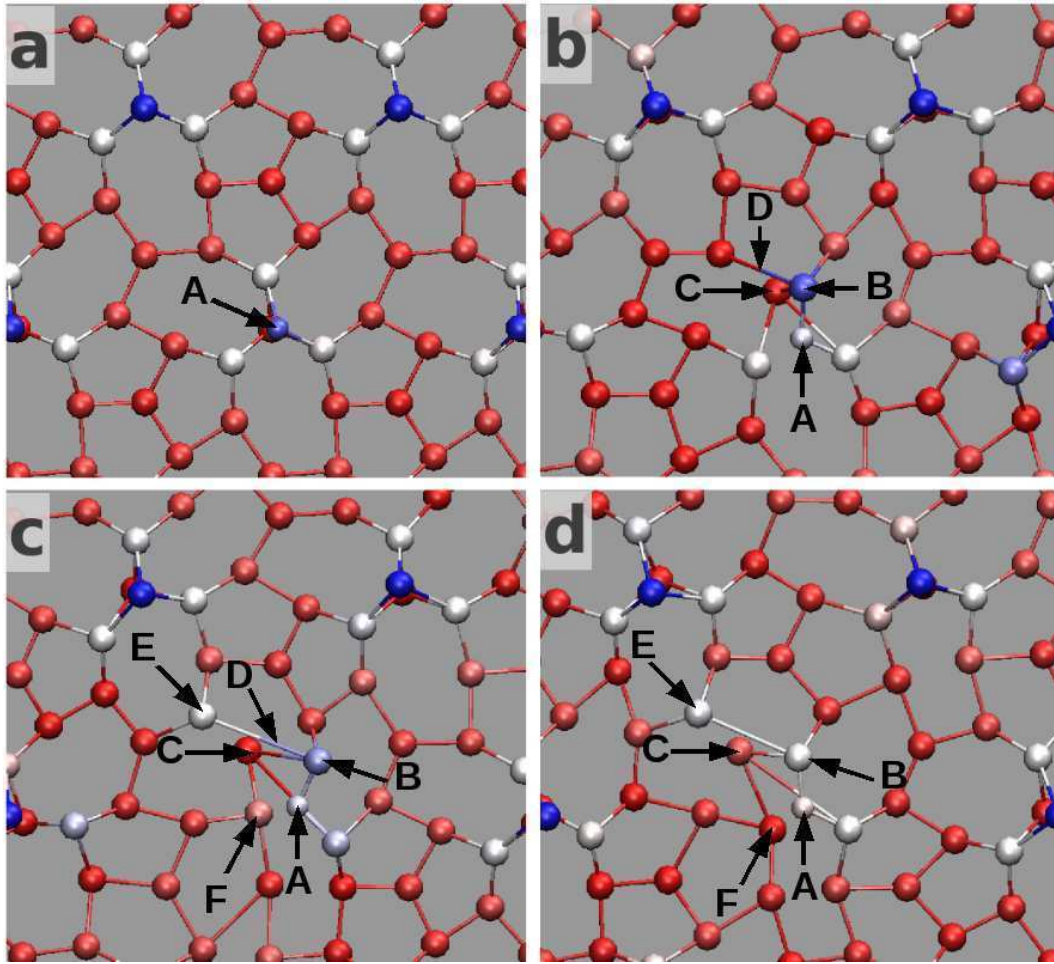


FIG. 3.12 Étapes de disparition du tétramère carbonné à haute température (1200 K). Les atomes en bleu sont les plus hauts (selon l'axe z normal au plan que forme l'adlayer) et les rouges les plus bas.

avons observé des phénomènes ne faisant pas intervenir d'atomes de carbone et pouvant expliquer la présence de protrusions de type D.

Comme illustré figure 3.13a), le système initial est un tétramère de silicium « normal », c'est à dire comme illustré figure 3.4. L'adatome de Si est noté A. Sous l'effet de l'agitation thermique, l'atome, noté B, de l'adlayer se trouvant sous l'adatome, va casser une liaison avec un des atomes du trimère et va en créer une nouvelle avec un autre atome de l'adlayer provoquant ainsi la montée de l'atome C depuis l'adlayer jusqu'au plan des trimères. La conséquence la plus notable est un abaissement de l'adatome A. Cet abaissement varie de 0.2 à 0.8 Å, ce qui pourrait être responsable d'un contraste moins fort par rapport à un tétramère dit « normal ».

- Protrusions de type C

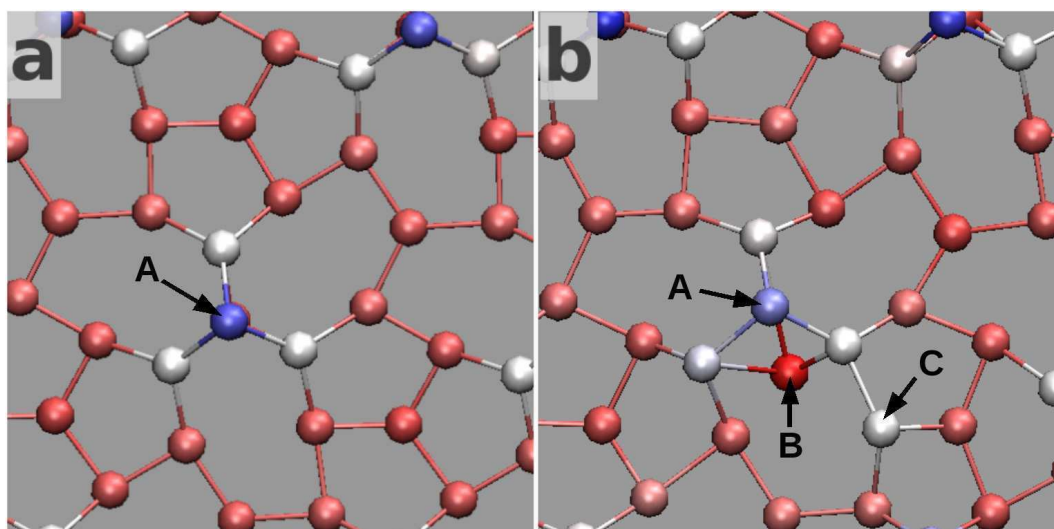


FIG. 3.13 Illustration de l'abaissement d'un adatome noté A. Les atomes en bleu sont les plus hauts (selon l'axe z normal au plan que forme l'adlayer) et les rouges les plus bas.

Enfin, les protusions de type C sont les plus brillantes. Après avoir simulé le comportement de la reconstruction avec des lacunes, il nous est apparu logique d'essayer avec des excès de Si. Nous avons donc rajouté un atome de Si au dessus du modèle de la figure 3.4 en plusieurs points supposés pertinents par rapport aux symétries. À 300 K, les atomes vibrent autour de leur position initiale et rien ne se passe.

En revanche, à partir de 700 K pour la grande majorité des positions essayées, l'agitation thermique induit une restructuration du tétramère avec l'atome ajouté et devient un pentamère. Un exemple de cette restructuration est illustré figure 3.14. Nous avons ajouté un atome de Si (noté A sur la figure 3.14a) sur le modèle de la reconstruction (3×3) de la figure 3.4. Après plusieurs pas de temps de MD à 700 K, nous obtenons la figure 3.14b où l'on voit l'atome A transiter vers la couche de trimères (il devient blanc) provoquant la montée de l'atome noté B (il devient bleu clair) qui constituait le trimère initial. Puis, sur la figure 3.14c, l'atome ajouté A se stabilise et constitue maintenant un des atomes du nouveau trimère et l'atome B se stabilise dans une position proche d'un adatome abaissé. Il s'est alors formé un pentamère que l'on peut voir de profil figure 3.14d.

Lorsque nous avons déposé l'atome supplémentaire au dessus d'un adatome, nous avons obtenu un cas légèrement différent illustré figure 3.15.

On peut voir, figure 3.15a, le système initial. Il est constitué du modèle de la figure 3.4 plus un atome de Si ajouté au dessus d'un adatome. Après plusieurs pas de temps de MD

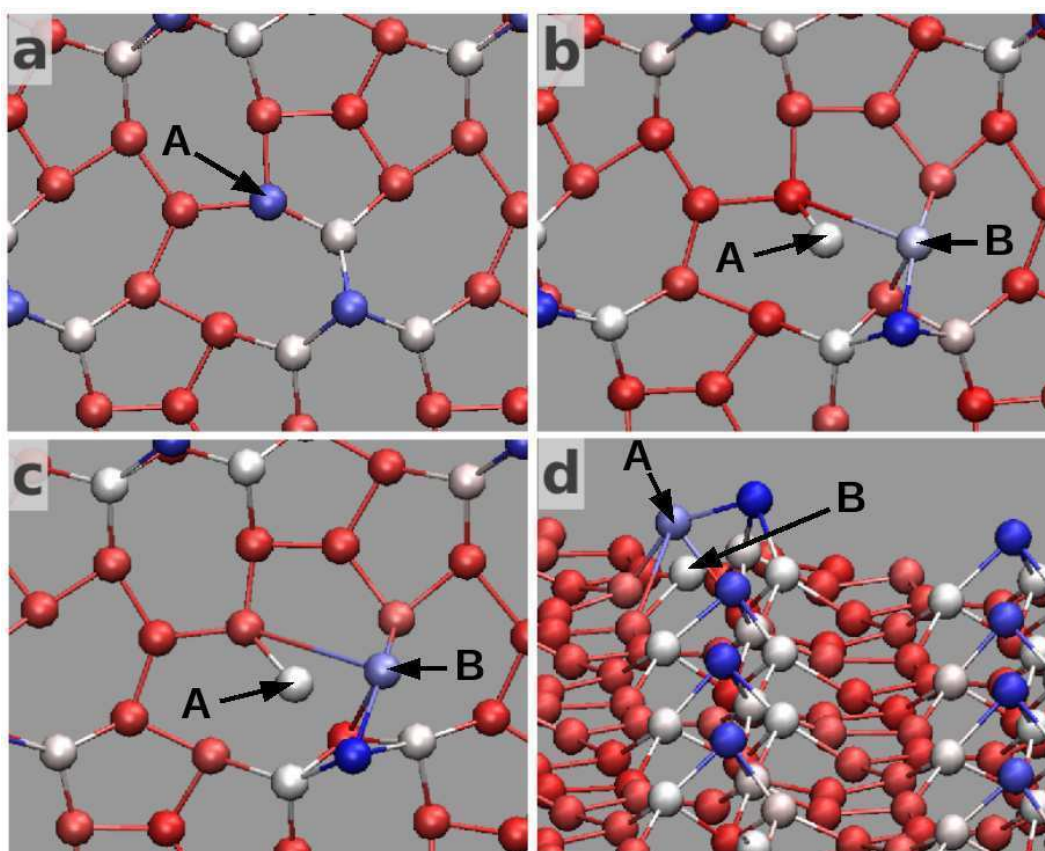


FIG. 3.14 a), b) et c) Trois étapes de la formation d'un pentamère à 700 K. d) Vue de profil d'un pentamère. Les atomes en bleu sont les plus hauts (selon l'axe z normal au plan que forme l'adlayer) et les rouges les plus bas.

à 1200 K, la structure obtenue est le pentamère de la figure 3.15b. En effet, la présence de l'adatome noté B engendre la rupture d'une liaison avec un des atomes du trimère. Ce dernier va s'écarter de sa position initiale et créer une nouvelle liaison avec l'atome ajouté noté A. Le pentamère ainsi obtenu est légèrement plus haut (d'environ 0.5 Å) que les autres pentamères. L'atome A forme donc une liaison avec deux atomes (l'atome du trimère qui s'est écarté et l'adatome B) et l'adatome B forme des liaisons avec trois atomes dont l'atome A. Il est donc possible que l'atome ajouté A et l'adatome B forment une double liaison covalente ensemble.

La validation de toutes ces hypothèses reste à faire en ayant recours à des calculs d'images STM de ces différentes configurations. D'autre part, il convient d'être prudent sur la description fine des mécanismes décrits ici, car ils sont basés sur des interactions calculées par des champs de force semi-empiriques. Des calculs DFT auraient peut être

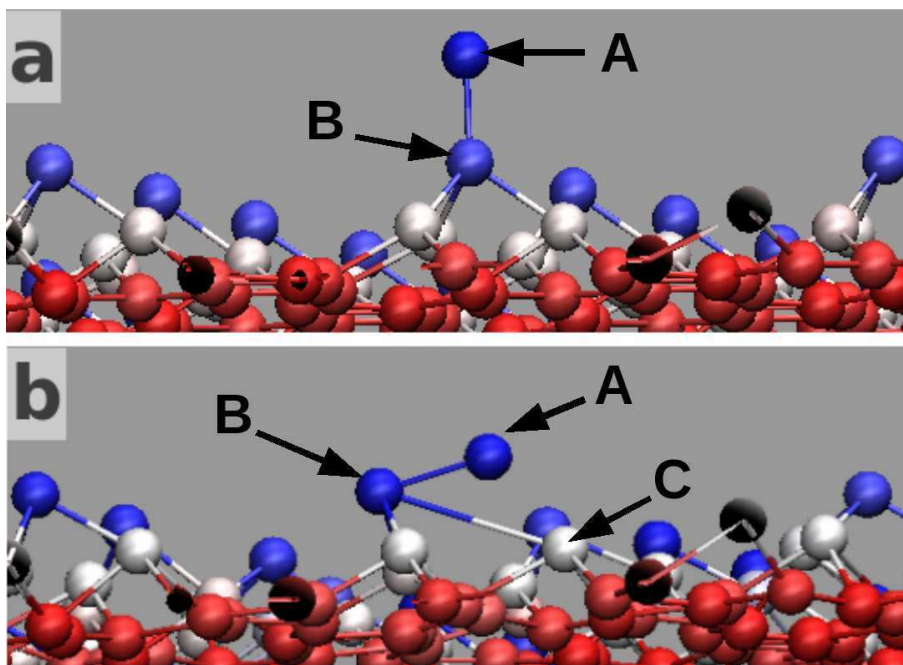


FIG. 3.15 Les atomes en bleu sont les plus hauts (selon l'axe z normal au plan que forme l'adlayer) et les rouges les plus bas.

donné d'autres résultats. Les états initial et final, de la structure de la surface, sont donc ce à quoi il faut s'attacher ici. De plus, dans l'hypothèse où les phénomènes observés apparaîtraient expérimentalement, il est fort possible que l'utilisation de champs de force entraîne un décalage de la température à laquelle se produisent ces phénomènes.

3.5 Résultats en nc-AFM et discussion

Bien que la préparation de la surface ait rencontré de nombreux problèmes, un nouveau protocole de préparation, mis au point par les équipes d'expérimentateurs investies dans le projet, a finalement permis d'obtenir des surfaces avec, certes encore des défauts, mais toutefois homogènes. Ces échantillons ont offert la possibilité d'enregistrer des images topographiques en nc-AFM pour la première fois. Comme expliqué à la section 3.2.4, ce nouveau protocole de préparation permet d'obtenir des terraces de largeur supérieure à 150 nm et complètement reconstruites (3×3). Nous présentons maintenant succinctement quelques résultats expérimentaux.

3.5.1 Images topographiques expérimentales

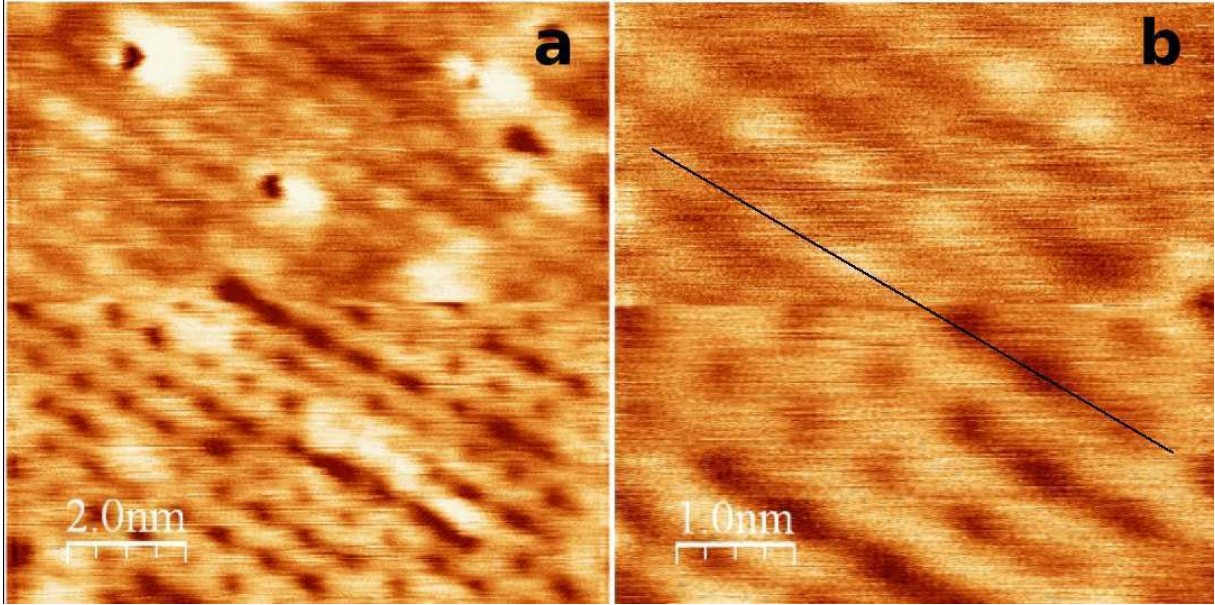


FIG. 3.16 Image topographique nc-AFM à Δf constant d'un échantillon de 6H-SiC(0001) (3×3) avec $\Delta f_{set} = -100$ Hz pour la partie haute de l'image, et $\Delta f_{set} = -75$ Hz pour la partie basse. L'amplitude d'oscillation est de 7 nm_{pp} . (b) Zoom dans l'image de la figure (a) avec le même changement de Δf entre le haut et le bas de l'image. La ligne noire montre un alignement de protrusions avec une inversion de contraste lorsque le Δf passe de -75 à -100 Hz. Paramètres expérimentaux : $A_{set} = 3.5\text{ nm}_{pp}$, $f_0 = 263\text{ kHz}$, $k_c = 30\text{ N.m}^{-1}$, $Q = 47094$ (Résultats expérimentaux obtenus par T. Léoni, F. Chaumeton, S. Gauthier, D. Martrou en 2012).

La figure 3.16a) montre une image topographique nc-AFM de la reconstruction (3×3) et la 3.16b illustre un zoom dans cette image. Il y apparaît des protrusions présentant une structure hexagonale et séparées de leurs plus proches voisins de $9\text{ \AA}$ environ. On peut donc s'attendre à ce que ces protrusions soient dues aux tétramères et en particulier aux adatomes. Il apparaît également une inversion de contraste entre les sites top et les autres sites lorsque le Δf de consigne (Δf_{set}) passe de -75 à -100 Hz. Cette inversion est systématique et a été observée sur plusieurs surfaces et avec plusieurs pointes différentes. Elle n'est donc pas due à un artéfact.

Pour comprendre l'origine de cette inversion, les expérimentateurs ont alors réalisé des courbes spectroscopiques en Δf au dessus de plusieurs sites de la reconstruction.

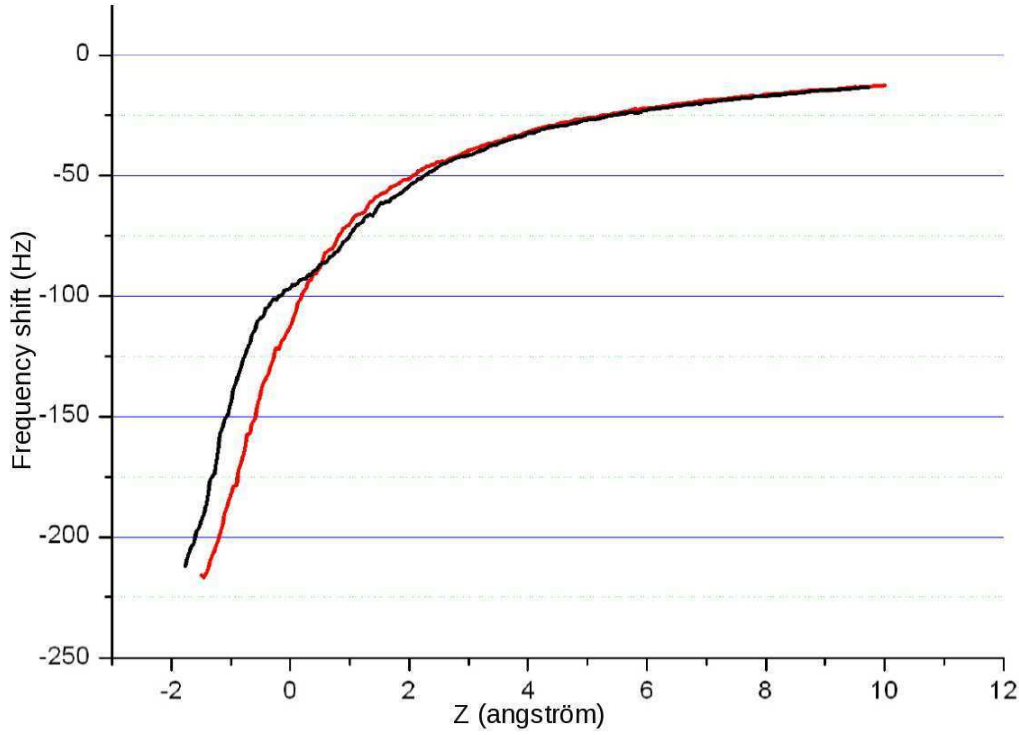


FIG. 3.17 Courbes spectroscopiques expérimentales en Δf au dessus d'un tétramère (site *top*) en noir et entre trois tétramères (site *hollow*) en rouge. Paramètres expérimentaux : $A_{set} = 3.5 \text{ nm}_{pp}$, $f_0 = 263 \text{ kHz}$, $k_c = 30 \text{ N.m}^{-1}$, $Q = 47094$ (T. Léoni, F. Chaumeton, S. Gauthier, D. Martrou en 2012).

3.5.2 Courbes spectroscopiques expérimentales en Δf

La figure 3.17 montre les courbes spectroscopiques au dessus d'un site *top* en noir et au dessus d'un site *hollow* en rouge. On voit qu'il y a une intersection entre ces deux courbes entre -75 et -100 Hz. Cette intersection est à l'origine de l'inversion de contraste. Elle est due à un changement de pente de la courbe noire dans la région comprise entre -75 et -100 Hz. Cela signifie que lorsqu'une pointe s'approche d'un tétramère, un phénomène réversible et reproductible se produit dans cette région. Ce phénomène ne se rencontre pas au-dessus d'un site *hollow*.

La figure 3.18 montre l'allure de la force d'interaction ressentie par la pointe lorsqu'elle est approchée d'un site *top* (en noir) et d'un site *hollow* (en rouge). Ces courbes ont été calculées à partir des courbes de la figure 3.17 via la formule de Sader et Jarvis [178]. La courbe noire montre un plateau autour de -1 nN provoquant ainsi l'intersection des deux courbes. Un plateau dans une courbe spectroscopique de force peut être dû soit à une augmentation locale de la partie répulsive de la force, soit à une diminution locale de la

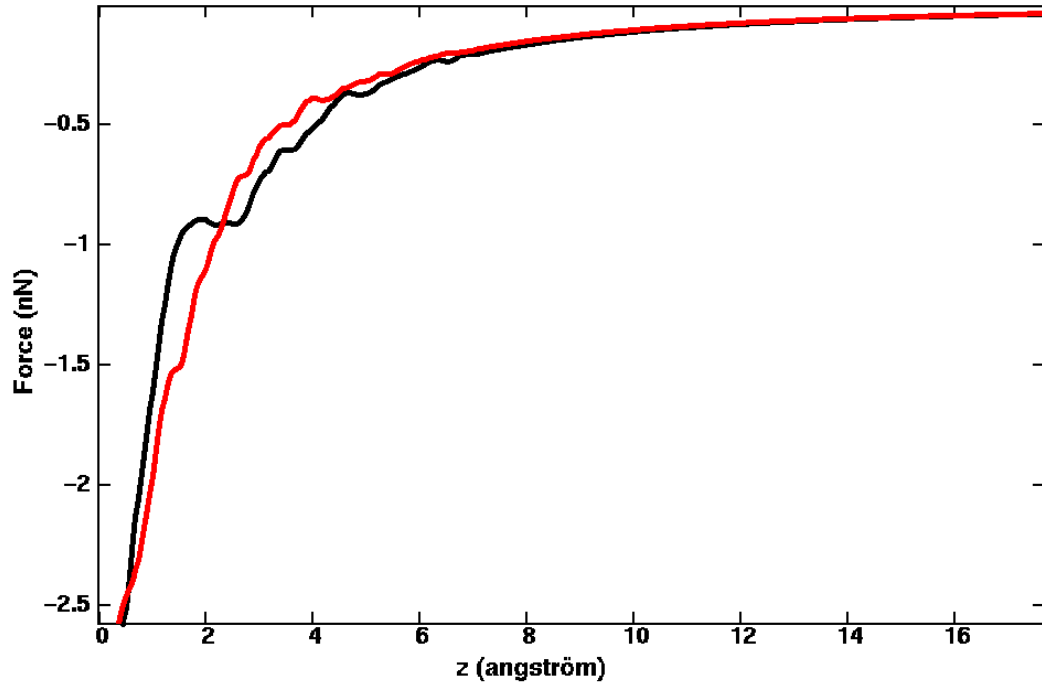


FIG. 3.18 Courbes spectroscopiques de force au dessus d'un site top en noir et au dessus d'un site hollow en rouge.

partie attractive de la force.

Nous allons maintenant chercher une explication théorique à ces comportements particuliers.

3.5.3 Première hypothèse : pointe terminée H

3.5.3.a L'idée

La première piste que nous avons voulu vérifier est celle d'une pointe en silicium terminée par un atome d'hydrogène, illustrée figure 3.19. Il est en effet possible que le déplacement de l'atome d'hydrogène en bout de pointe, dû à l'interaction avec un adatome de silicium, mène à un pareil plateau. Nous avons donc simulé l'approche d'une telle pointe au dessus d'un tétramère de silicium.

3.5.3.b Le modèle

Sur la figure 3.19(a) est illustré le modèle utilisé pour réaliser ce calcul. Le modèle de la pointe est le même que celui décrit à la section 3.3.1, mais avec un atome d'hydrogène

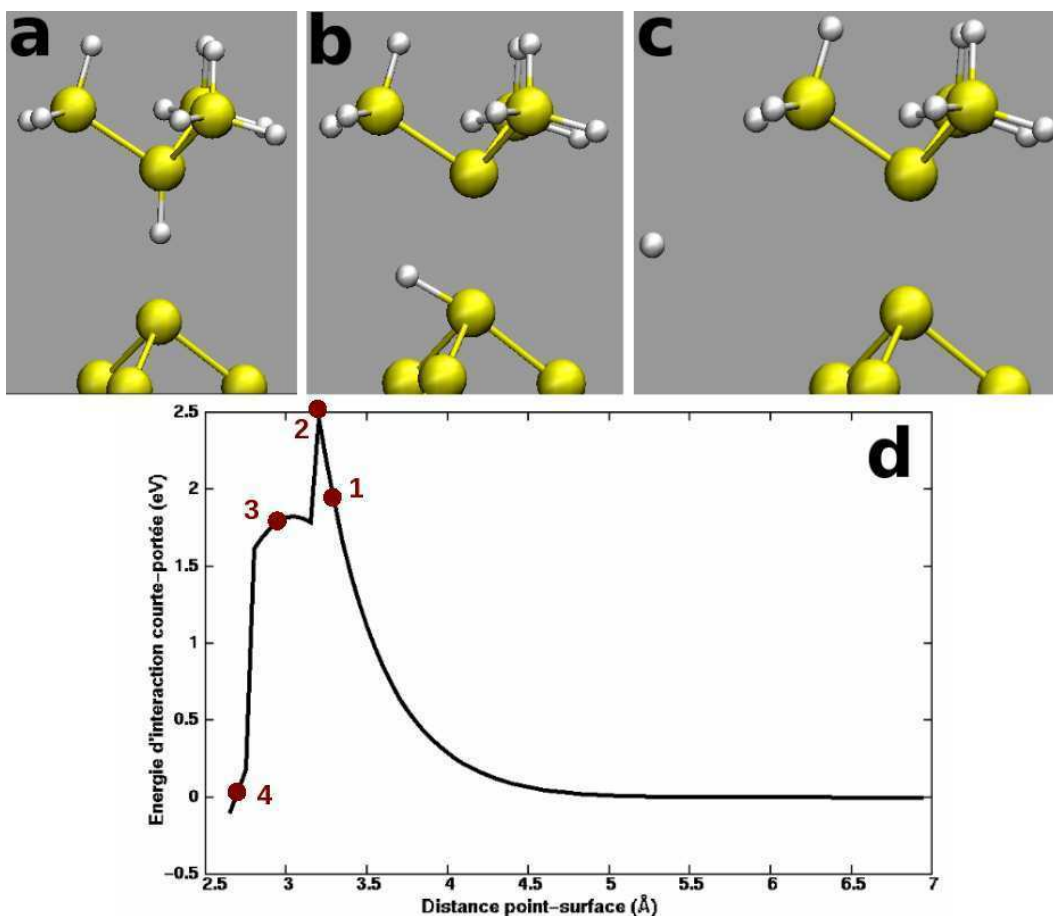


FIG. 3.19 (a) Modèle de pointe hydrogénée au dessus d'un site top. (b) L'atome d'hydrogène saute de la pointe à l'adatome du tétramère. (c) L'atome d'hydrogène est éjecté de l'adatome. L'atome de silicium de l'apex de la pointe va former une liaison chimique avec l'adatome du tétramère. (d) Energie d'interaction pointe-surface en fonction de la distance pointe-surface.

en plus au niveau de l'apex. Le modèle de surface est le même que celui décrit à la section 3.2.4. Pour réaliser ce calcul, nous avons utilisé un programme d'optimisation géométrique de molécules et surfaces nommé Ased+ et basé sur la théorie de Hückel étendue (EHT).

3.5.3.c La théorie de Hückel étendue

L'EHT est une théorie quantique semi-empirique développée par R.Hoffmann à partir de 1963. La théorie de Hückel simple ne prend en compte que les orbitales atomiques (OA) π , tandis que l'EHT inclut également les OA σ et permet d'exprimer rapidement la forme des orbitales moléculaires (OM) d'un système. Bien que l'EHT fasse intervenir des approximations assez importantes, elle conduit à des résultats étonnamment pertinents.

Cette théorie sera détaillée en annexe A.

3.5.3.d Le programme Ased+

Le programme Ased+ détermine les OM du système. Il calcule l'énergie et la force qui s'exerce sur chaque atome. En utilisant la méthode des gradients conjugués, il cherche à optimiser la géométrie du système de façon à minimiser l'énergie et donc à faire tendre les forces s'exerçant sur les atomes vers zéro.

3.5.3.e Les résultats

Les résultats des calculs via le programme Ased+ sont représentés figure 3.19. En (a), nous avons le système initial. Puis, la pointe s'approche de la surface. Sur la figure 3.19(d), l'énergie augmente, elle crée une barrière de potentiel (point noté 1) jusqu'à ce que l'atome d'hydrogène transite de la pointe vers l'adatome du tétramère illustré figure 3.19(b). Sur la figure 3.19(d), cela correspond au point marqué 2. Ensuite, l'atome d'hydrogène s'écarte de plus en plus du tétramère figure 3.19(b) ce qui correspond au point marqué 3 sur la figure 3.19(d). Enfin, l'atome d'hydrogène est éjecté du tétramère permettant ainsi la formation d'une liaison covalente entre l'atome de l'apex de la pointe et l'adatome du tétramère, illustré par le point 4 de la figure 3.19(d) et par la figure 3.19(c).

3.5.3.f Conclusion

Nous devons infirmer cette hypothèse à la vue de ces résultats. En effet, une fois l'atome d'hydrogène éjecté, il n'y a aucune raison pour que, lors du retrait de la pointe, il revienne systématiquement se fixer sur celle-ci. Or, le phénomène que nous recherchons doit être réversible et reproductible sur chaque oscillations de la pointe et pour tous les tétramères de la surface.

Nous nous sommes donc tournés vers une autre direction.

3.5.4 Deuxième hypothèse : les cycles d'hystérésis

3.5.4.a L'idée

Les valeurs du Δf données par la courbe spectroscopique expérimentale de la figure 3.17 sont en réalité moyennées sur n cycles d'oscillations où n dépend de la fréquence

d'oscillation de la pointe, de la vitesse d'approche de cette dernière et de la fréquence d'échantillonnage de la PLL. Ceci est le point de départ de notre deuxième hypothèse. En effet, les valeurs expérimentales étant moyennées, l'allure de la courbe en Δf et donc de la courbe de force peuvent être différentes lors de l'approche de la pointe vers la surface par rapport au retrait de celle-ci, donnant lieu à un cycle d'hystérésis. Il suffit que la moyenne du Δf sur plusieurs cycles d'oscillation, donc sur plusieurs approche-retrait de la pointe, donne le même résultat que la courbe de la figure 3.17. De ce fait, nous allons nous intéresser dans cette section aux cycles d'hystérésis [42, 179–181].

3.5.4.b Existence et origine de cycles d'hystérésis

Avant toute chose, nous devons montrer qu'il existe un cycle d'hystérésis dans la courbe de force approche-retrait de la pointe [182]. Pour cela, nous avons utilisé le même modèle que précédemment mais sans l'atome d'hydrogène au bout de la pointe. Par la suite, nous avons effectué des simulations de MD à température ambiante (300 K) pour l'approche et le retrait de la pointe au dessus d'un tétramère. L'interaction pointe-surface est décrite de la même façon qu'à la section 3.3.1. Pour finir, nous avons extrait de ces simulations l'énergie d'interaction entre la pointe et la surface et nous en avons déduit la force ressentie par la pointe pendant l'approche-retrait. Cette force est représentée figure 3.20.

Lorsque la pointe s'approche du tétramère, la force augmente (en valeur absolue) conformément aux potentiels empiriques utilisés pour décrire l'interaction et cela jusqu'au point bleu. Après ce point, la force diminue. Ceci indique qu'il y a création d'une liaison covalente entre l'atome de l'apex de la pointe et l'adatome du tétramère. Nous avons vu que ces deux atomes comportent chacun une liaison pendante. Une fois la liaison covalente satisfaite, la force attractive entre ces deux atomes diminue. Elle peut même s'annuler ce qui explique que la force totale ressentie par la pointe diminue. La configuration géométrique du système au niveau du point bleu est représentée figure 3.21(a).

Lors du retrait, la pointe s'éloigne de la surface. La liaison covalente résiste et perdure jusqu'au point vert de la figure 3.20. Cela oblige le système à se déformer. Cette déformation est illustrée figure 3.21(b) par cliché lors de la simulation juste avant que la liaison soit rompue, c'est à dire au niveau du point vert de la figure 3.20.

Pour résumer, la présence de liaisons pendantes au niveau de l'apex de la pointe et de l'adatome des tétramères permet la création d'une liaison covalente entre la pointe

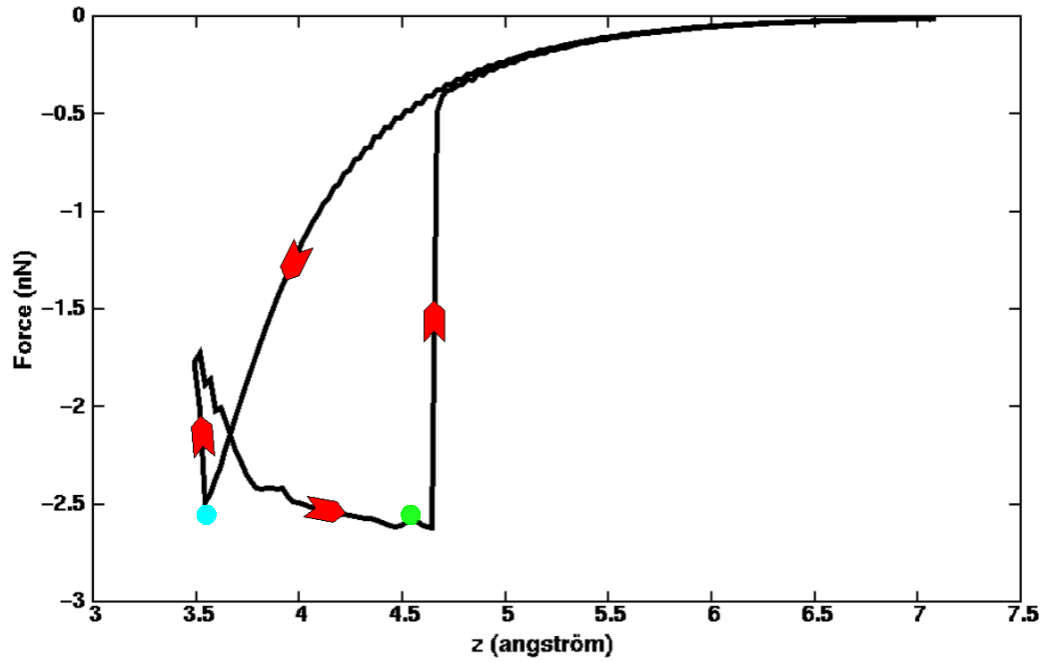


FIG. 3.20 Courbe de force lors de l'approche-retrait de la pointe au dessus d'un tétramère.

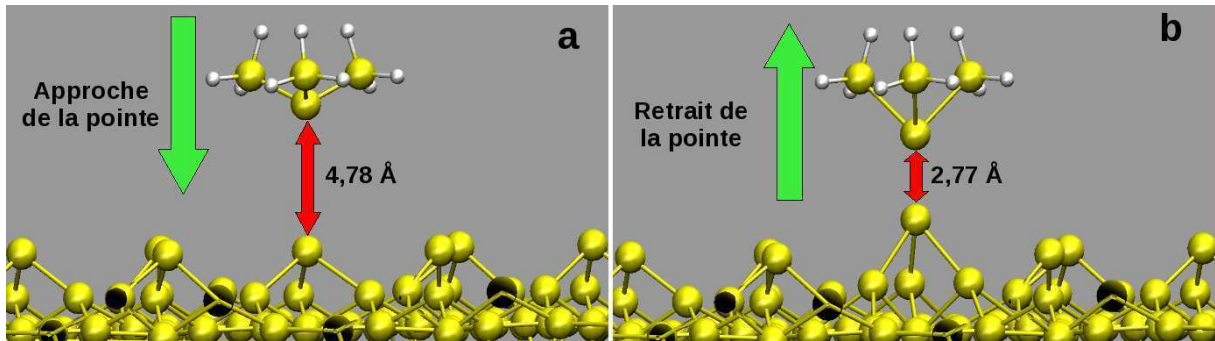


FIG. 3.21 Configurations lors des calculs via la MD de l'approche-retrait de la pointe. (a) Le système est non déformé, juste avant la création de la liaison covalente. (b) Déformation maximale (juste avant rupture de la liaison covalente) du système lors du retrait de la pointe.

et les tétramères lorsqu'ils sont suffisamment proches. Lors du retrait de la pointe, cette liaison perdure tant que l'énergie engagée pour déformer le système reste inférieure à l'énergie nécessaire pour casser la liaison. Ce phénomène dépend donc de l'élasticité du système pointe-surface ou, autrement dit, de la raideur de la déformation. Enfin, lorsque la configuration du système incluant cette nouvelle liaison devient moins favorable en terme d'énergie que la configuration initiale, la liaison est rompue et le système relaxe jusqu'à retrouver sa configuration initiale. Ce processus explique l'apparition de cycles

d'hystérésis dans la courbe de force ressentie par la pointe en fonction de la distance pointe-surface.

3.5.4.c Influence d'un cycle d'hystérésis sur la courbe spectroscopique de Δf

Maintenant que nous avons montré l'existence de cycles d'hystérésis, il nous faut calculer leur influence sur l'évolution du Δf en fonction de la distance cantilever-surface. Pour cela, nous allons calculer des courbes spectroscopiques en Δf via le n-AFM en injectant dans le programme une courbe de force type Morse avec, à partir d'une certaine hauteur de pointe, un cycle d'hystérésis imposé lors du retrait de la pointe.

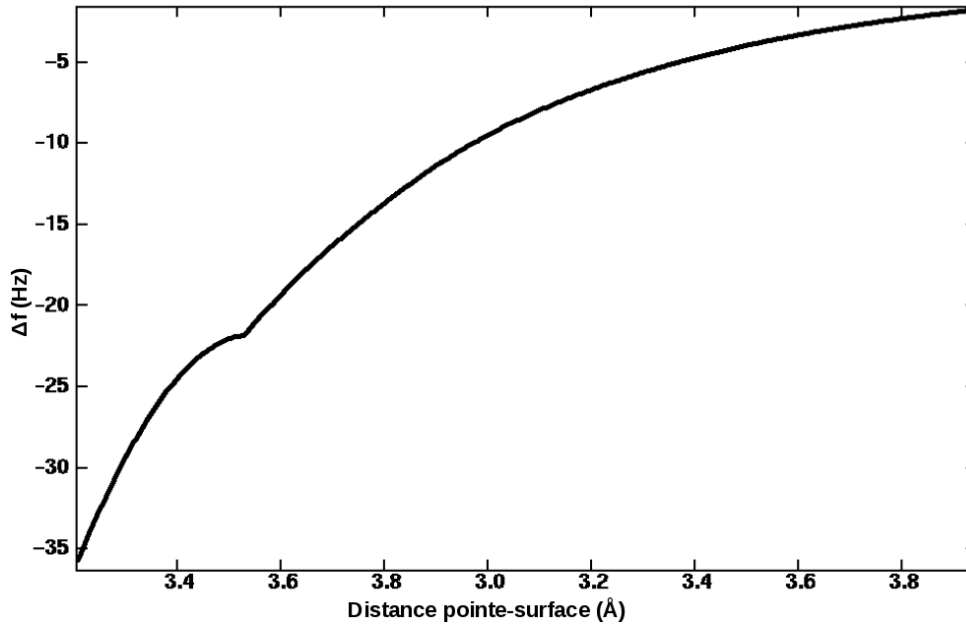


FIG. 3.22 Courbe d'approche-retrait en Δf en fonction de la distance pointe surface calculée via le n-AFM avec un cycle d'hystérésis dans la courbe de force en fonction de la distance et avec $A_{0pp} = 7$ nm. Paramètres numériques : $A_{set} = 3.5$ nm_{pp}, $f_0 = 300$ kHz, $k_c = 30$ N.m⁻¹, $Q = 35000$.

Le résultat est présenté figure 3.22 où l'on observe l'évolution du Δf en Hz en fonction de la distance pointe-surface et avec $A_0 = 3,5$ nm. À la distance exacte à partir de laquelle le cycle d'hystérésis sur la force est imposé (cela correspondrait au point bleu sur la figure 3.20), il apparaît une diminution nette de la pente de la courbe sur environ 1.5 Å. Le cycle d'hystérésis semble avoir l'influence que l'on recherche sur la courbe spectroscopique en Δf . Cependant, sur la courbe expérimentale, cette perturbation a une largeur de presque 10 Å. Il nous faut donc trouver une modification à faire sur notre modèle pour élargir

la zone d'influence du cycle d'hystérésis. Nous avons augmenté la largeur du cycle ce qui revient virtuellement à diminuer la raideur de la déformation du système, c'est à dire à augmenter l'élasticité du système. Cela n'a pas eu d'influence sur la taille de la perturbation mais a augmenté la pente de la courbe après la perturbation. Nous avons alors essayé de déplacer le point à partir duquel le cycle d'hystérésis apparaît lors du retrait de la pointe mais là encore, cela n'a pas eu l'effet escompté. Il nous a fallu appréhender l'étude de ces cycles d'hystérésis autrement.

3.5.4.d Continuum de cycles d'hystérésis

Injecter un unique cycle d'hystérésis est une première approximation très limitante. En effet, au gré de l'agitation thermique, le point où se forme le cycle d'hystérésis varie.

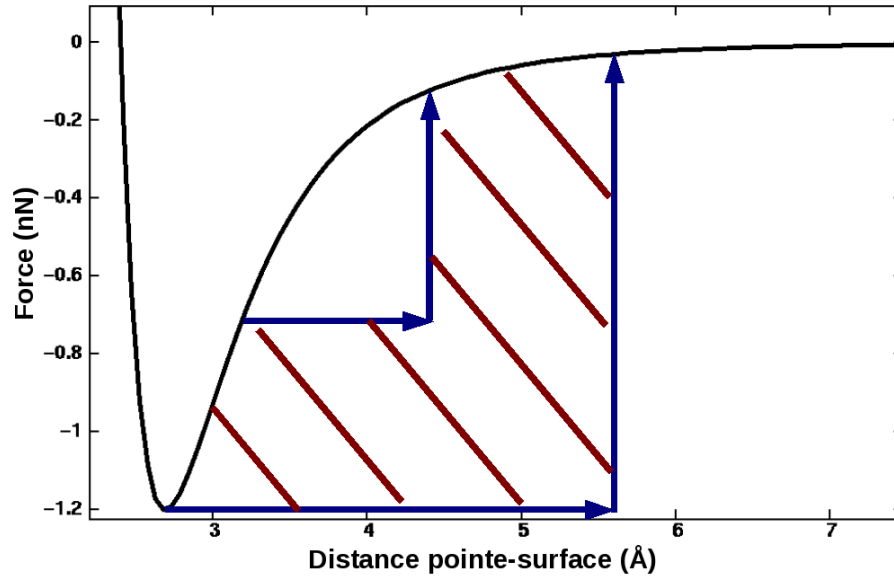


FIG. 3.23 Continuum de cycles d'hystérésis (aire hachurée en rouge).

Cette variation dépend également de la distance minimale pointe-surface qui varie avec l'approche du cantilever vers la surface. À cette vue, sur n oscillations durant l'approche du cantilever, il est probable qu'il y ait n cycles d'hystérésis différents. Cela signifie que pour n cycles d'oscillation, la courbe de force ne comporte pas un unique cycle d'hystérésis mais une bande à l'intérieur de laquelle se trouve un continuum de cycles d'hystérésis comme illustré figure 3.23. Sur cette figure sont représentées en noir une courbe de force classique type Lennard-Jones, en bleu les limites (choisies arbitrairement) du continuum de cycles d'hystérésis représenté par l'aire hachurée en rouge. Nous avons injecté ce modèle de force

dans le n-AFM puis nous avons calculé à nouveau une courbe d'approche-retrait en Δf . Le résultat est représenté figure 3.24

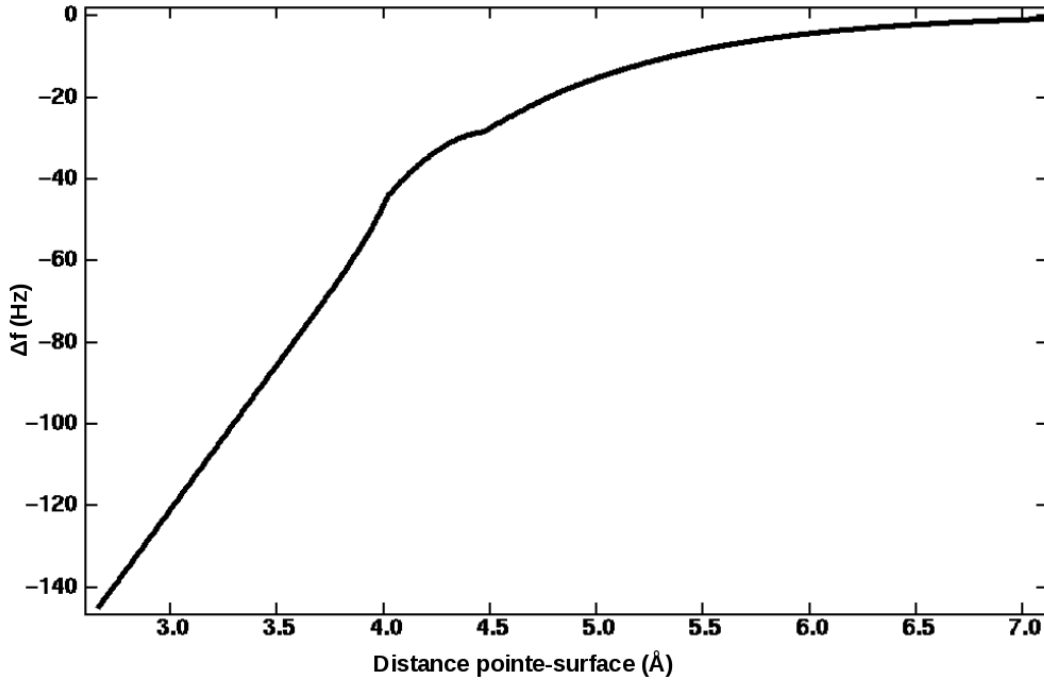


FIG. 3.24 Courbe d'approche-retrait en Δf en fonction de la distance pointe surface calculée via le n-AFM avec un continuum de cycles d'hystérésis dans la courbe de force en fonction de la distance. Paramètres numériques : $A_{set} = 3.5 \text{ nm}_{pp}$, $f_0 = 300 \text{ kHz}$, $k_c = 30 \text{ N.m}^{-1}$, $Q = 35000$.

La courbe de la figure 3.24 représente l'évolution du Δf en fonction de la distance pointe-surface avec un continuum de cycles d'hystérésis dans la courbe de force. Elle montre une zone de perturbation plus étendue, environ 0.7 Å , qu'avec un seul cycle d'hystérésis (figure 3.22). Cependant, l'allure de la courbe s'éloigne un peu de ce que nous recherchons, c'est à dire de la courbe expérimentale figure 3.17.

3.5.4.e Problème : variation de l'amplitude d'oscillation de la pointe.

Intrigués par l'allure de la courbe figure 3.24, nous avons réalisé plusieurs tests et l'un d'eux nous a révélé une anomalie.

Comme illustré figure 3.25, nous nous sommes rendus compte que l'amplitude d'oscillation diminuait d'environ 0.8 Å lorsque la pointe entrait dans le continuum de cycles d'hystérésis. Cette diminution était causée par des gains PI trop faibles pour le contrôleur d'amplitude. De plus, la vitesse d'approche de la pointe était assez élevée de façon

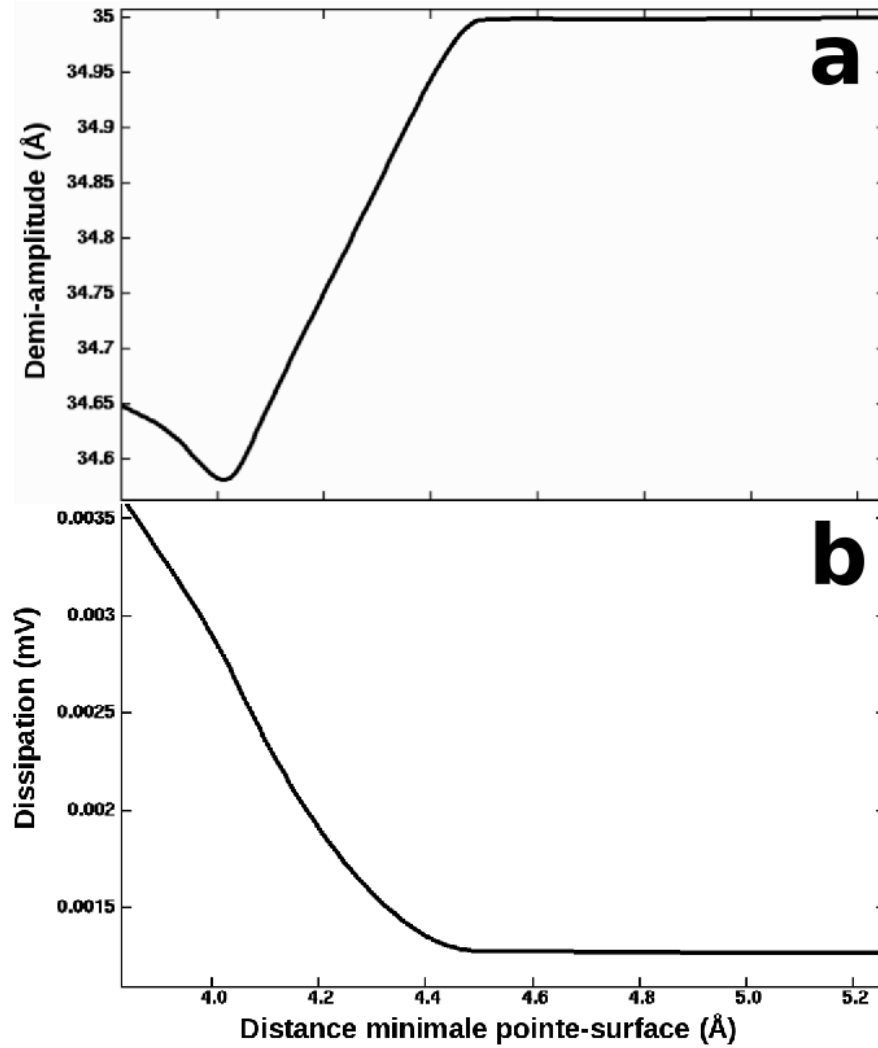


FIG. 3.25 (a) Évolution de la demi-amplitude d'oscillation du cantilever en fonction de la distance minimale pointe-surface. (b) Évolution de l'énergie de dissipation en fonction de la distance minimale pointe-surface. (a) et (b) La pointe entre dans un continuum de cycles d'hystérésis autour de 4.5 Å.

à diminuer le temps d'exécution des simulations mais une approche rapide signifie que le contrôleur d'amplitude avait moins de temps pour réagir et corriger l'amplitude. Or, une telle diminution de l'amplitude n'a jamais été enregistrée expérimentalement.

Nous nous sommes alors demandés quel était l'impact de cette diminution d'amplitude sur nos courbes spectroscopiques numériques. Lorsque l'amplitude est constante et que le cantilever s'approche de la surface, la distance pointe-surface minimale diminue et le Δf augmente en valeur absolue (tant que la pointe reste dans la partie attractive de la force d'interaction). Mais si l'amplitude d'oscillation diminue, la distance pointe-

surface minimale augmente donc le Δf diminue en valeur absolue. Cette diminution vient partiellement compenser l'augmentation due à l'approche de la pointe. C'est pourquoi nous observons une pente plus faible dans la courbe spectroscopique en Δf lorsque la pointe était en présence d'un cycle d'hystérésis.

Après avoir réglé les gains PI de façon à « durcir » la réponse du contrôleur d'amplitude aux différentes perturbations et après avoir diminué la vitesse d'approche de la pointe, nous avons recalculé la courbe spectroscopique en Δf via le n-AFM. Nous avons utilisé le même modèle pour la force d'interaction que précédemment, c'est à dire avec le continuum de cycles d'hystérésis, tout en contrôlant que l'amplitude d'oscillation restait bien constante.

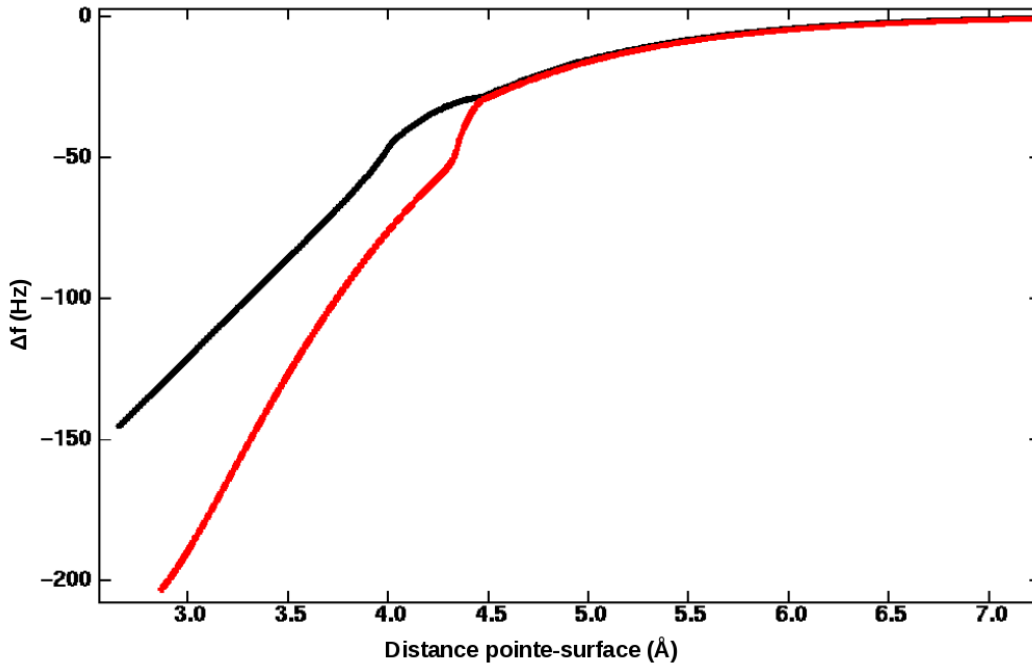


FIG. 3.26 Courbes d'approche-retrait en Δf sans diminution de l'amplitude d'oscillation (courbe rouge) et avec cette diminution (courbe noire). Paramètres numériques : $A_{set} = 3.5 \text{ nm}_{pp}$, $f_0 = 300 \text{ kHz}$, $k_c = 30 \text{ N.m}^{-1}$, $Q = 35000$.

Le résultat obtenu est présenté figure 3.26 (courbe rouge). Contrairement à la simulation précédente (courbe noire), le continuum de cycles d'hystérésis a pour conséquence une augmentation brutale en valeur absolue du Δf lorsque l'amplitude est maintenue constante (courbe rouge). Ces limites ayant été choisies arbitrairement, une modification de leur position a été effectuée mais n'a pas qualitativement les résultats obtenus.

3.5.4.f Conclusion

Lorsque la force d'interaction pointe-surface sur un cycle d'oscillation est décrite par un cycle d'hystérésis et que la pointe parcourt ce cycle d'hystérésis, le décalage de la fréquence de résonance Δf augmente fortement en valeur absolue. Ce phénomène est l'opposé de ce que nous recherchons (une diminution de la pente de la courbe spectroscopique en Δf).

Nous sommes convaincus que des cycles d'hystérésis apparaissent au niveau de la courbe de force en raison de l'interaction des liaisons pendantes entre elles. Cependant, ce phénomène ne semble pas être à l'origine du croisement des courbes spectroscopiques expérimentales (figure 3.17).

3.6 Résumé et ouvertures

Nous avons présenté, en introduction, la reconstruction $6H\text{-SiC}(3\times 3)$. Nous avons déterminé plusieurs hypothèses quant aux différents contrastes obtenus expérimentalement en STM sur cette surface. Ces hypothèses devront être validées par des calculs d'image STM. Nous avons par la suite tenté de comprendre l'origine du croisement des courbes spectroscopiques expérimentales. Nous avons éliminé deux hypothèses qui étaient : le déplacement d'un atome d'hydrogène situé au bout de la pointe et un comportement hystérétique de la force engendré par des déformations de la pointe et de la surface. Ces deux hypothèses provenaient de l'interaction forte entre les liaisons pendantes de la pointe et des tétramères. Une autre hypothèse à traiter est celle selon laquelle des effets électroniques seraient responsables de ce croisement de courbes spectroscopiques. Ces effets peuvent être de plusieurs natures comme un transfert de charge (partiel) (réversible lorsque la pointe s'éloigne) ou une énergie de corrélation électronique importante due aux liaisons pendantes sur la pointe et sur les adatoms. Des calculs DFT sont en cours pour déterminer si des effets électroniques sont à l'origine de ce phénomène.

Chapitre 4

Extensions du code et de son utilisation

Ce chapitre est destiné à montrer les extensions possibles du n-AFM. Parmi les motivations premières du développement de n-AFM, il y a l'étude de la dissipation d'énergie due aux interactions pointe-échantillon. Nous allons voir ici que le code peut s'adapter à différentes études et devenir un outil utile et rapide pour les expérimentateurs. Nous prendrons deux exemples. Le premier est l'étude de la dissipation d'énergie lorsqu'un ménisque s'accroche puis se décroche d'un défaut de la pointe. Le second est l'étude de l'influence d'un nano-film de liquide à la surface d'un échantillon sur les résultats obtenus avec un AFM en mode tapping.

4.1 Étude analytique et numérique d'un défaut sur une pointe AFM oscillant entre air et liquide

4.1.1 Introduction

Depuis plusieurs décennies, la compréhension des phénomènes physiques qui entourent la problématique de gouttes liquides sur des surfaces a une répercussion directe sur notre vie de tous les jours. Elle intervient, par exemple, dans la protection des monuments, dans le fonctionnement des lave-linges, dans la qualité de nos shampoings, dans la lutte contre l'aquaplaning en voiture, dans l'imprimerie, dans l'étude de la biologie végétale et plus généralement dans la physique des surfaces... Et cette liste est loin d'être exhaustive [183].

Prenons par exemple un phénomène facile à observer : des gouttes d'eau sur une vitre. On a tous une fois remarqué que de petites gouttes d'eau peuvent rester accrochées sur le pare-brise d'une voiture au lieu de glisser le long de celui-ci. De même, lorsque la voiture roule à grande vitesse, les gouttes sur les vitres se déplacent très lentement. Cela est encore plus marquant lorsque des gouttes se trouvent sur un hublot d'avion volant à plus de 800 kilomètres par heure et que celles-ci se déplacent avec la même lenteur. Ces observations ont une origine commune : l'interaction des gouttes avec leur support et, en particulier, la dissipation d'énergie lors de leur déplacement. C'est ce phénomène que nous allons tenter d'aborder dans cette section.

4.1.2 Position du problème

Lorsqu'une goutte de liquide est en contact avec un substrat, on appelle « ligne triple » la ligne de contact entre le substrat, le liquide et l'air [183, 184].

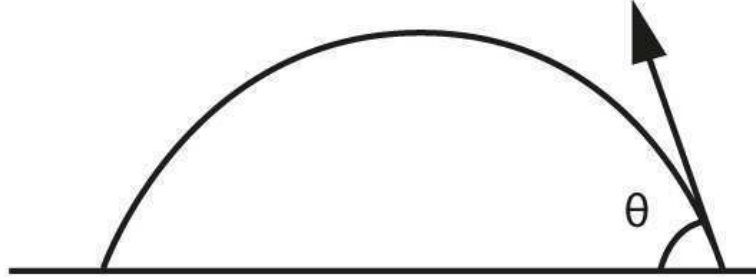


FIG. 4.1 Angle de contact entre une goutte et le substrat.

L'angle de contact [185], noté θ , entre le liquide et le substrat est illustré figure 4.1. Il n'est pas toujours constant. Par exemple, si l'on augmente la quantité de liquide dans la goutte, l'angle va augmenter sans que la ligne triple ne bouge comme illustré figure 4.2 (étape 1). Cette augmentation continue jusqu'à un angle seuil appelé angle d'avancée et noté θ_a . Passé ce seuil, la ligne triple avance de façon à augmenter la surface de substrat mouillée. Pendant l'avancée, l'angle de contact reste constant et égal à θ_A .

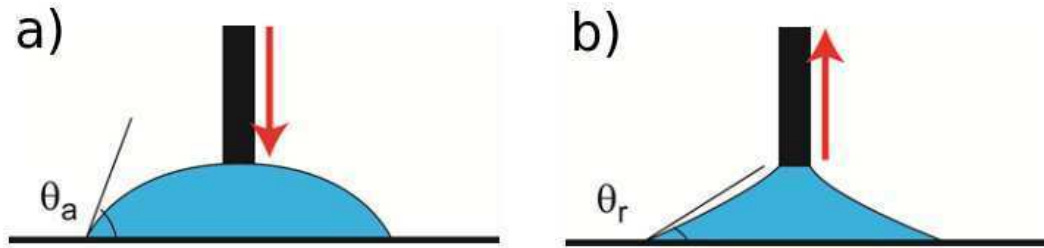


FIG. 4.2 (1) Évolution de l'angle de contact lorsque a) du liquide est injecté dans une goutte où θ_a est l'angle limite avant l'avancée de la ligne triple. b) du liquide est pompé d'une goutte où θ_r est l'angle limite avant le recul de la ligne triple.

À l'inverse, si l'on pompe le liquide, la surface de contact reste inchangée, c'est-à-dire que la ligne triple ne bouge pas tant que l'angle de contact reste supérieur à l'angle de recul noté θ_R . Passé cet angle, la ligne triple recule et la surface de substrat mouillée diminue.

On observe exactement le même phénomène en gardant la quantité de liquide constante et en « poussant » ou « tirant » la goutte dans une direction quelconque. Lorsque l'on

pousse une goutte de liquide, elle reste immobile tant que $\theta < \theta_A$. Puis, lorsque ce n'est plus le cas, la goutte avance pour satisfaire la condition $\theta < \theta_A$ à nouveau. Si maintenant on tire une goutte, la ligne triple et par conséquent la goutte vont rester immobiles tant que $\theta > \theta_R$. La différence entre θ_A et θ_R est appelée hystérésis de l'angle de contact [186].

Comment expliquer que la ligne triple reste immobile jusqu'à ce que l'angle de contact atteigne un certain seuil ? La raison est qu'elle est ancrée sur le substrat, c'est à dire qu'elle est accrochée à un ou plusieurs défauts comme illustré figure 4.3.

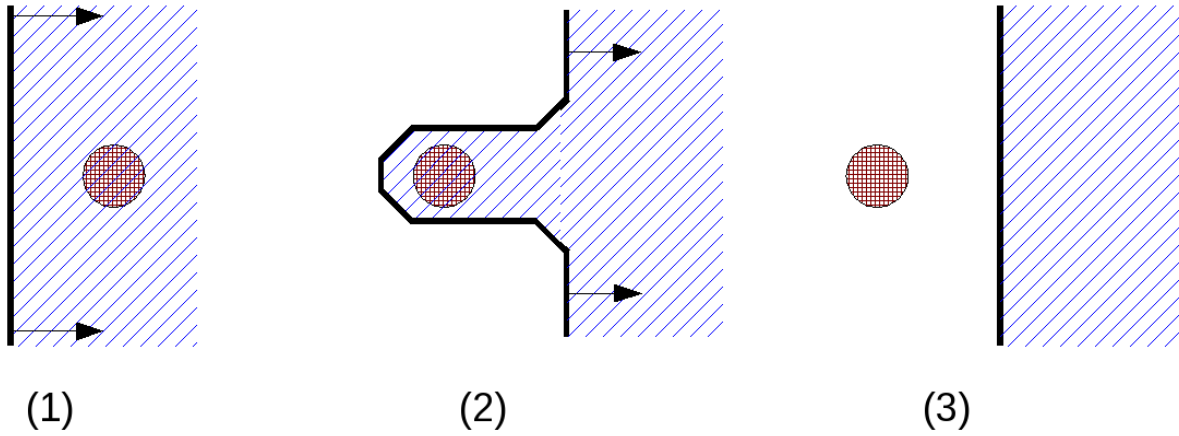


FIG. 4.3 Mécanisme de l'hystérésis. La ligne noire continue représente la ligne triple, le cercle rouge un défaut et les hachures bleues le liquide.

Ici, l'exemple choisi est un défaut quelconque en rouge et la rétraction d'une goutte [183, 184, 187]. Notons que les défauts peuvent être physiques (topographiques) ou chimiques. La goutte se rétractant, la ligne triple se déplace donc vers la droite (étape 1). La ligne triple rencontre un défaut et s'y accroche (étape 2). Si la force provoquant la rétraction est insuffisante, l'ancrage résiste et la ligne triple reste immobile. Si la force augmente suffisamment, la ligne s'arrache du défaut (étape 3). Cet arrachement dissipe beaucoup d'énergie.

Trois modèles ont été développés pour décrire la dissipation d'énergie sur une surface idéale (sans défaut) et sont détaillés dans [183] :

- Le modèle mécanique basé sur une dissipation visqueuse : $E_{dissip} = FV = \frac{3\eta l V^2}{\theta}$ où F et V sont respectivement la force exercée sur la goutte et la vitesse de la goutte. η est la viscosité, l est l'intégrale des distances allant de la taille moléculaire à la taille de la goutte et θ est l'angle de contact. L'inconvénient de ce modèle est qu'il n'est pas très précis et comporte d'importantes approximations.

- Le modèle chimique dans lequel le mouillage est décrit comme une réaction chimique et dont l'expression de l'énergie dissipée est : $E = FV = \frac{kT}{V_0 a^2} \exp(\frac{U}{kT}) V^2$ avec k la constante de Boltzmann, T la température, V_0 le module de la vitesse moyenne du liquide, a une longueur moléculaire représentant le déplacement d'une molécule lors d'un saut vers le solide et U l'énergie d'activation correspondant à la barrière d'énergie potentielle. Ce modèle est dit « brumeux » car le processus moléculaire impliqué n'est pas bien identifié. Il en va de même pour l'énergie d'activation.

- Un modèle combiné a été proposé. Il consiste en la simple somme des énergies de dissipation mécanique et chimique mais il n'est pas du tout évident que ces dissipations soient additives.

À ce jour, aucun modèle ne fait l'unanimité et ne donne des résultats convaincants dans l'ensemble des expériences. Si, de surcroît, la surface considérée n'est pas idéale [187], les défauts introduisent une énergie supplémentaire de dissipation. Ces défauts nanométriques peuvent aider à la compréhension du processus activé du modèle chimique.

Regardons cela en termes d'énergie. Les défauts représentent des barrières d'énergie potentielle pour la propagation du liquide, c'est-à-dire pour l'avancée de la ligne triple. Lorsque l'angle de contact augmente, l'énergie potentielle de la goutte augmente aussi et lorsque celle-ci devient plus importante que la barrière due au défaut, la ligne triple se met en mouvement et franchit la barrière. L'énergie à fournir pour franchir les défauts est différente lors de la poussée et lors de la tirée d'une goutte à cause de l'hystérésis de l'angle provoquant de fortes dissipations d'énergie.

C'est dans ce contexte que l'équipe d'expérimentateurs du Cemes menée par T. Ondarçuhu étudie en FM-AFM ces dissipations d'énergie. Pour cela, ils s'intéressent à l'influence d'un défaut à la surface d'un nanotube de carbone positionné en bout d'une pointe AFM, sur le décalage de la fréquence de résonance du cantilever ainsi que sur la dissipation d'énergie de ce dernier lorsque le défaut oscille entre air et liquide comme illustré figure 4.4.

Ce système permet d'étudier les conséquences d'une perturbation sur le déplacement de la ligne triple (et donc du ménisque) le long de la pointe et cela à l'échelle nanoscopique.

De plus, les nanotubes de carbone sont de plus en plus utilisés pour fonctionnaliser une pointe [188]. La motivation première de cette fonctionnalisation est la réalisation d'images topographiques haute résolution. En effet, le rapport entre la hauteur d'un nanotube et

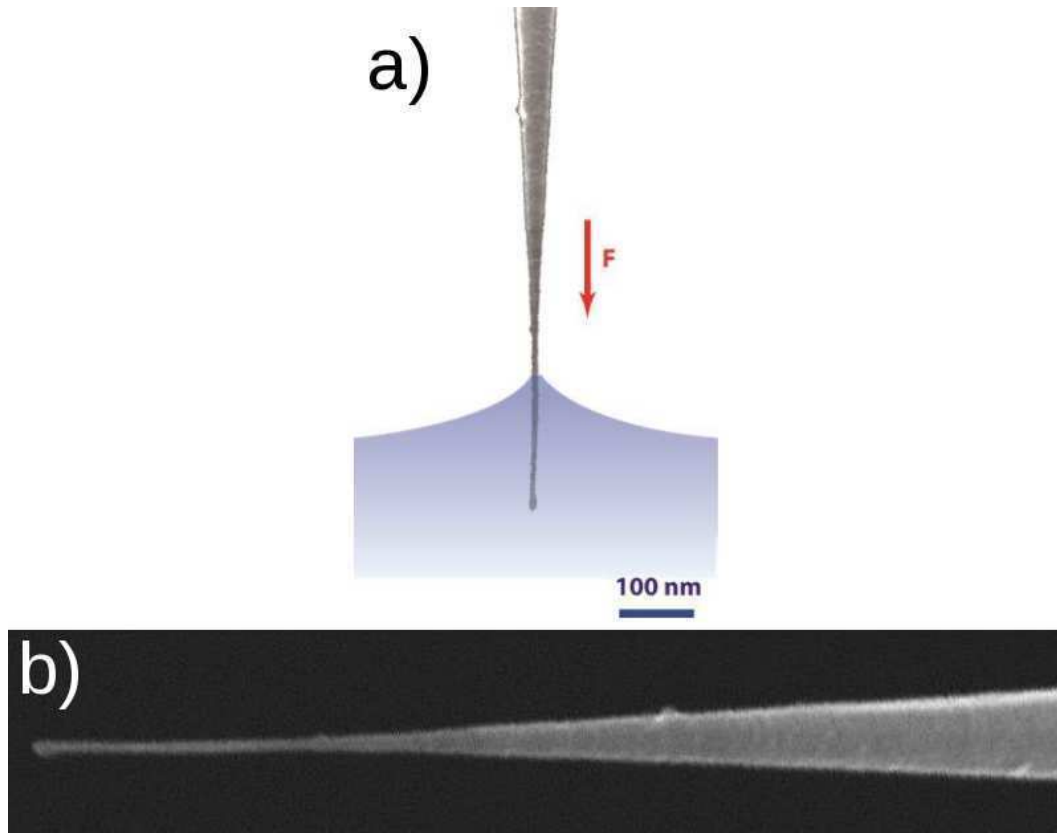


FIG. 4.4 a) Pointe AFM terminée par un nanotube partiellement immergé dans un liquide. Un ménisque se forme à l'interface air-liquide-pointe. b) Zoom sur le nanotube. Des aspérités sont visibles à la surface du nanotube. Elles perturbent l'évolution de la ligne triple et donc du ménisque le long des parois du nanotube et seront appelées, par la suite, défauts.

son petit diamètre minimise les interactions pointe-surface attractives longue-portée [189]. Cela facilite l'imagerie en régime répulsif et à petite amplitude d'oscillation. De plus, une variété de techniques basées sur l'AFM ont été développées pour explorer les propriétés électriques à l'échelle nanométrique. La conductivité remarquable des nanotubes rend accessible toutes ces techniques en utilisant un support métallique pour le nanotube [190]. La résistance et l'élasticité des nanotubes augmentent la longévité des pointes nanotube qui sont assez robustes pour être utilisées dans le mode contact de l'AFM. Ces pointes fonctionnalisées présentent donc plusieurs avantages. Elles sont cependant encore peu utilisées car la microfabrication de masse de ces pointes reste compliquée et les prix élevés. Ce système permet également d'étudier l'influence d'un défaut sur la paroi d'une pointe nanotube sur le décalage de la fréquence de résonance.

4.1.3 Modèle simple

4.1.3.a Modélisation

Le premier modèle est composé d'un défaut sur une pointe constituée d'un nanotube de carbone. Ce nanotube oscille initialement en étant partiellement immergé dans une couche de liquide comme illustré figure 4.4. Le défaut est initialement complètement émergé. Par la suite, la pointe est enfoncée dans le liquide jusqu'à ce que le défaut soit totalement immergé. Cela signifie qu'il reste dans le liquide pendant toute la durée de l'oscillation. L'intérêt de cette approche est donc d'observer le Δf et la dissipation d'énergie quand le défaut oscille entre air et liquide.

Pour cela, en nous basant sur des observations expérimentales, nous avons modélisé la force ressentie par la pointe pendant un cycle approche-retrait. Comme illustré figure 4.5, le modèle est composé d'une force nulle lorsque le défaut s'approche du substrat et du liquide. L'oscillation de la pointe (nanotube) suivant son cours, le défaut s'éloigne ensuite

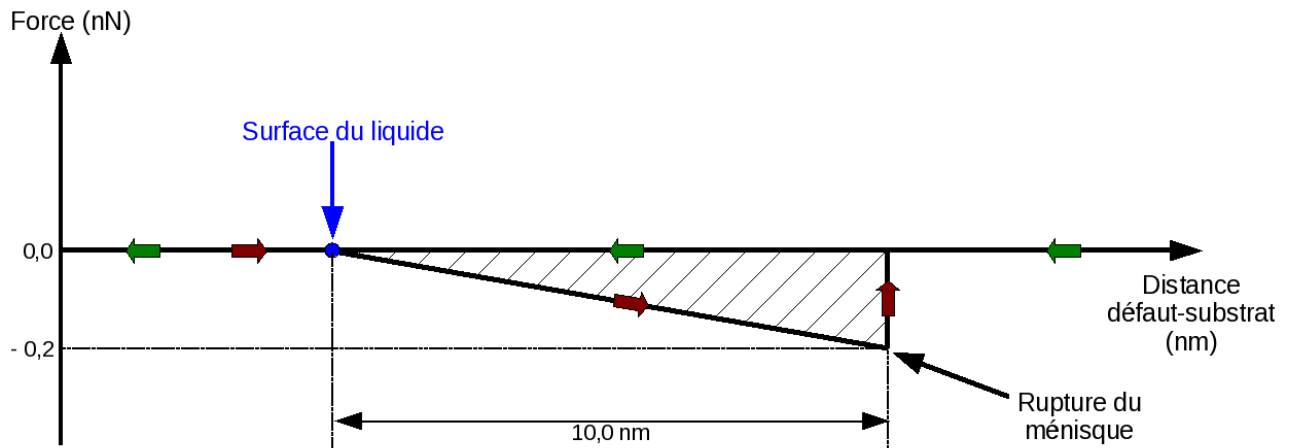


FIG. 4.5 Modèle de la force en fonction de la distance défaut-substrat. Les flèches vertes indiquent la force ressentie par la pointe lorsqu'elle s'approche du substrat. Les flèches rouges indiquent la force ressentie par la pointe lorsqu'elle s'éloigne du substrat, à condition que le défaut ait plongé dans le liquide, c'est à dire qu'il ait dépassé le point bleu. Si ce n'est pas le cas, la force reste nulle au retour.

du substrat. Si, à l'aller, le défaut n'a pas plongé dans le liquide, la force reste nulle lors du retour. Si, par contre, le défaut a été immergé à l'aller, alors il se forme à l'interface liquide-air un ménisque autour du défaut et celui-ci crée une force attractive pour la pointe (donc négative) puisqu'il tire le défaut vers la surface du liquide. Cette force augmente linéairement lorsque le défaut s'éloigne du liquide jusqu'à la rupture du ménisque. La force

redevient alors nulle. Notons que dans ce modèle, l'étirement maximum du ménisque est fixé à 10 nm.

Nous avons ensuite injecté ce modèle dans le n-AFM.

4.1.3.b Simulations et description des résultats

Pour les simulations, nous avons calqué les paramètres du n-AFM sur les paramètres expérimentaux utilisés au laboratoire. Ces paramètres sont : $f_0 = 75$ kHz pour la fréquence de résonance du cantilever libre, $A_{set} = 50$ nm pour l'amplitude d'oscillation de consigne, $k_c = 2.5$ Nm⁻¹ pour la constante de raideur du cantilever et $Q = 200$ pour le facteur de qualité. Les résultats sont montrés figure 4.6.

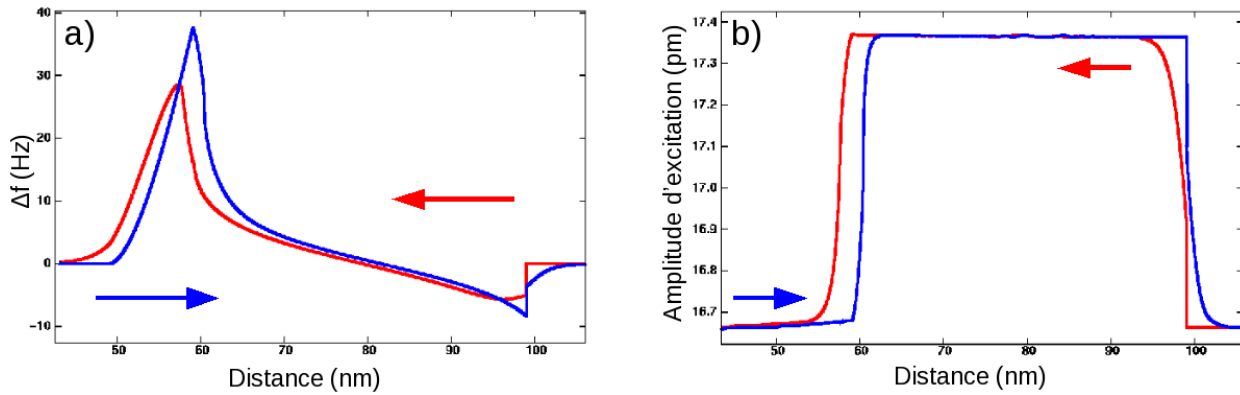


FIG. 4.6 a) Évolution du Δf en fonction de la distance défaut-substrat lors de l'approche (en rouge) et du retrait (en bleu). b) Évolution de l'amplitude d'excitation en énergie en fonction de la distance défaut-substrat lors de l'approche (en rouge) et du retrait (en bleu).

La figure 4.6 a) montre l'évolution du Δf en fonction de la distance entre la surface du liquide et la position la plus basse du défaut lors de son oscillation. Lorsque le défaut oscille uniquement dans l'air (extrémité droite de la courbe) ou uniquement dans le liquide (extrémité gauche de la courbe), le Δf est nul puisque la force est nulle sur ces intervalles. En revanche, lors de l'approche, le Δf devient subitement négatif et atteint un minimum de -6 Hz. Cette pente abrupte est due au fait que la moyenne de la force passe instantanément de zéro à sa valeur moyenne sur le cycle d'hystérésis. Puis, pendant l'approche, le Δf augmente progressivement jusqu'à devenir positif. Il atteint par la suite un maximum de 37 Hz à 40 nm du minimum. Enfin, il décroît rapidement jusqu'à redevenir nul. La courbe bleue montre l'évolution du Δf pendant le retrait de la pointe.

Elle est sensiblement équivalente à la courbe d'approche en rouge. Les différences entre les deux sont dues à l'asymétrie de la perturbation du champ de force selon que la pointe le traverse dans un sens ou dans l'autre.

La figure 4.6 b) montre l'amplitude d'excitation en pm. Or, nous avons vu, au chapitre 1, que l'énergie dissipée est directement reliée à ce signal. On peut voir que pendant l'approche et le retrait, une légère augmentation de la dissipation apparaît. Cette apparition correspond au fait que la force, initialement nulle, est soudainement décrite par un cycle d'hystérésis [179–182]. Lorsque la force redevient nulle, la dissipation revient à son niveau initial.

4.1.3.c Interprétations et vérification analytique

La force attractive due au ménisque peut être vue comme une perturbation locale du champ de force (puisque'il est nul partout ailleurs). Cette perturbation s'étend, d'après le modèle, sur 10 nm. Or, l'amplitude d'oscillation de la pointe, et donc du défaut, est de 50 nm. Cela signifie qu'au moment où le Δf devient négatif, la perturbation affecte les 10 nm consécutifs à l'extrémité de l'oscillation. La force est donc toujours nulle sur les 40 nm de l'oscillation les plus éloignés de la perturbation comme illustré figure 4.7.

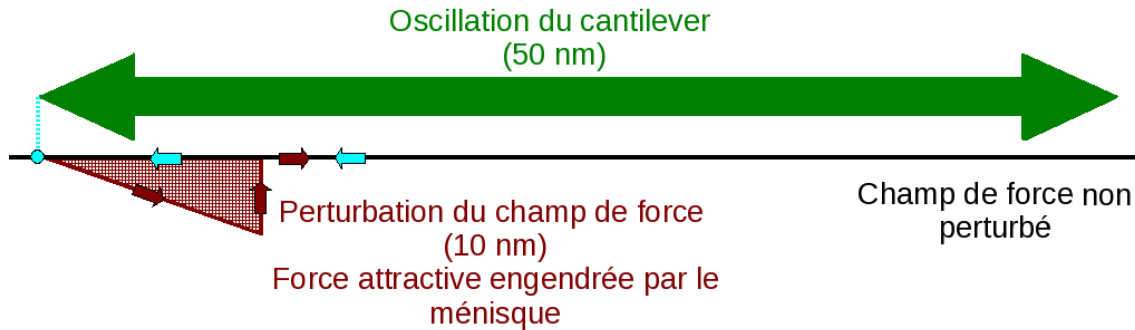


FIG. 4.7 Schéma à l'échelle de l'oscillation de la pointe (vert) progressant dans le champ de force non perturbé (noir) et perturbé (rouge). À l'aller (flèches turquoise), le champ de force est nul (non perturbé). Au retour (flèches rouges), la pointe traverse l'intégralité de la perturbation.

Sur cette figure, l'approche de la pointe peut être vue comme le déplacement de l'oscillation (en vert) vers la gauche dans un champ de force immobile ou bien comme le déplacement de la perturbation (en rouge) vers la droite avec l'oscillation immobile. Regardons à nouveau les résultats de ce point de vue. On s'aperçoit que le Δf évolue avec le

déplacement de la perturbation dans l'oscillation. La perturbation étant constante, l'évolution du Δf découle donc de sa position relativement à l'oscillation. Il nous faut désormais comprendre les trois comportements suivants : pourquoi le Δf a-t-il un maximum, en valeur absolue, lorsque la perturbation se situe à l'une ou l'autre des extrémités de l'oscillation ? Pourquoi le maximum positif est-il plus grand, en valeur absolue, que le négatif ? Et pourquoi le Δf change-t-il de signe lorsque l'oscillation traverse la perturbation ?

Le temps de résidence de la pointe dans la perturbation permet de répondre aux deux premières questions. Ce temps est le temps nécessaire à la pointe pour traverser la perturbation pendant une oscillation. Il n'est pas constant car la vitesse de la pointe n'est pas constante sur une oscillation. En effet, cette vitesse est maximale, en valeur absolue, au centre de l'oscillation et nulle aux extrémités. Un calcul rapide nous donne l'expression analytique de ce temps de résidence que nous noterons t_{res} . Il nous faut repartir de la solution du régime permanent de l'équation différentielle du mouvement de la pointe :

$$x(t) = X_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (4.1)$$

où $x(t)$ est la position de la pointe en fonction du temps t , X_0 est l'amplitude maximale, $\omega = \frac{f}{2\pi}$ la fréquence angulaire d'oscillation et ϕ la phase. De cette équation, on tire facilement l'expression du temps en fonction de la position :

$$t(x) = \frac{\arccos(\frac{x}{X_0}) - \phi}{\omega} \quad (4.2)$$

Le temps de résidence est :

$$t_{res} = t(x_{out}) - t(x_{in}) = \frac{\arccos(\frac{x_{out}}{X_0}) - \arccos(\frac{x_{in}}{X_0})}{\omega} \quad (4.3)$$

où x_{in} est la position déterminant l'entrée de la pointe dans la perturbation et x_{out} la position déterminant la sortie. Cette expression nous donne le temps de résidence lorsque la pointe traverse de part en part la perturbation. Il nous faut maintenant déterminer les cas limites, en d'autres termes, les cas où la perturbation n'est parcourue par la pointe que partiellement. Nous avons vu que durant l'approche, la pointe ressent l'intégralité de la perturbation instantanément puisque dès que la pointe franchit à l'aller le point bleu de la figure 4.5, elle parcourt toute la perturbation au retour. Dans ce sens, c'est donc du

tout ou rien. En revanche, lorsque la pointe ne s'éloigne plus suffisamment du liquide pour qu'il y ait décrochage du défaut, il n'y a plus de cycle d'hystérésis. Il y a donc ancrage sur le défaut mais la pointe replonge dans le liquide avant le décrochage. Comme illustré figure 4.8, cela signifie que la pointe ressent la perturbation à l'aller et au retour.

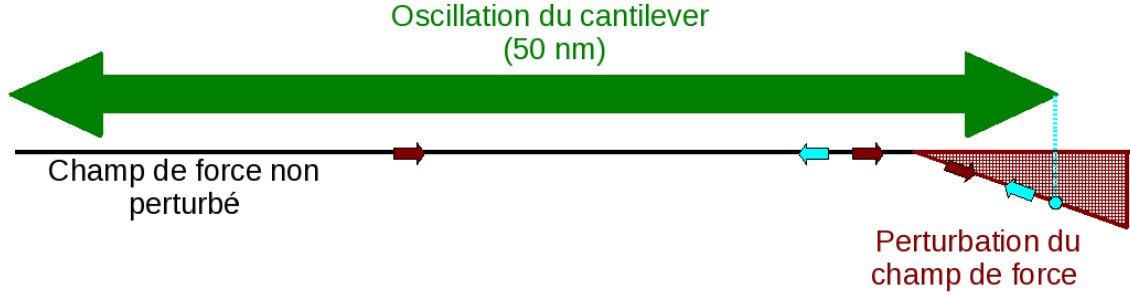


FIG. 4.8 Schéma de l'oscillation de la pointe (vert) progressant dans le champ de force non perturbé (noir) et perturbé (rouge). La pointe ne peut plus traverser la perturbation de part en part.

Le temps de résidence dans ce cas là est donné par :

$$t_{res} = t(X_0) - t(x_{in}) = 2 \frac{\arccos(\frac{X_0}{X_0}) - \arccos(\frac{x_{in}}{X_0})}{\omega} = 2 \frac{-\arccos(\frac{x_{in}}{X_0})}{\omega} \quad (4.4)$$

Le facteur 2 traduit le fait que la pointe ne sort plus de la perturbation mais fait un aller-retour à l'intérieur. Nous pouvons maintenant tracer, figure 4.9, l'intégralité du temps de résidence en fonction de la distance pointe-substrat.

On voit sur cette figure qu'il y a deux maxima correspondant à ceux du Δf . On observe également que celui correspondant à la partie positive du Δf est environ deux fois supérieur à celui correspondant à la partie négative. Le temps de résidence de la pointe dans la perturbation semble bien influencer le comportement oscillatoire de la pointe.

Pour confirmer cela et pour répondre à troisième la question sur le changement de signe du Δf lorsque l'oscillation traverse la perturbation, nous avons calculé l'expression analytique du Δf en partant de l'expression bien connue de F. Giessibl :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{k_c A_0^2} \langle F_{ts} q' \rangle, \quad (4.5)$$

avec $q' = A_0 \cos(\omega_0 t)$. F_{ts} est la force d'interaction pointe-échantillon. Dans notre cas, elle s'exprime comme :

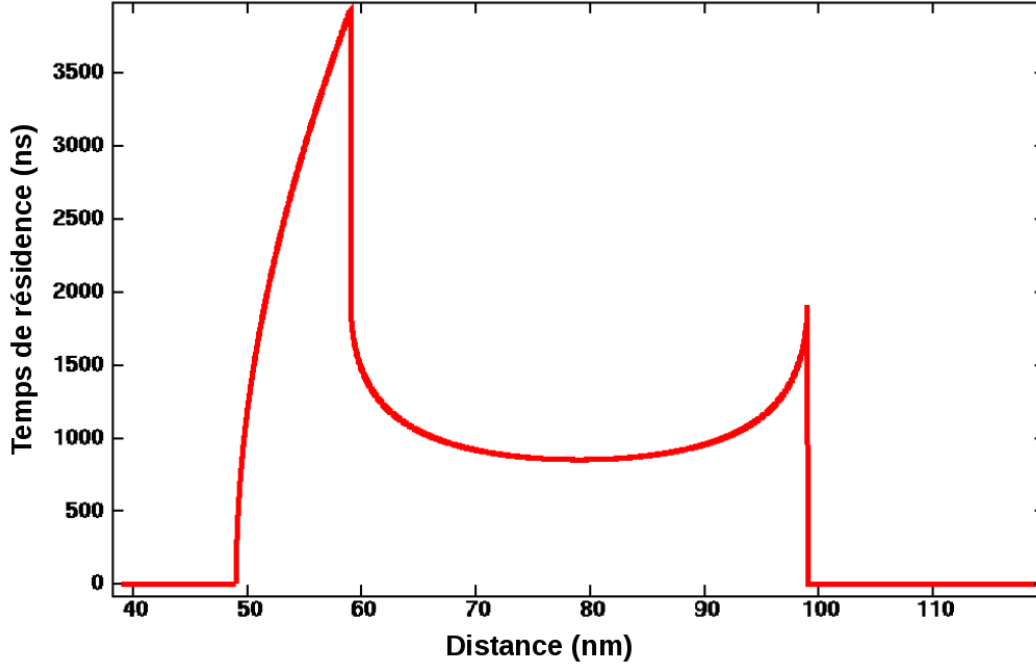


FIG. 4.9 Temps de résidence de la pointe dans la perturbation.

$$F_{ts} = \begin{cases} \alpha q' + \beta & \text{si } t(x_{out}) < t(x) < t(x_{in}) \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

En injectant cette expression dans (4.5), il vient :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{k_c A_0^2 T_0} \int_0^{T_0} F_{ts} q' dt. \quad (4.6)$$

Soient $t_1 = t(x_{in})$ et $t_2 = t(x_{out})$:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{k_c A_0^2 T_0} \int_{t_1}^{t_2} (\alpha q' + \beta) q' dt, \quad (4.7)$$

$$\Delta f = -\frac{f_0}{k_c A_0^2 T_0} \int_{t_1}^{t_2} (\alpha (A_0 \cos(\omega_0 t)) + \beta) (A_0 \cos(\omega_0 t)) dt, \quad (4.8)$$

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{k_c A_0} \int_{t_1}^{t_2} \alpha A_0 \cos^2(\omega_0 t) + \beta \cos(\omega_0 t) dt, \quad (4.9)$$

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{k_c A_0} \left\{ \frac{\alpha A_0}{2} \left[t + \frac{\sin(2\omega_0 t)}{2\omega_0} \right]_{t_1}^{t_2} + \beta \left[\frac{\sin(\omega_0 t)}{\omega_0} \right]_{t_1}^{t_2} \right\}, \quad (4.10)$$

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{k_c A_0} \left\{ \frac{\alpha A_0}{2} \left[(t_2 - t_1) + \frac{\sin(2\omega_0 t_2) - \sin(2\omega_0 t_1)}{2\omega_0} \right] + \beta \left[\frac{\sin(\omega_0 t_2) - \sin(\omega_0 t_1)}{\omega_0} \right] \right\}, \quad (4.11)$$

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{k_c A_0} \left\{ \frac{\alpha A_0}{2\omega_0} \left[(t_2 - t_1)\omega_0 + 2 \sin\left(\frac{2\omega_0(t_2 - t_1)}{2}\right) \cos\left(\frac{2\omega_0(t_2 + t_1)}{2}\right) \right] + \frac{\beta}{\omega_0} \left[2 \sin\left(\frac{\omega_0(t_2 - t_1)}{2}\right) \cos\left(\frac{\omega_0(t_2 + t_1)}{2}\right) \right] \right\}. \quad (4.12)$$

Or $(t_2 - t_1) = t_{res}$ d'où

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{k_c A_0} \left\{ \frac{\alpha A_0}{\omega_0} \left[\frac{\omega_0 t_{res}}{2} + \sin(\omega_0 t_{res}) \cos(\omega_0(t_2 + t_1)) \right] + \frac{2\beta}{\omega_0} \left[\sin\left(\frac{\omega_0 t_{res}}{2}\right) \cos\left(\frac{\omega_0(t_2 + t_1)}{2}\right) \right] \right\}. \quad (4.13)$$

L'équation (4.13) confirme que le Δf est fonction de t_{res} . Pour expliquer le changement de signe du Δf , il nous faut repartir de l'équation (4.11) et définir t_1 et t_2 . En se référant à la figure 4.10, nous avons défini la variable c comme le centre de la perturbation et la constante δ comme sa demie-largeur.

Nous pouvons alors exprimer t_1 et t_2 en fonction de c et δ tel que :

$$t_1 = \frac{\arccos\left(\frac{c-\delta}{A_0}\right)}{\omega_0} \quad \text{et} \quad t_2 = \frac{\arccos\left(\frac{c+\delta}{A_0}\right)}{\omega_0}. \quad (4.14)$$

En injectant ces expressions dans (4.11), il vient :

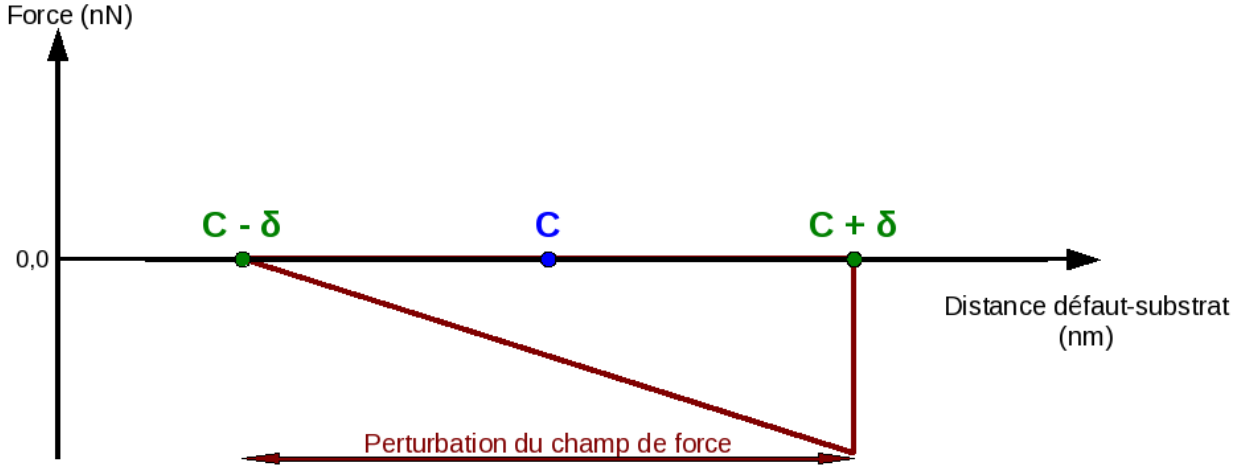


FIG. 4.10 Définition du point c , centre de la perturbation, et de la constante δ , demie largeur de la perturbation.

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{k_c A_0} \left\{ \frac{\alpha A_0}{2} \left[t_{res} + \frac{\sin \left(2 \arccos \left(\frac{c+\delta}{A_0} \right) \right) - \sin \left(2 \arccos \left(\frac{c-\delta}{A_0} \right) \right)}{2\omega} \right] \right. \\ \left. + \frac{\beta}{\omega_0} \left[\sin \left(\arccos \left(\frac{c+\delta}{A_0} \right) \right) - \sin \left(\arccos \left(\frac{c-\delta}{A_0} \right) \right) \right] \right\}, \quad (4.15)$$

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{k_c A_0} \left\{ \frac{\alpha A_0}{2\omega} \left[\omega t_{res} + \frac{c+\delta}{A_0} \sqrt{1 - \left(\frac{c+\delta}{A_0} \right)^2} - \frac{c-\delta}{A_0} \sqrt{1 - \left(\frac{c-\delta}{A_0} \right)^2} \right] \right. \\ \left. + \frac{\beta}{\omega_0} \left[\sqrt{1 - \left(\frac{c+\delta}{A_0} \right)^2} - \sqrt{1 - \left(\frac{c-\delta}{A_0} \right)^2} \right] \right\}. \quad (4.16)$$

En se référant à la figure 4.5, la valeur de δ est 5 nm. De plus, en faisant varier c , nous pouvons déplacer la perturbation en considérant l'oscillation immobile. Cela est équivalent à approcher la pointe oscillante dans un champ de force fixe. Nous avons donc tracé le Δf analytique en fonction de la position de la perturbation par rapport à l'oscillation.

On observe sur la figure 4.11 que la courbe analytique correspond très bien aux courbes calculées via le n-AFM au temps de réponse numérique près.

Si, en repartant une nouvelle fois de l'équation (4.11), nous développons toutes les

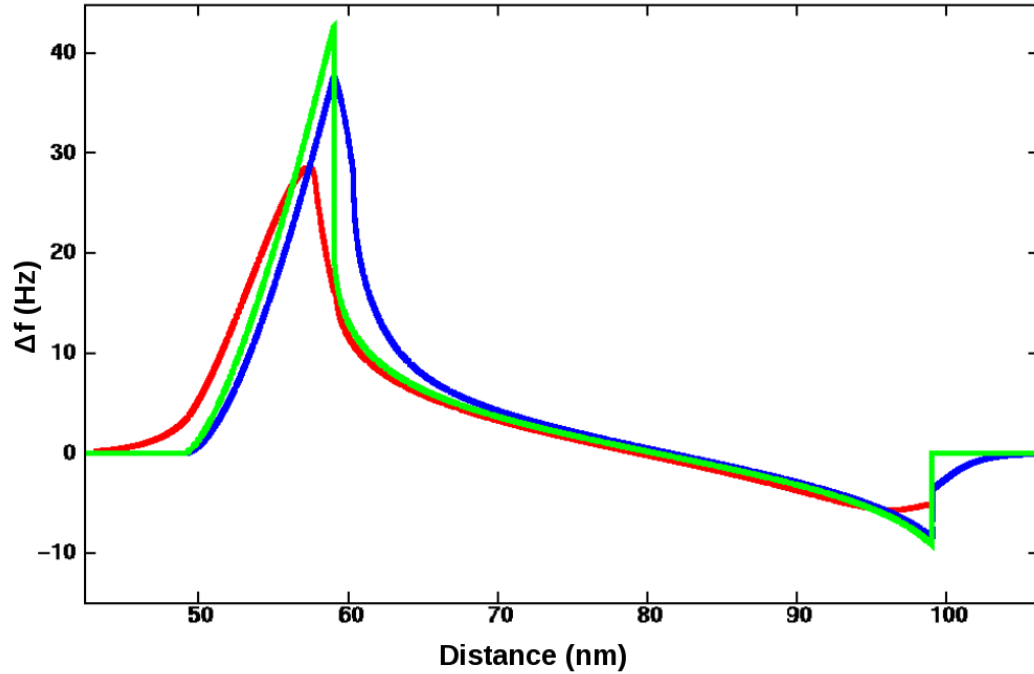


FIG. 4.11 Δf en fonction de la distance défaut-substrat calculé analytiquement (en vert) et calculé via le n-AFM lors de l'approche (en rouge) et du retrait (en bleu).

fonctions sinus en fonctions cosinus, il est facile d'identifier dans l'équation l'expression de l'accélération de la pointe [$a(t) = -\omega_0^2 A_0 \cos(\omega_0 t)$]. En éliminant les termes non significatifs, il vient :

$$\Delta f \approx [a^2(t_1) - a^2(t_2)] \left(\frac{2\beta}{\omega^4 A_0^2} \right). \quad (4.17)$$

Or, le terme [$a^2(t_1) - a^2(t_2)$] est positif pour une moitié de l'oscillation et négatif pour l'autre moitié. Donc, en fonction de la position de la perturbation par rapport à l'oscillation, le Δf change de signe.

4.1.4 Modèle symétrique : perturbation gaussienne

Pour vérifier le comportement du Δf en fonction de la perturbation, nous avons calculé, via le n-AFM, une courbe spectroscopique avec une perturbation gaussienne parfaitement symétrique. La pointe ressent cette perturbation aussi bien à l'aller qu'au retour, cela signifie qu'il n'y a pas de cycle d'hystérésis comme illustré figure 4.12.

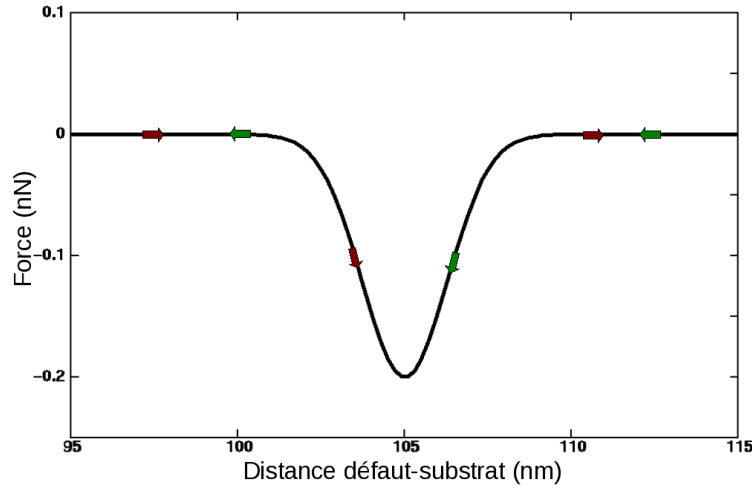


FIG. 4.12 Force d'interaction pointe-échantillon avec une perturbation gaussienne. La force ressentie par la pointe est identique à l'aller (flèches vertes) et au retour (flèches rouges).

L'expression de cette perturbation est :

$$F_{gauss} = -0.2 * \exp \left[- \left(\frac{x - 105.0}{1.8} \right)^2 \right]. \quad (4.18)$$

Cette symétrie et le paragraphe précédent nous permettent de prédire que la courbe du Δf en fonction de la distance doit avoir un point de symétrie centrale aux coordonnées (105; 0) d'après le modèle 4.11. Les deux maxima doivent donc être égaux en valeur absolue et de signe opposé. Nous avons ensuite réalisé la simulation d'une approche pointe-liquide avec le modèle 4.11 et nous avons obtenu le résultat présenté figure 4.13.

Ce résultat correspond exactement aux prédictions faites ci-dessus. La primitive d'une fonction gaussienne ne s'exprime pas à l'aide des fonctions usuelles mais à l'aide de la fonction d'erreur de Gauss rendant impossible le calcul analytique de l'intégrale dans l'expression (4.6) du Δf . Même si, à notre connaissance, ce modèle de force n'a aucune correspondance physique, cela montre l'utilité du n-AFM lorsque le calcul analytique est compliqué voire impossible.

4.1.5 Modèle plus réaliste

Des résultats expérimentaux récents, illustrés figure 4.14, nous ont permis d'affiner notre modèle de force dans le cas d'un défaut oscillant plongeant dans un liquide.

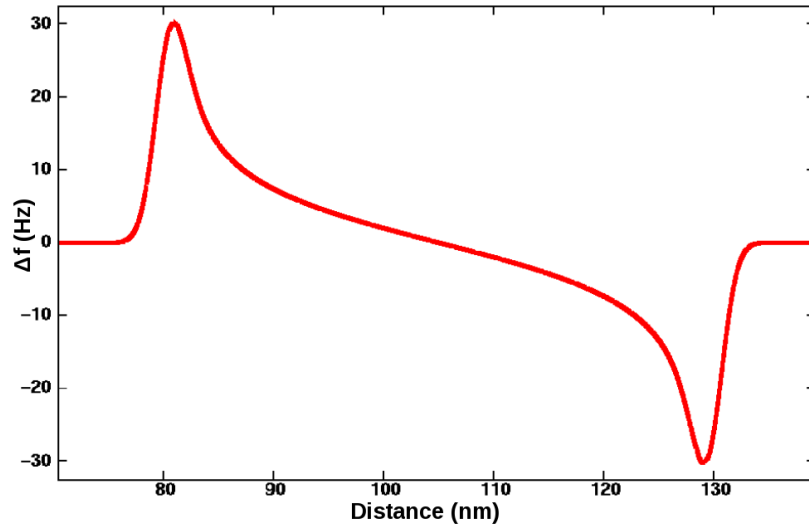


FIG. 4.13 Courbe spectroscopique en Δf avec une perturbation gaussienne.

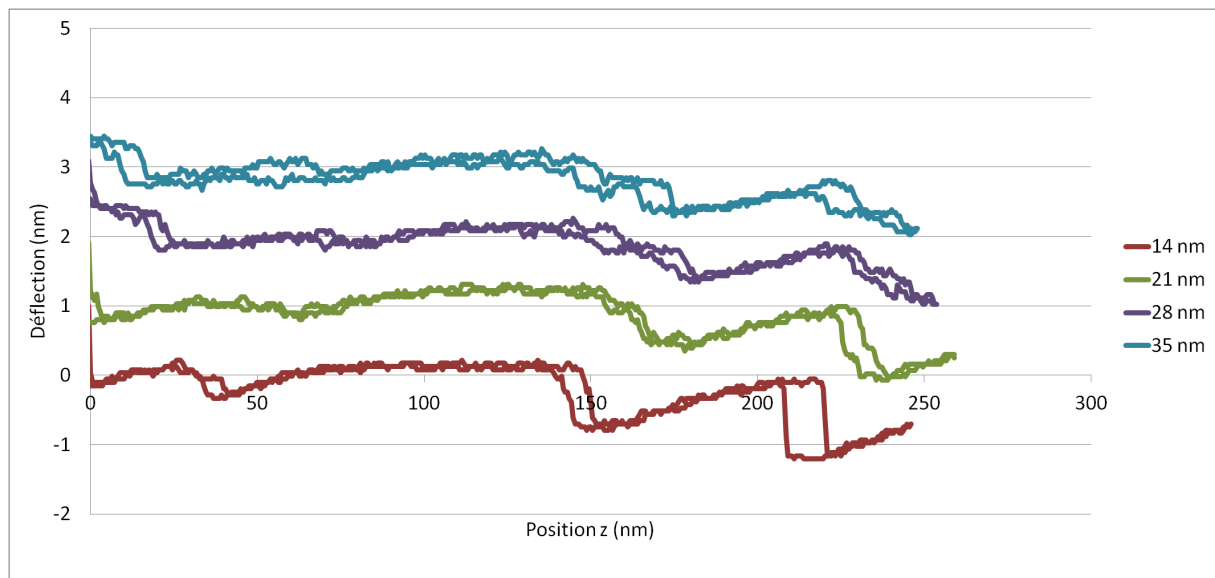


FIG. 4.14 Courbes expérimentales approche-retrait de la déflexion du cantilever en fonction de la distance pour quatre amplitudes différentes. Un offset différent est imposé aux courbes verte, mauve et bleue pour en améliorer la lisibilité. Chaque boucle d'hystérésis correspond à un défaut sur le nanotube.

Sachant que, la déflexion est proportionnelle à la force agissant sur la pointe, on observe que la force ne reste pas nulle à l'aller. Cela est dû au fait que la ligne triple « saute » vers le défaut avant que celui-ci n'atteigne la surface du liquide.

4.1.5.a Modélisation

On peut donc déduire un nouveau modèle pour l'allure de la courbe de force. Ce dernier, représenté figure 4.15, prend en compte le fait que le ménisque autour du défaut se forme avant que ce dernier ne plonge dans le liquide. Dans notre modèle, il se forme 30 nm au dessus du liquide. La pointe ressent alors une force attractive même pendant l'approche à la différence du modèle présenté figure 4.5. Dans ce modèle-là, la force reste nulle pendant toute l'approche.

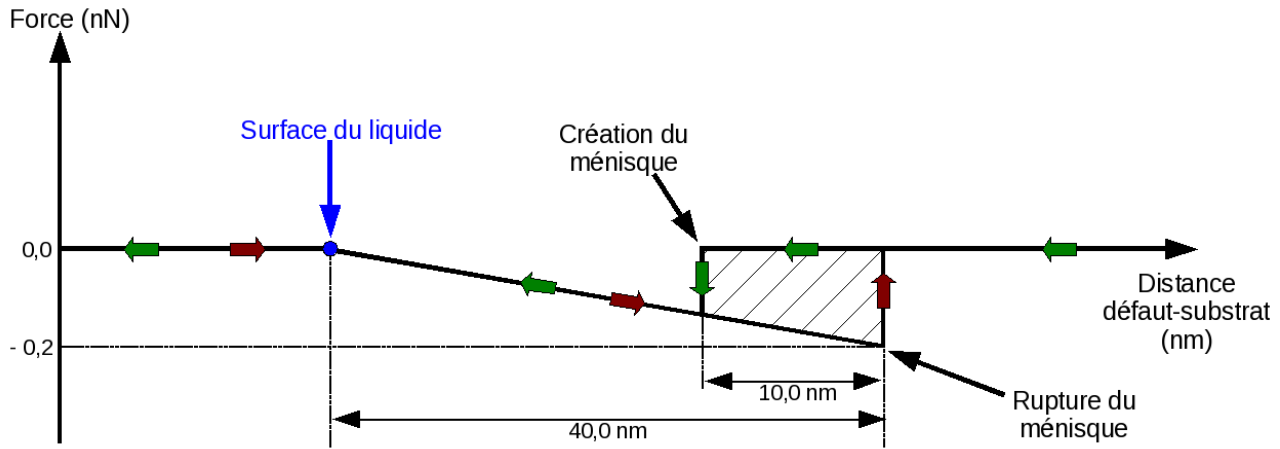


FIG. 4.15 Modèle de la force en fonction de la distance défaut-substrat. Les flèches vertes indiquent la force ressentie par la pointe lorsqu'elle s'approche du substrat. Les flèches rouges indiquent la force ressentie par la pointe lorsqu'elle s'éloigne du substrat. Lorsque la pointe s'approche du liquide, il y a création du ménisque 30 nm au dessus de la surface du liquide.

On observe, dans le nouveau modèle, que le ménisque peut s'étirer sur 40 nm au maximum et que le cycle d'hystérésis s'étend sur 10 nm. Nous avons par la suite injecté ce modèle dans le n-AFM pour calculer des courbes spectroscopiques en Δf et en dissipation d'énergie.

4.1.5.b Simulations de spectroscopies en Δf

Nous avons, en premier lieu, regardé les courbes spectroscopiques en Δf pour quatre amplitudes d'oscillation différentes. Ces amplitudes ont été choisies de telle sorte que la plus grande (50 nm) soit supérieure à l'extention maximale du ménisque (40 nm). La seconde (30 nm) est inférieure à cette extention maximale mais largement supérieure à la

dimension du cycle d'hystérésis. La troisième (15 nm) est proche de la dimension du cycle d'hystérésis et la dernière (7 nm) lui est inférieure. Les résultats sont présentés figure 4.16.

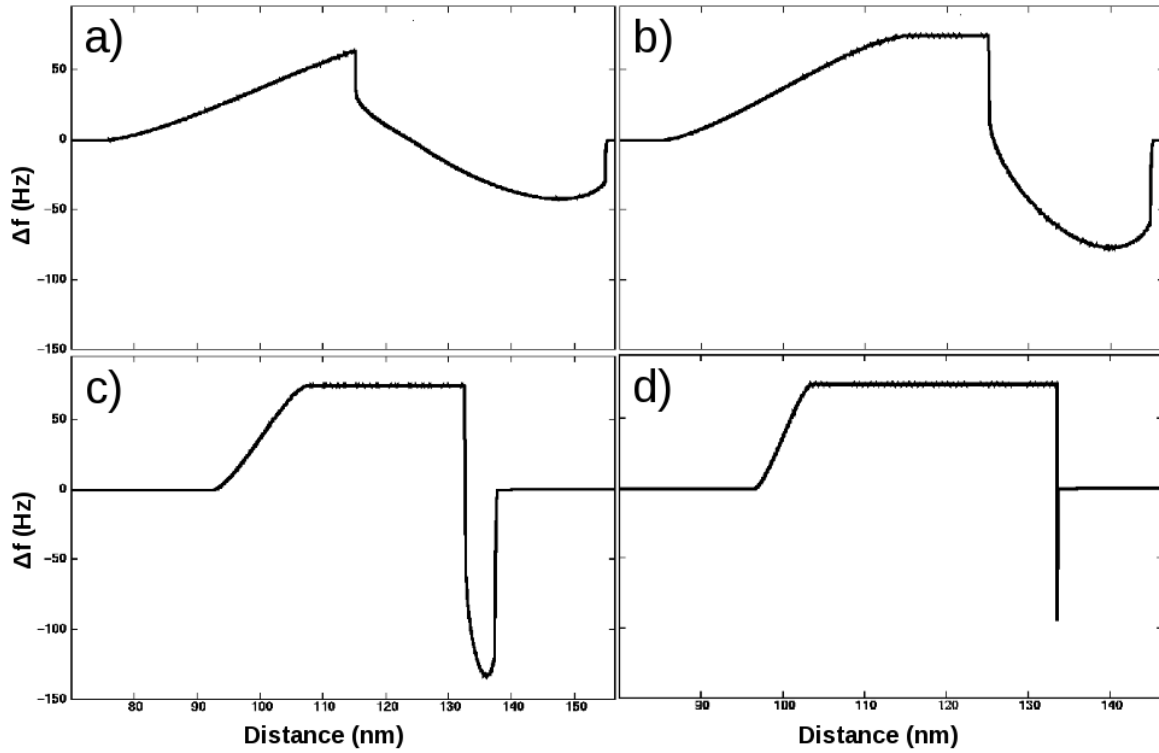


FIG. 4.16 Courbe spectroscopique en Δf avec a) $A_0 = 50$ nm, b) $A_0 = 30$ nm, c) $A_0 = 15$ nm et d) $A_0 = 7$ nm.

Pour $A_0 = 50$ nm, on observe sur la courbe de la figure 4.16 a) qu'il y a toujours, en valeur absolue, deux maxima avec inversion du signe entre les deux. L'allure de cette courbe reste assez proche de celle de la courbe en rouge de la figure 4.6 a) correspondant au premier modèle. En réduisant l'amplitude à 30 nm, figure 4.16 b), les maxima augmentent, en valeur absolue. Pourtant, la dimension de la partie attractive du Δf diminue au profit de la partie positive. En effet, lorsque l'oscillation de la pointe est intégralement incluse dans la perturbation, il apparaît un plateau dans la courbe au niveau du Δf maximum. En réduisant encore l'amplitude de 15 nm, les maxima augmentent encore en valeur absolue. La partie négative de la courbe continue de se réduire et la dimension du plateau augmente. Enfin, pour une amplitude de 7 nm, la partie négative de la courbe a quasiment disparue (il ne reste qu'un sursaut négatif lorsque le défaut est pris par le ménisque). La dimension du plateau a encore augmenté ainsi que la valeur du Δf associée.

4.1.5.c Interprétations et comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous allons maintenant expliquer les différents comportements décrits ci-dessus. Regardons dans un premier temps l'augmentation générale du Δf , en valeur absolue, lorsque l'amplitude diminue. En reprenant l'équation (4.5), il apparaît que plus l'amplitude est grande, plus la moyenne $\langle F_{ts} q' \rangle$ va être faible puisque la force est nulle partout sauf dans la perturbation. Ceci explique cette augmentation du Δf .

Observons maintenant l'évolution de la partie négative du Δf . Elle diminue avec l'amplitude. Comme nous l'avons montré plus haut, la partie négative du Δf est due à la présence de la perturbation dans la région de l'oscillation où l'accélération de la pointe est positive (i.e. la moitié de l'oscillation la plus proche du substrat). Or, plus l'amplitude diminue, plus cette région diminue et avec elle, la partie négative du Δf .

Intéressons nous maintenant à l'apparition du plateau dans les courbes spectroscopiques. Cette émergence a lieu lorsque l'amplitude d'oscillation de la pointe est inférieure à l'étendue de la perturbation. Dans ce cas, sur une certaine distance, la pointe oscille dans la perturbation sans en sortir. Cette distance est égale à la différence entre l'étendue de la perturbation (40 nm) et l'amplitude d'oscillation de la pointe. Pour $A_0 = 50$ nm, la différence est négative ce qui explique qu'il n'y ait pas de plateau dans ce cas. Dans le cas $A_0 = 7$ nm, lorsque la pointe atteint le point où se forme le ménisque, elle bascule dans la perturbation. L'amplitude étant inférieure à l'étendue du cycle d'hystérésis (10 nm), l'oscillation de la pointe est déjà 3 nm en dessous du point de rupture du ménisque. Dans ce cas, la largeur du plateau est encore diminuée de 3 nm. Il reste à déterminer l'origine de ce plateau. F. Giessibl a donné une expression approchée de la valeur du Δf dans la limite $A_0 \ll d$. d est la distance minimale pointe-surface sur un cycle d'oscillation de la pointe. Ce cas limite signifie que les variations du champ de force sont quasiment constantes en tout point de l'oscillation. Le champ de force peut alors être perçu comme quasi-linéaire par rapport à la distance pointe-échantillon. C'est exactement notre cas lorsque la pointe oscille dans la perturbation sans en sortir, elle est soumise à une force linéaire par rapport à la distance sur toute son oscillation. L'expression approchée de F. Giessibl est la suivante :

$$\Delta f \cong \frac{f_0}{2k_c} \frac{\partial F_{ts}(q=d)}{\partial q}. \quad (4.19)$$

D'après l'équation (4.19), le Δf est proportionnel au gradient (également appelée raideur) de la force d'interaction. Dans notre cas, la force est parfaitement linéaire par rapport à la distance donc son gradient est constant. Ceci explique l'origine du plateau observé sur les courbes figure 4.16 b), c) et d).

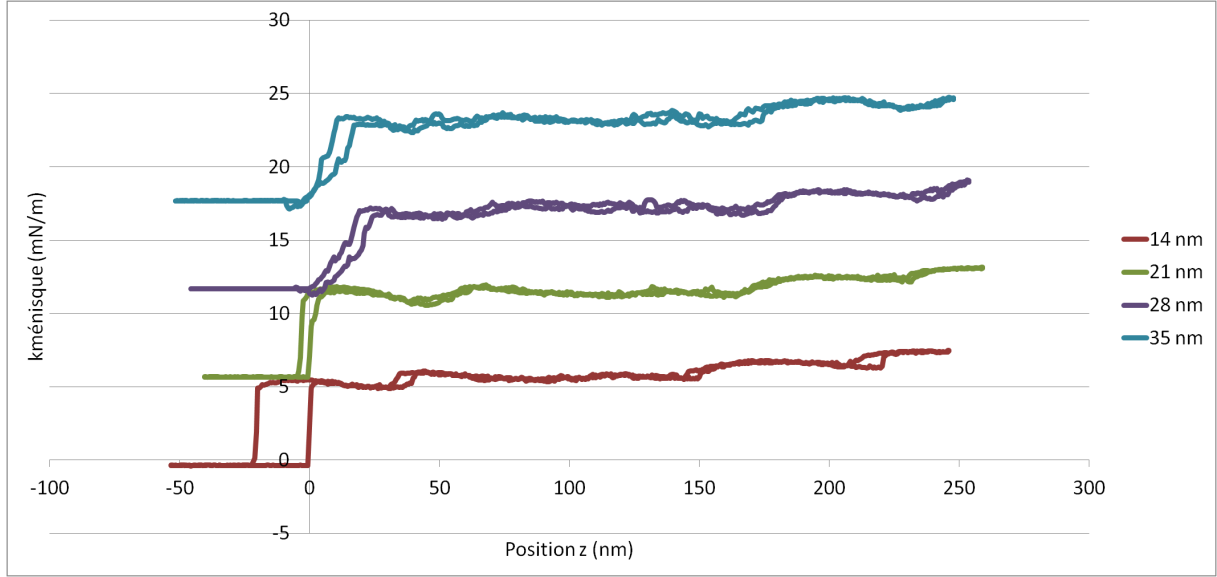


FIG. 4.17 Courbes expérimentales approche-retrait de la raideur du ménisque en fonction de la distance. Un offset est imposé aux courbes verte, mauve et bleue pour améliorer la lisibilité.

Les résultats expérimentaux, présentés figure 4.17, montrent l'évolution de la raideur du ménisque en fonction de la distance. La raideur du ménisque est le terme $k_{\text{ménisque}} = \frac{\partial F_{ls}}{\partial q}$ dans l'équation (4.19) dont la dimension est en $[N.m^{-1}]$ ce qui justifie le terme de raideur. $k_{\text{ménisque}}$ est directement proportionnelle au Δf puisque : $k_{\text{ménisque}} \cong \frac{2k_c}{f_0} \Delta f$. Lorsqu'un défaut se situe à l'interface air-liquide, on observe une augmentation rapide de la raideur mais aucune diminution ne la précède comme le prédisent nos calculs. En revanche, l'augmentation revient ensuite à zéro conformément à nos prédictions même si c'est plus difficile à voir car un autre défaut fait augmenter le Δf avant que celui-ci n'ait eu le temps de revenir à zéro.

Regardons maintenant ce que nous obtenons en terme de dissipation d'énergie.

4.1.5.d Simulations de spectroscopies en dissipation d'énergie et discussions

Nous avons en second lieu calculé des courbes spectroscopiques en dissipation d'énergie avec les mêmes amplitudes que précédemment. Les résultats sont présentés figure 4.18.

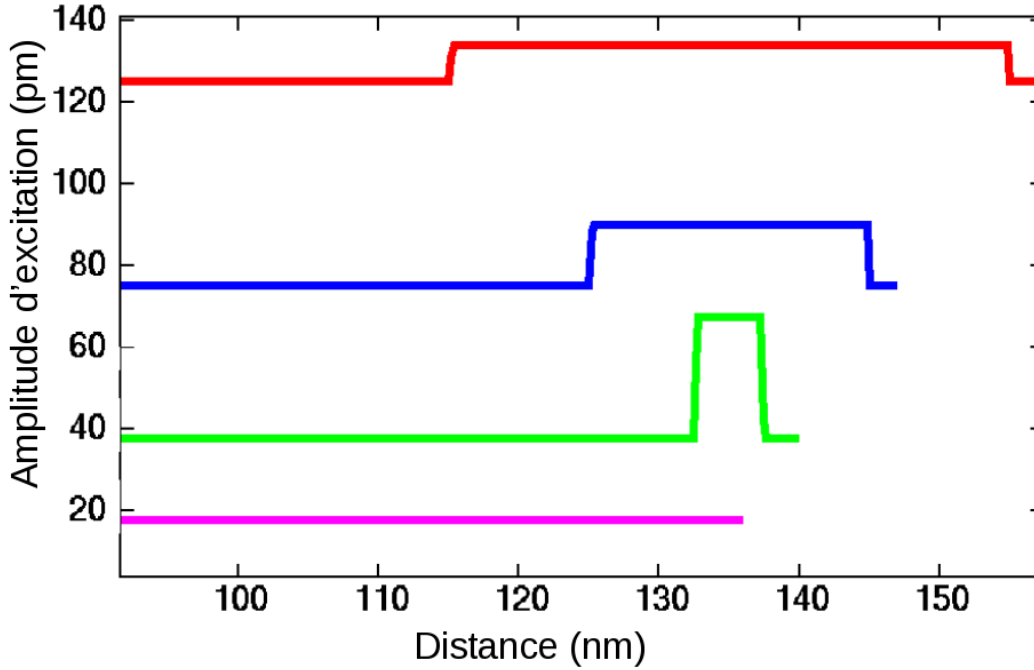


FIG. 4.18 Courbes spectroscopiques en amplitude d'excitation avec en rouge $A_0 = 50$ nm, en bleu $A_0 = 30$ nm, en vert $A_0 = 15$ nm et en magenta $A_0 = 7$ nm.

En premier lieu, nous pouvons observer que plus l'amplitude est grande, plus il faut d'énergie pour entretenir l'oscillation et plus la dissipation mécanique est importante. Ceci est indépendant du système étudié.

Ensuite, lorsque la pointe parcourt, en terme de force, le cycle d'hystérésis, l'amplitude d'excitation augmente. Cette augmentation est plus importante lorsque l'on diminue l'amplitude d'oscillation, à l'exception du cas $A_0 = 7$ nm. Dans ce cas, l'amplitude est plus petite que la largeur du cycle d'hystérésis donc la pointe ne parcourt jamais le cycle ce qui engendre que la dissipation (en magenta figure figure 4.18) reste constante. Pour les autres cas, nous avons obtenu la valeur de l'énergie dissipée en fonction de celle de l'amplitude d'excitation, notée A_{exc} , via l'expression :

$$E_d(A_0) = \pi k_c \frac{A_0}{2} A_{exc}. \quad (4.20)$$

En théorie, l'augmentation E_d doit être égale à l'aire contenue dans le cycle d'hystérésis, notée E_{cycle} . E_{cycle} est une énergie puisque, pour la calculer, il faut multiplier une force par une distance. La valeur de cette aire est $E_{cycle} = 1.75 \times 10^{-18}$ J. Nous avons alors comparé E_{cycle} et E_d pour $A_0 = 50, 30$ et 15 nm.

- Dans le cas $A_0 = 50$ nm, l'augmentation de l'amplitude d'excitation est de 8.9 pm, donc $E_d(50) = \pi \times 2.5 \times 25 \times 10^{-9} \times 8.9 \times 10^{-12} = 1.748 \times 10^{-18} \text{ J} \simeq E_{\text{cycle}}$.
- Dans le cas $A_0 = 30$ nm, l'augmentation de l'amplitude d'excitation est de 14.82 pm, donc $E_d(30) = \pi \times 2.5 \times 15 \times 10^{-9} \times 14.82 \times 10^{-12} = 1.746 \times 10^{-18} \text{ J} \simeq E_{\text{cycle}}$.
- Dans le cas $A_0 = 15$ nm, l'augmentation de l'amplitude d'excitation est de 29.714 pm, donc $E_d(15) = \pi \times 2.5 \times 7.5 \times 10^{-9} \times 29.714 \times 10^{-12} = 1.750 \times 10^{-18} \text{ J} \simeq E_{\text{cycle}}$.

Dans les trois cas, la valeur de E_d est en excellent accord avec les prévisions.

La dernière observation que l'on peut faire concerne la largeur de l'augmentation de l'amplitude d'excitation (i.e. de la dissipation) notée L_E . Elle varie en fonction de A_0 et de la largeur du cycle d'hystérésis noté L_{cycle} selon : $L_E = A_0 - L_{\text{cycle}}$.

4.1.5.e Comparaison avec les courbes expérimentales

Les courbes expérimentales en dissipation d'énergie normalisée corroborent nos observations. En effet, il y a une augmentation de la dissipation équivalente pour toutes les courbes puisque elle est égale à l'aire du cycle d'hystérésis. La distance sur laquelle s'étend cette augmentation L_E est bien fonction de l'amplitude d'oscillation avec $L_E = A_0 - L_{\text{cycle}}$ comme l'ont montré nos simulations.

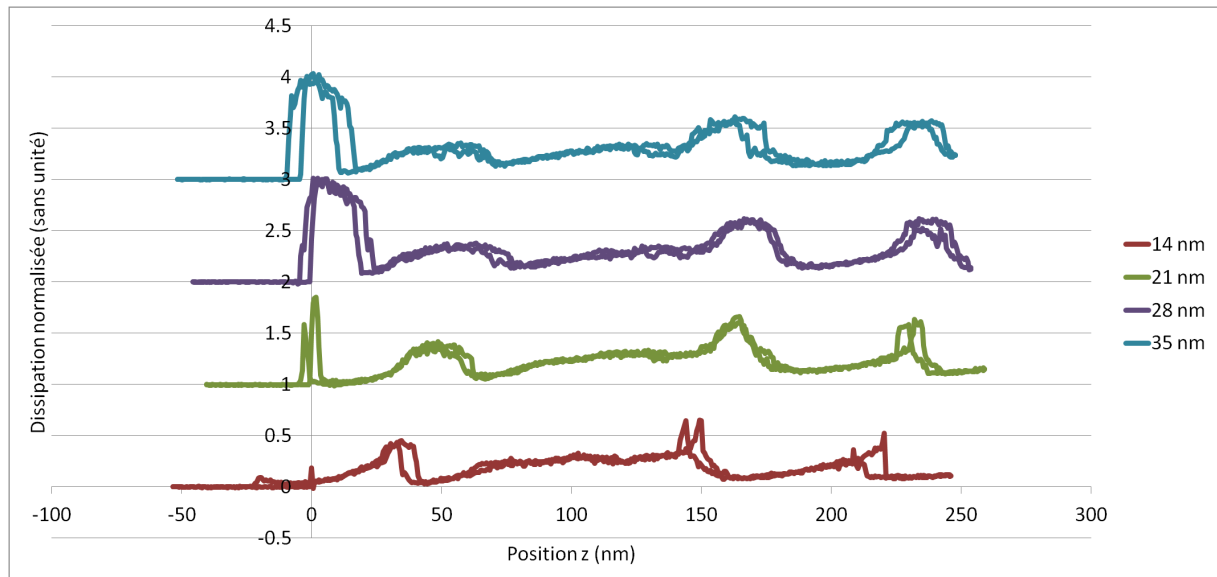


FIG. 4.19 Courbes expérimentales approche-retrait de la dissipation d'énergie du cantilever en fonction de la distance. Un offset différent est imposé aux courbes verte, mauve et bleue pour en améliorer la lisibilité

Ce travail est purement qualitatif car l'amplitude de la force est arbitraire. En affinant

encore la description de cette force d'interaction, nous pourrions donner des estimations plus précises de l'énergie dissipée lorsqu'un ménisque s'accroche puis se décroche d'un défaut.

4.1.6 Conclusion

De futurs résultats expérimentaux permettront d'affiner encore le modèle de la force utilisé ici. De cette façon, les mesures de la dissipation d'énergie permettront de mieux comprendre le comportement d'une goutte de liquide sur une surface composée de défauts. Le n-AFM est un outil très pratique ici, donnant des résultats assez rapidement et même lorsque la solution analytique semble inaccessible. De plus, il tient compte de toutes les interactions entre les boucles de contrôle de l'AFM et de l'impact de leurs temps de réponse sur les résultats. Tout cela n'apparaît pas dans les résultats analytiques.

4.2 Influence d'une nanocouche de liquide sur les variations d'amplitude en mode tapping

4.2.1 Introduction

Le microscope à force atomique en mode modulation d'amplitude (AM-AFM), également appelé mode tapping, est la méthode de microscopie dynamique de force la plus utilisée pour la caractérisation et les modifications, à l'échelle nanométrique, de surfaces dans des conditions ambiantes [191–193]. Dans ces conditions, les surfaces étudiées sont souvent couvertes d'une fine couche d'eau dont l'épaisseur varie de quelques angströms à quelques nanomètres. Pendant l'approche de la pointe vers l'échantillon, les forces de surface non linéaires contrôlent la dynamique du cantilever et ceci est accentué par la présence d'un film d'eau à la surface de l'échantillon. En effet, lorsque la pointe est suffisamment proche du liquide, un ménisque, ou pont de liquide, peut alors se former entre celle-ci et l'échantillon. Pour le cantilever, cela se traduit par l'apparition de forces capillaires augmentant l'adhésion de la pointe sur la surface. Ces forces capillaires sont souvent l'interaction dominante dans ce type de système. Cela complique l'interprétation des résultats obtenus en AM-AFM. De plus, lorsque la pointe s'éloigne de la surface, le

ménisque s'étire puis se rompt. La force capillaire redevient alors nulle. Si les distances de formation et de rupture du ménisque diffèrent, le comportement de la force d'interaction devient hystérétique compliquant d'avantage l'interprétation des résultats. Comprendre les perturbations engendrées par un film d'eau nanométrique est donc l'un des grands challenges des méthodes AFM.

4.2.2 Du FM-AFM vers le AM-AFM numérique

4.2.2.a Le mode tapping ou contact intermittent

Le mode Tapping est un mode dans lequel la pointe vient à « toucher » la surface d'un échantillon par intermittence. Dans le premier cas, on parle de « Tapping répulsif », dans le second cas, on parle de « Tapping attractif ». De la même façon que pour le FM-AFM, la pointe est solidaire d'un microlevier (cantilever) et c'est la vibration de ce dernier, excitée par un bimorphe piézoélectrique, avec une amplitude A et une période T_0 qui permet à la pointe de se rapprocher et de s'éloigner périodiquement de la surface. Au cours du balayage horizontal de la pointe, l'amplitude, détectée par la différence d'éclairement des photodiodes, est maintenue constante par l'intermédiaire d'une boucle de contre-réaction, le contrôleur de distance (DC). Un signal d'erreur est généré et les déplacements verticaux du scanner piezo-électrique nécessaires pour maintenir l'amplitude constante sont alors enregistrés. Ils servent à la reconstitution du relief de l'échantillon. La pointe peut également balayer la surface à hauteur constante. Dans ce cas, ce sont les variations d'amplitude et celles de la phase qui sont enregistrées et qui sont nécessaires à la reconstitution du relief et des propriétés de l'échantillon.

4.2.2.b Modification du n-AFM

Dans le cadre de cette étude, notre première tâche fut de convertir le FM-AFM numérique en AM-AFM numérique.

Pour cela, il a suffi simplement de court-circuiter la boucle à verrouillage de phase (PLL) ainsi que le contrôleur d'amplitude (AC) comme illustré figure 4.20. Le contrôleur de distance reçoit, en entrée, non plus la valeur du Δf mais celle de l'amplitude d'oscillation du cantilever. De nouveaux réglages des gains proportionnel et intégral du DC ont naturellement été nécessaires.

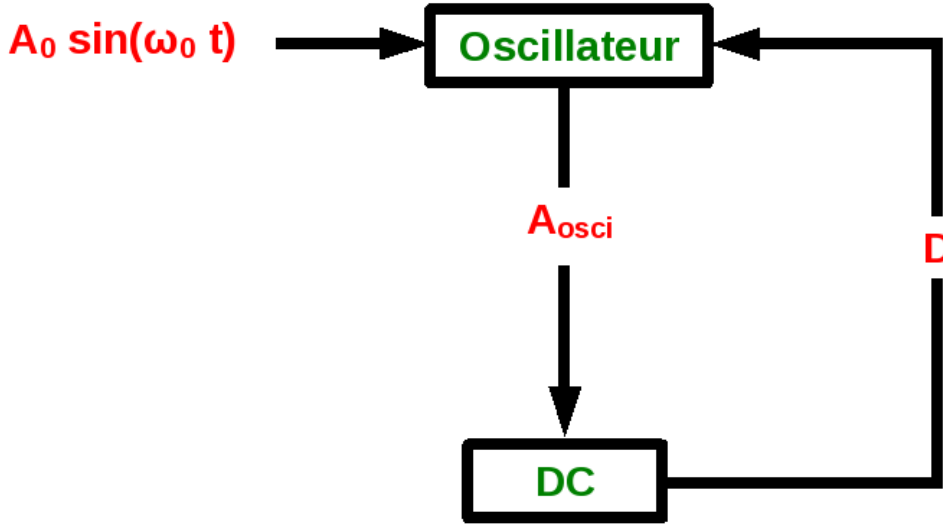


FIG. 4.20 Schéma d'un AM-AFM

Nous avons ensuite réalisé deux tests pour s'assurer du bon fonctionnement de l'AM-AFM numérique. Le premier test est le calcul de courbes d'approche-retrait de l'amplitude et de la phase en fonction de la distance (courbes APD). Pour ce test, le champ de forces est décrit par un potentiel de Lennard-Jones avec des paramètres standards, traduisant un système fictif. L'amplitude du signal d'excitation est réglée de telle sorte que l'amplitude d'oscillation avec une interaction nulle soit $A_0 = 25$ nm. La fréquence d'excitation est prise égale à la fréquence de résonance du cantilever avec $f_0 = 75$ kHz et les autres paramètres sont $k_c = 2.5$ N/m et $Q = 200$ ce qui correspond à un paramétrage classique du AM-AFM à l'air. Les résultats de cette simulation sont présentés figure 4.21. Lorsque la distance pointe-surface est grande, l'interaction est quasi nulle et l'amplitude d'oscillation A est effectivement égale à A_0 . Ensuite, A diminue sous l'effet de la force attractive à mesure que la pointe se rapproche de la surface fictive. Lorsque la pente de la courbe de force s'inverse (après le minimum), la force diminue (en valeur absolue) jusqu'à s'annuler. A augmente alors et atteint la valeur de A_0 quand la force est nulle. Ensuite, la force devient répulsive (positive). L'amplitude décroît alors rapidement et de façon quasi-linéaire. Sur la figure 4.21b), on observe que la phase ϕ est égale à -90° lorsque la force est nulle. Ce résultat est cohérent puisque le cantilever est excité à sa fréquence de résonance. Ensuite, ϕ varie comme la force.

Le second test a consisté en l'exacte reprise du système étudié à la section 2.3.3, à

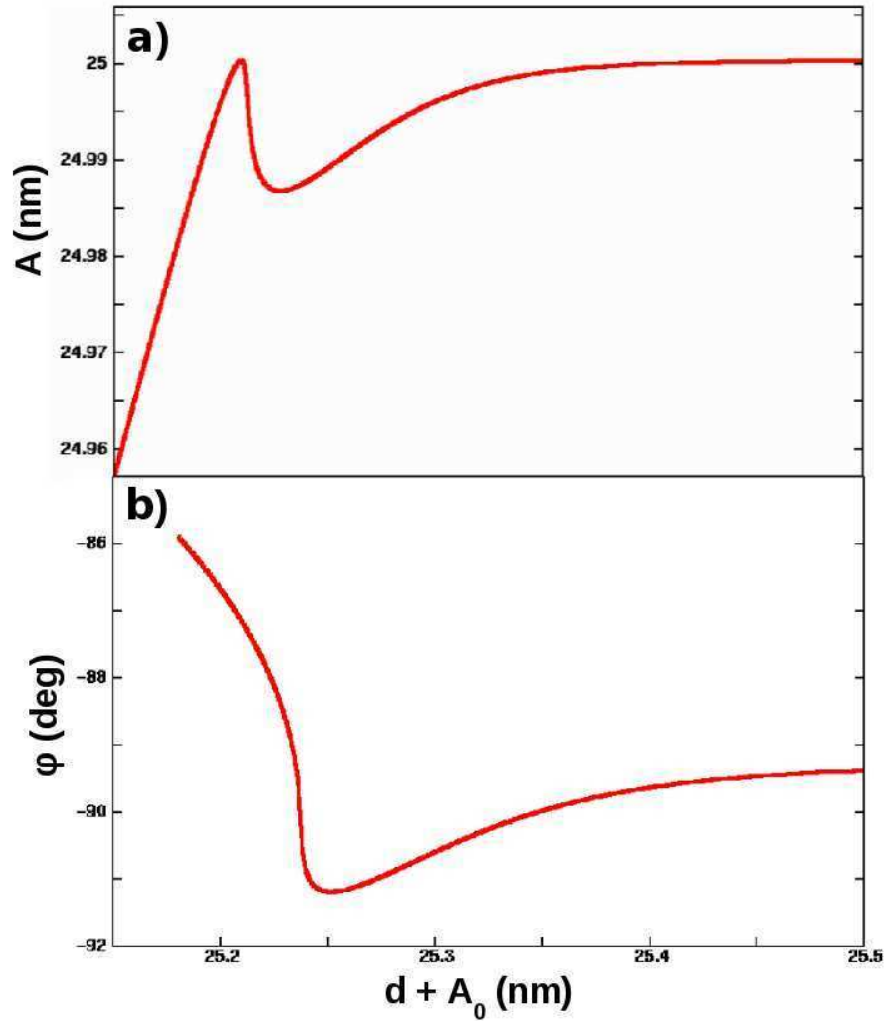


FIG. 4.21 Courbes APD pour une interaction décrite par un potentiel de Lennard-Jones avec en a) l'amplitude d'oscillation et en b) la phase de l'oscillation.

savoir une surface de graphite et une pointe composée d'atomes de carbone avec une structure type diamant. Le balayage $\Delta f(x)$ qui a donné la courbe 2.9d) a été réalisé une nouvelle fois avec le AM-AFM numérique. La figure 4.22 montre l'évolution de l'amplitude d'oscillation pendant le balayage de la surface de graphite par la pointe à hauteur constante. On constate que la résolution atomique est atteinte et que ce résultat correspond parfaitement à celui obtenu en mode FM-AFM. Les variations en amplitude sont de l'ordre du millièème de nanomètre. Même si le système est figé, ces résultats prouvent une nouvelle fois la grande stabilité et la grande sensibilité de l'outil numérique. Ces variations d'amplitude sont à l'inverse de celles du Δf quand la force est répulsive. En effet, lorsque la force d'interaction est répulsive, le Δf est positif puisqu'il varie proportionnellement à

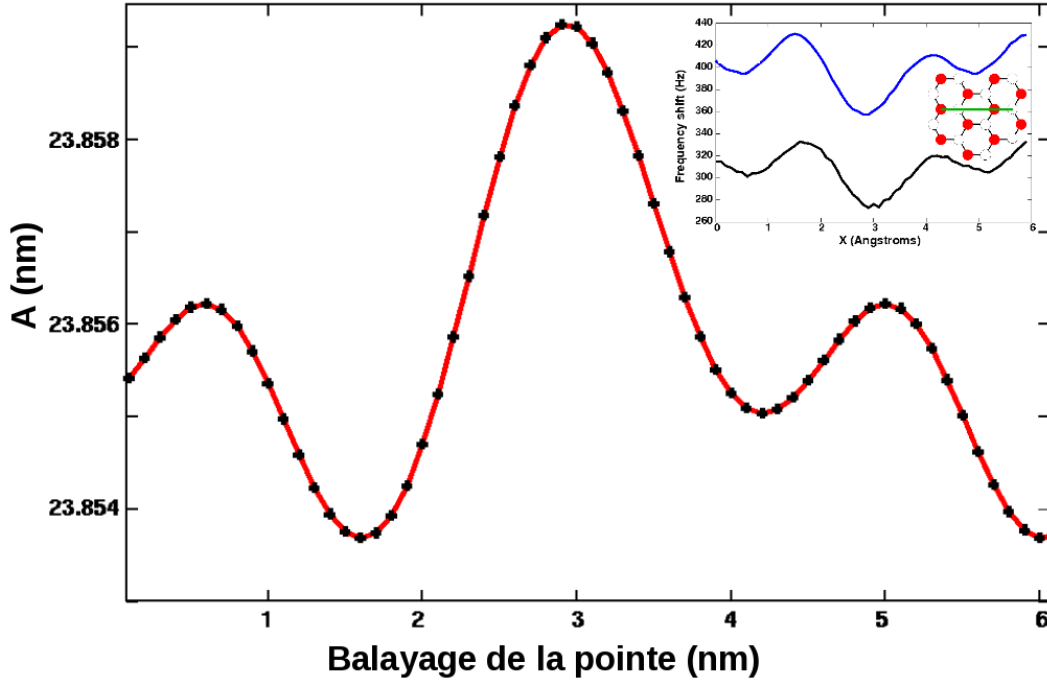


FIG. 4.22 Amplitude d'oscillation en fonction du balayage de la pointe au dessus d'une surface de graphite.

la moyenne de la force sur une période d'oscillation. Cela explique également que, comme illustré figure 4.23, les variations de la phase sont identiques à celles du Δf figure 2.9d).

Nous pouvons donc conclure ces tests en affirmant que le n-AFM en mode AM-AFM est opérationnel.

4.2.3 Modèle étudié

L'objectif ici est de valider le module AM du n-AFM, de la même façon que cela a été fait précédemment. En l'occurrence, nous nous attacherons à retrouver des comportements écrits théoriquement dans la littérature [194, 195] à travers le caractère dynamique propre au n-AFM.

Le modèle que nous nous sommes proposés d'étudier est schématisé figure 4.24 [195, 196]. Il s'agit d'une pointe modélisée par une sphère de rayon $R = 20$ nm et d'un substrat modélisé par une surface plane. Lorsque la pointe s'approche du substrat, une force d'interaction entre la pointe et le substrat apparaît. Elle est notée F_{ts} . La distance entre la sphère et le substrat est notée d . Le substrat et la pointe sont tous deux recouverts par un film d'eau d'épaisseur h .

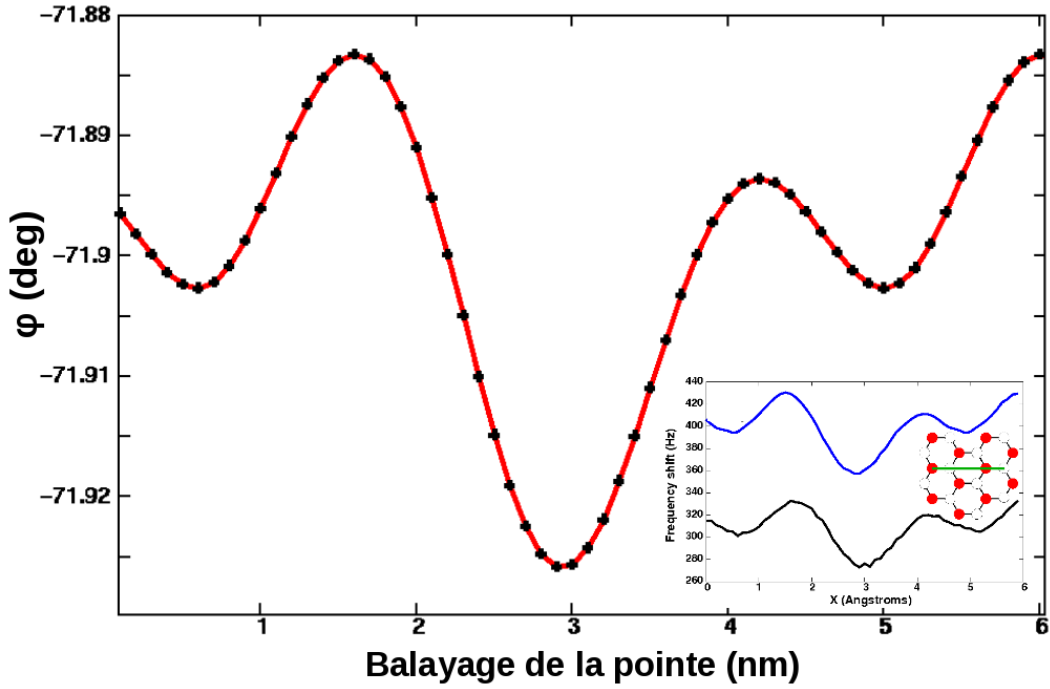


FIG. 4.23 Phase en fonction du balayage de la pointe au dessus d'une surface de graphite.

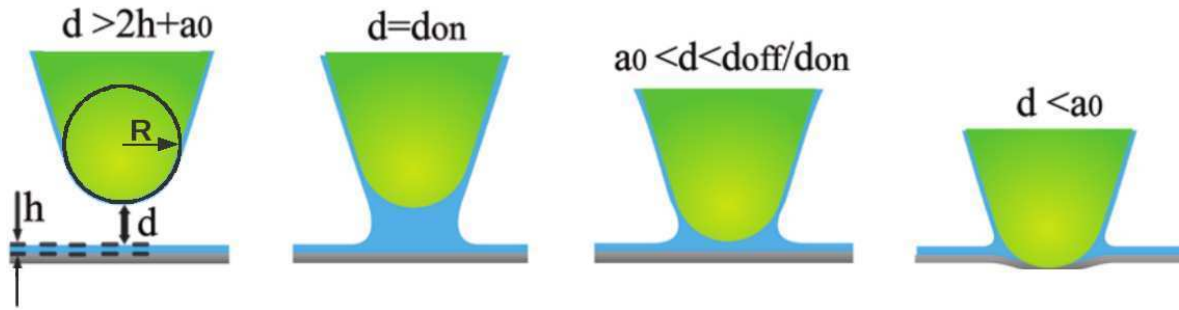


FIG. 4.24 Schéma illustrant l'approche d'une pointe et d'un substrat lorsqu'une couche de liquide d'épaisseur h recouvre les deux.

Cela nous conduit à la précision de l'expression des différentes forces qui composent F_{ts} .

La première contribution à F_{ts} est **la force de Van der Waals** longue portée et attractive notée F_{vdW} . Elle a été modélisée par l'interaction sphère-plan, présentée au chapitre 1, telle que

$$F_{vdW} = -\frac{HR}{6d^2}, \quad \text{pour } d > a_0. \quad (4.21)$$

La distance a_0 a été introduite pour éviter la divergence de F_{vdW} lorsque $d \rightarrow 0$. a_0

symbolise la distance de contact entre la pointe et le substrat ou, en d'autres termes, une distance intermoléculaire. Lorsque $d \leq a_0$, F_{vdW} est remplacée par la force d'adhésion constante notée F_{adh} . L'expression de F_{adh} est donnée par le modèle DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) de la mécanique de contact : $F_{adh} = -4\pi R\gamma_{SV}$ où γ_{SV} est l'énergie interfaciale solide-vapeur pour la pointe et le substrat. En ajustant a_0 en fonction de ces paramètres, l'expression de **la force d'adhésion** devient

$$F_{adh} = -\frac{HR}{6a_0^2}, \quad \text{pour } d \leq a_0. \quad (4.22)$$

Lorsque $d \leq a_0$, **une force répulsive**, notée F_{rep} , apparaît entre la pointe et le substrat. Cette force est bien décrite par la théorie DMT selon l'expression :

$$F_{rep} = \frac{4}{3}E^*\sqrt{R(a_0 - d)^2}, \quad \text{pour } d \leq a_0, \quad (4.23)$$

avec E^* le module de Young effectif du substrat.

Cette expression traduit également l'idée que lorsque la pointe s'approche suffisamment du substrat, celui-ci peut se déformer sous l'effet de F_{rep} . L'amplitude de la déformation dépend de E^* . Lorsque la pointe s'éloigne du substrat, il retrouve sa forme initiale.

Soit $d_{on} = 2h$ la distance où les couches de liquides adsorbées sur la pointe et le substrat se rejoignent. Il se forme alors un ménisque entre la pointe et le substrat. Ce ménisque exerce une force attractive additionnelle sur la pointe appelée **force capillaire** notée F_{cap} [196–199]. Cette force augmente à mesure que la pointe s'approche du substrat. Ce phénomène trouve sa source dans l'augmentation de la surface mouillée de la pointe et dans celle du volume du ménisque. L'expression de ce volume la plus répandue dans la littérature est : $V_{men} = 4\pi Rh^2 + \frac{4}{3}\pi h^3 + 2\pi r^2h$ avec r le rayon de l'aire de contact. En utilisant la théorie DMT, r peut être exprimé tel que : $r = \left(\frac{3\pi\gamma_{SV}R^2}{E^*}\right)^{\frac{1}{3}}$. Une fois créé, le ménisque perdure jusqu'à ce que la pointe s'éloigne suffisamment du substrat et qu'il se rompe. La distance de rupture du ménisque est notée d_{off} . Lorsque $d > d_{off}$, la force capillaire disparaît. Dans la littérature, l'expression de F_{cap} la plus commune, lorsque le ménisque est présent, est

$$F_{cap} = -\frac{4\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + \frac{d}{h}}, \quad \text{pour } d > a_0 \quad (4.24)$$

Si $d \leq a_0$, F_{cap} atteint son maximum (en valeur absolue) et devient constante. Son expression est alors approximée par

$$F_{cap} = -\frac{4\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + \frac{a_0}{h}}, \quad \text{pour } d \leq a_0 \quad (4.25)$$

avec γ_{H_2O} l'énergie de surface de l'eau. Pour connaître l'interaction totale pointe-substrat, il suffit de sommer toutes ces contributions $F_{ts} = F_{vdW} + F_{adh} + F_{cap} + F_{rep}$. Le tableau 4.1 résume l'action ou l'inaction de chaque composante de F_{ts} en fonction de la distance d .

	$d \geq d_{off}$	$d_{off} > d > d_{on}$ Sans ménisque	$d_{off} > d > d_{on}$ Avec ménisque	$d_{on} \geq d > a_0$	$a_0 \geq d$
F_{vdW}	OUI	OUI	OUI	OUI	NON
F_{adh}	NON	NON	NON	NON	OUI
F_{cap}	NON	NON	OUI	OUI	OUI
F_{rep}	NON	NON	NON	NON	OUI

TAB. 4.1 Récapitulatif des forces en action en fonction de la distance pointe-surface notée d .

Après avoir intégré ce nouveau champ de forces dans l'AM-AFM numérique, nous avons tracé les courbes de force d'interaction F_{ts} en fonction de d avec et sans eau, c'est à dire avec et sans F_{cap} . Nous pouvons observer, figure 4.25, que F_{cap} est la force dominante lorsque le ménisque est présent.

Une fois le système modélisé, nous avons étudié l'influence de divers paramètres en effectuant plusieurs simulations.

4.2.4 Influence de la vitesse d'approche sur les courbes APD

Dans un premier temps, nous nous sommes aperçus que nos résultats étaient influencés par la vitesse de déplacement du cantilever, notée V_z , lors de l'approche et du retrait de celui-ci. Nous avons alors simulé deux cycles approche-retrait avec une vitesse faible, $V_z = 20 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ et une vitesse d'approche élevée, $V_z = 300 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Le résultat est présenté figure 4.26. Cette figure illustre le fait qu'une valeur de V_z trop élevée peut modifier l'allure d'une courbe spectroscopique en amplitude. La courbe rouge montre que pour $V_z = 300 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, l'approche et le retrait sont décalés. En revanche, pour $V_z = 20 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, l'approche et le retrait sont confondus. Ceci est la résultante de la durée

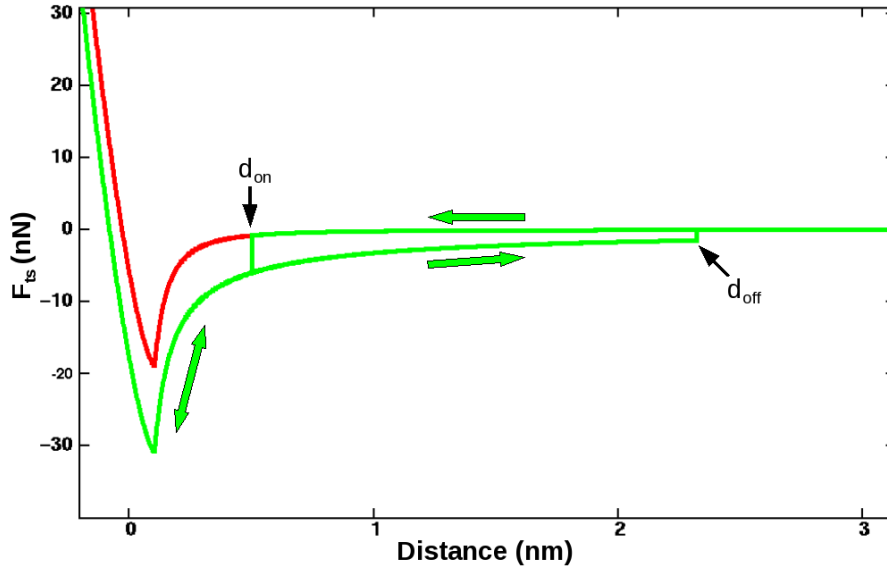


FIG. 4.25 F_{ts} en fonction de d avec, en rouge, le cas sans les films d'eau ($\forall d$, $F_{cap} = 0$) et en vert le cas avec les films d'eau. Les paramètres ont été définis pour une pointe de type silicium et un échantillon en silicium tels que : $H = 6.0 \times 10^{-20}$ J, $E^* = 65$ GPa, $\gamma_{SV} = 75$ mJ/m², $\gamma_{H_2O} = 72$ mJ/m², $a_0 = 0.165$ nm et $h = 0.2$ nm.

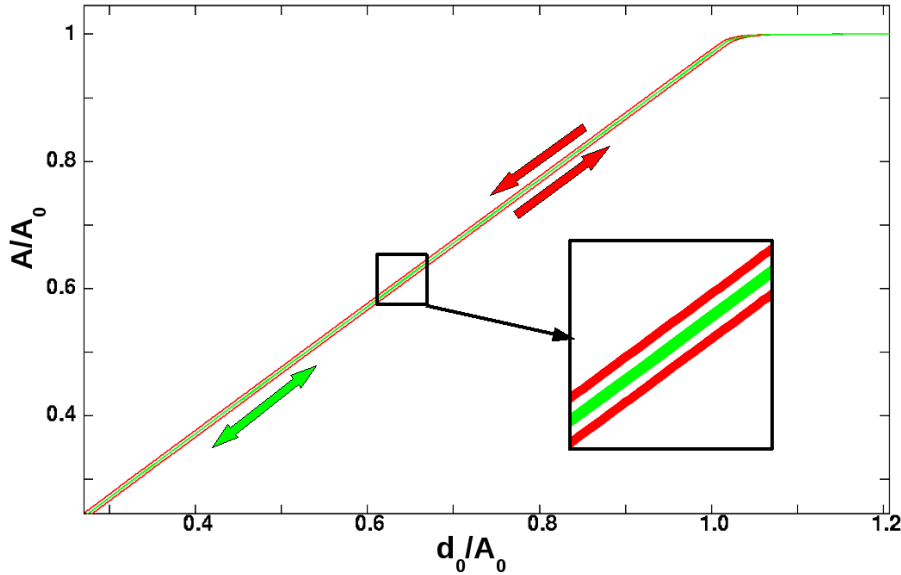


FIG. 4.26 Courbes d'approche-retrait en amplitude normalisée à A_0 . Les paramètres relatifs au cantilever et à la pointe sont : $f_0 = 280$ kHz, $A_0 = 15.0$ nm, $Q = 400$, $k_c = 27.5$ N/m, $R = 20$ nm. Les paramètres relatifs au système étudié ont été définis pour une pointe de type silicium et un échantillon en silicium tels que : $H = 6.0 \times 10^{-20}$ J, $E^* = 65$ GPa, $\gamma_{SV} = 75$ mJ/m², $\gamma_{H_2O} = 72$ mJ/m², $a_0 = 0.165$ nm et $h = 0.2$ nm. La courbe verte a été calculée pour une vitesse d'approche-retrait égale à $V_z = 20$ Å.s⁻¹ et la courbe rouge pour $V_z = 300$ Å.s⁻¹.

du régime transitoire qui est égale à $\tau = QT_0$. Après une perturbation, c'est le temps nécessaire à la stabilisation de l'amplitude d'oscillation A . Avec les paramètres de la figure 4.26, nous avons $\tau = 1,43$ ms. Or, pendant 1,43 ms, le cantilever s'approche de $\tau V_z = 0,03$ Å pour $V_z = 20$ Å. s⁻¹. Sur cette distance, la force varie très peu. En effet, prenons, sur la figure 4.25, le minimum de la courbe verte comme point de référence. En se déplaçant vers la droite de 0,03 Å, on mesure une différence de force de 0,8 nN. Dans cette région, la force est de l'ordre de -30 nN. Cette variation de 0,8 nN est assez faible. Le cantilever a donc le temps de se stabiliser. En revanche, pour $V_z = 300$ Å. s⁻¹, nous avons $\tau V_z = 0,43$ Å. Sur cette distance, la force ressentie par la pointe change de façon conséquente. En mesurant de la même façon que précédemment, on obtient une variation de la force de 10,8 nN. Cette variation est très importante et le cantilever n'a pas le temps de se stabiliser. Il en résulte que, pendant l'approche, A reste constamment supérieure à l'amplitude stabilisée, représentée par la courbe verte. À l'inverse, pendant le retrait, A reste toujours inférieure à l'amplitude stabilisée.

L'influence de V_z sur l'évolution de A pendant une courbe d'approche-retrait a donc été explicitée et nous conserverons $V_z = 20$ Å. s⁻¹ par la suite.

4.2.5 Influences d'un film de liquide sur les courbes APD

Dans un second temps, nous avons mesuré la différence entre des courbes APD sans et avec un film d'eau à la surface de la pointe et de l'échantillon. Nous avons effectué une série de calculs de courbes APD. Dans le cas sans film d'eau, nous avons utilisé la force illustrée par la courbe rouge de la figure 4.25. Dans le cas avec film d'eau, la force était décrite par la courbe verte de la figure 4.25. Les résultats sont présentés figure 4.27

On observe, en a), que la pente de la courbe d'amplitude normalisée est identique pour les quatre cas. Les courbes avec liquide sont décalées par rapport à la courbe sans liquide (rouge) d'une distance environ égale à $(d_{on} - 0.2)$ nm. La phase, en b), réagit de façon plus visible à la présence de liquide. Quelle que soit la valeur de A_0 , nous pouvons remarquer que le point de séparation entre les courbes APD de chaque couleur se situe aux alentours de $d_0 = d_{on}$. Dans les trois cas avec liquide, la distance minimale pointe-surface se stabilise, pendant l'approche, autour de la distance d_{on} . Sur les quatre courbes, la phase reste inférieure à -90 degrés ce qui signifie que le régime d'interaction est un régime attractif dominant.

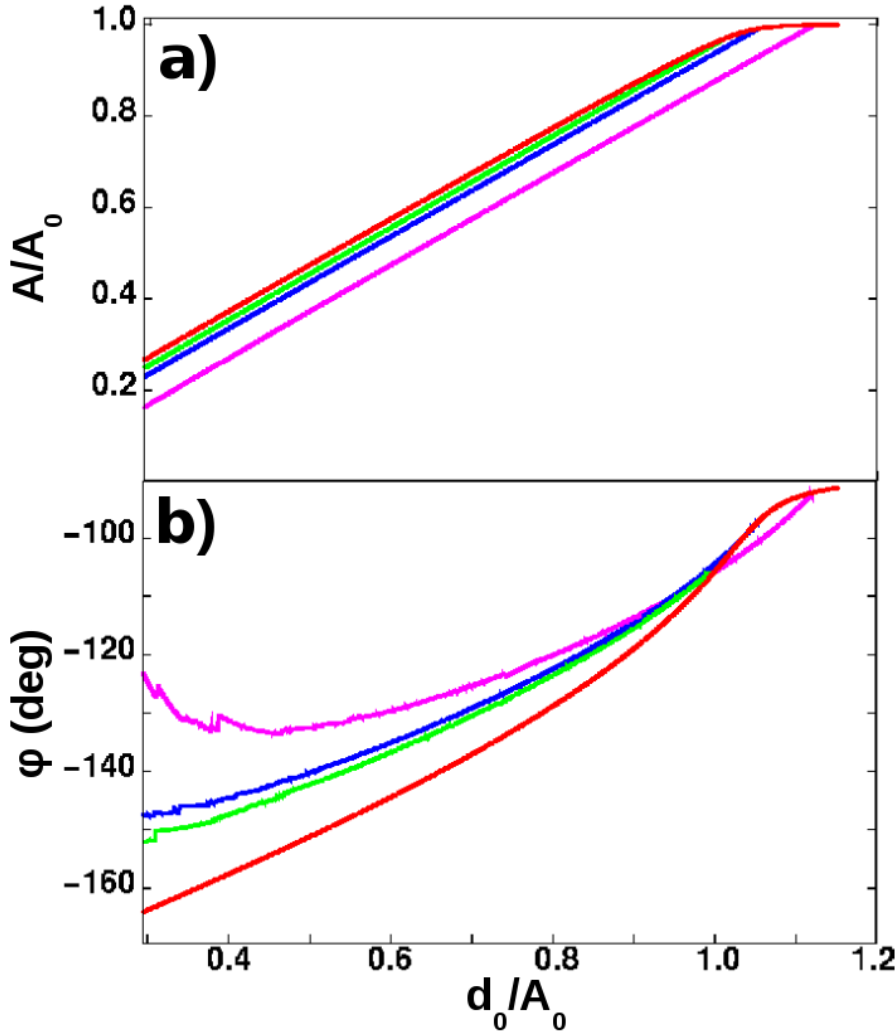


FIG. 4.27 Courbes APD normalisées. Les paramètres relatifs au cantilever et à la pointe sont : $f_0 = 280$ kHz, $A_0 = 15.0$ nm, $Q = 400$, $k_c = 27.5$ N/m, $R = 20$ nm. Les paramètres relatifs au système étudié ont été définis pour une pointe de type silicium et un échantillon en silicium tels que : $H = 6.0 \times 10^{-20}$ J, $E^* = 65$ GPa, $\gamma_{SV} = 75$ mJ/m², $\gamma_{H_2O} = 72$ mJ/m² et $a_0 = 0.165$ nm. Les courbes rouges représentent le cas $h = 0$ nm (sans film d'eau), les courbes vertes représentent le cas $h = 0.2$ nm, les courbes bleues le cas $h = 0.4$ nm et en magenta le cas $h = 0.6$ nm. a) Courbes spectroscopiques en amplitude. b) Courbes spectroscopiques en phase.

4.2.6 Détermination de l'amplitude critique A_c

Nous avons pour objectif, dans cette section, de montrer que le n-AFM peut être utile pour identifier ou quantifier des phénomènes non-linéaires. Il est désormais établi qu'un cantilever oscillant dans un champ de forces attractif en mode tapping devient bistable en termes d'amplitude et de phase. Cela se produit lorsque l'amplitude d'excitation dépasse

une valeur critique notée A_c [196]. Il est nécessaire d'en rappeler brièvement l'origine analytique [200]. Nous poursuivrons en montrant que le n-AFM peut servir à mesurer A_c . Nous terminerons par l'observation de l'influence de films d'eau à la surface du substrat et de la pointe sur la valeur de A_c .

4.2.6.a Le principe de moindre action

La formule la plus générale de la loi du mouvement des systèmes mécaniques est fournie par le principe dit « de moindre action » (ou principe de Hamilton). Selon cette méthode, tout système mécanique est caractérisé par une fonction définie par $L(x, \dot{x}, t)$, souvent notée L , et appelée lagrangien du système. Dans notre cas, le système étudié est le cantilever oscillant dans un champ de force. Le lagrangien d'un tel système s'écrit : $L = T - U + W$ où T est l'énergie cinétique du système, U l'énergie potentielle et W l'énergie dissipée. En explicitant ces termes et en rappelant que :

$$x(t) = A \cos \omega t + \phi, \quad (4.26)$$

il vient alors :

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2(t) - \left[\frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2(t) - x(t) A_0 \cos(\omega t) - \frac{HR}{6(d_{eq} - x(t))} \right] - \frac{m\omega_0}{Q} x(t) \dot{x}(t), \quad (4.27)$$

où d_{eq} est la distance entre la pointe et l'échantillon lorsque le cantilever est au repos à sa position d'équilibre et A_0 l'amplitude d'excitation. Supposons maintenant que le système occupe des positions déterminées et caractérisées aux instants $t = t_1$ et $t = t_2$. Entre ces positions, le système se meut de telle façon que l'intégrale :

$$S[x(t)] = \int_{t_1}^{t_2} L(x, \dot{x}, t) dt, \quad (4.28)$$

appelée « l'action », ait la plus petite valeur possible.

4.2.6.b Le principe variationnel

Entre ces deux points, les paramètres par rapport auxquels l'action S est rendue extrémale sont l'amplitude d'oscillation A et la phase ϕ . Le principe variationnel nous

donne donc $\partial S = 0$. Nous obtenons alors un système d'équations aux dérivées partielles :

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial A} = 0, \\ \frac{\partial S}{\partial \phi} = 0. \end{cases} \quad (4.29)$$

Après plusieurs calculs, nous obtenons le système d'équations non-linéaires couplées suivant :

$$\begin{cases} \cos(\phi) = Qa(1 - u^2) - \frac{aQk_a}{3(g^2 - a^2)^{\frac{2}{3}}}, \\ \sin(\phi) = -ua, \end{cases} \quad (4.30)$$

avec la coordonnée réduite $g = \frac{d_{eq}}{A_0}$, un paramètre sans dimension $k_a = \frac{HR}{k_c A_0^3}$, l'amplitude réduite $a = \frac{A}{A_0}$ et enfin $u = \frac{\omega}{\omega_0}$.

4.2.6.c Bifurcation et cycle d'hystérésis

Les solutions de l'équation 4.29 sont :

$$g_{A\pm} = \sqrt{a^2 + \left[\frac{Qk_a}{3 \left(Q(1 - u^2) \mp \sqrt{\frac{1}{a^2} - u^2} \right)} \right]^{\frac{2}{3}}}, \quad (4.31)$$

$$\phi_{A\pm} = \arctan \left(\frac{u}{Q(u^2 - 1) + \frac{Qk_a}{3(g_{A\pm}^2 - a^2)^{\frac{2}{3}}}} \right). \quad (4.32)$$

Ces solutions montrent que, pour une distance g donnée, l'amplitude d'oscillation A et la phase ϕ dépendent de l'amplitude d'excitation A_0 de façon non linéaire [201, 202]. Les équations 4.30 et 4.31 donnent deux branches physiques pour l'amplitude et la phase. Cela signifie que l'amplitude et la phase vont bifurquer d'une branche à l'autre en fonction de l'amplitude d'excitation A_0 . La valeur de A_0 à partir de laquelle a lieu la bifurcation est appelée amplitude critique et notée A_c . L'existence de ces deux branches physiques a comme conséquence l'apparition d'un cycle d'hystérésis dans les courbes APD comme nous allons le voir ci-après.

4.2.6.d Détermination numérique de A_c sans F_{cap}

Expérimentalement, A_c est mesurée en augmentant la valeur de A_0 par paliers équidistant (ΔA_0) partant d'une petite valeur de A_0 . À chaque palier, des courbes APD sont enregistrées. L'opération est répétée jusqu'à l'apparition de cycles d'hystérésis dans les courbes APD. A_c se situe donc entre la valeur maximale de A_0 pour laquelle aucun cycle d'hystérésis n'est enregistré et la valeur minimale de A_0 pour laquelle les courbes APD présentent des cycles d'hystérésis.

Nous avons procédé avec le n-AFM exactement de la même façon. Nous avons débuté par le cas sans film d'eau, c'est à dire avec $F_{cap} = 0$. La figure 4.28 montre deux courbes spectroscopiques en amplitude avec $A_0 < A_c$ pour la courbe rouge et $A_0 > A_c$ pour la courbe verte.

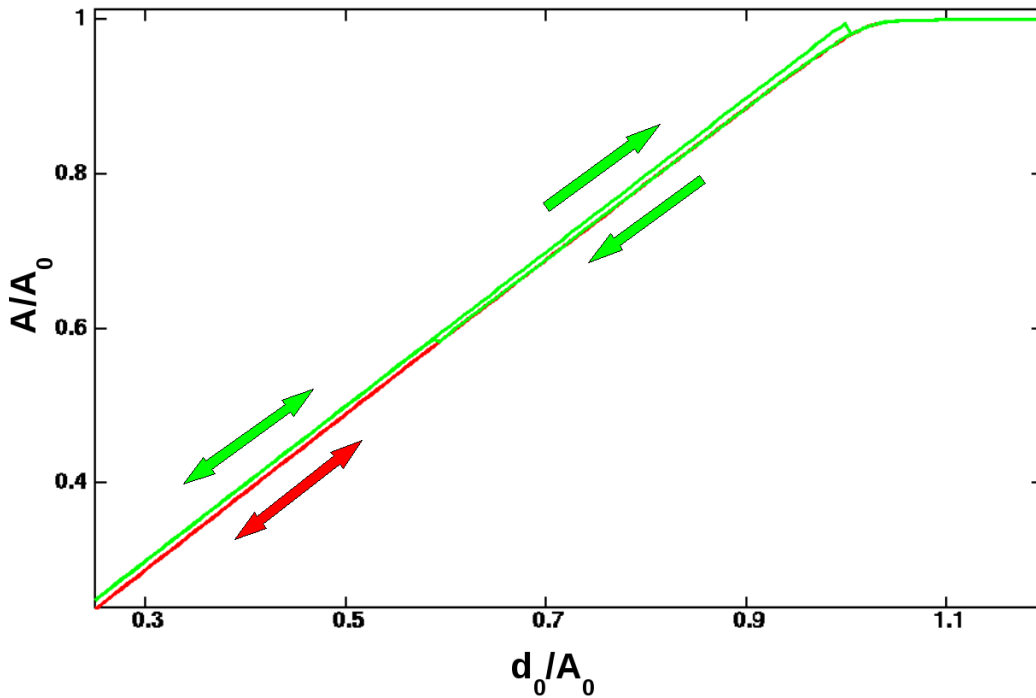


FIG. 4.28 Courbes spectroscopiques en amplitude sans film d'eau. Les paramètres utilisés sont les mêmes que pour la figure 4.26. La courbe rouge représente le cas $A_0 < A_c$ avec $A_0 = 14,2$ nm et la courbe verte le cas $A_0 > A_c$ avec $A_0 = 14,4$ nm.

Nous observons l'apparition d'un saut mineur vers de plus grandes amplitudes dans la courbe verte. La position de ce saut diffère entre l'approche et le retrait ce qui génère un cycle d'hystérésis. La courbe rouge a été calculée avec $A_0 = 14,2$ nm et la courbe verte avec $A_0 = 14,4$ nm. Nous pouvons donc en déduire que $A_c = 14,3 \pm 0,1$ nm.

Regardons maintenant les courbes spectroscopiques de phase correspondantes sur la figure 4.29. Un cycle d'hystérésis apparaît également sur la courbe verte lorsque $A_0 > A_c$.

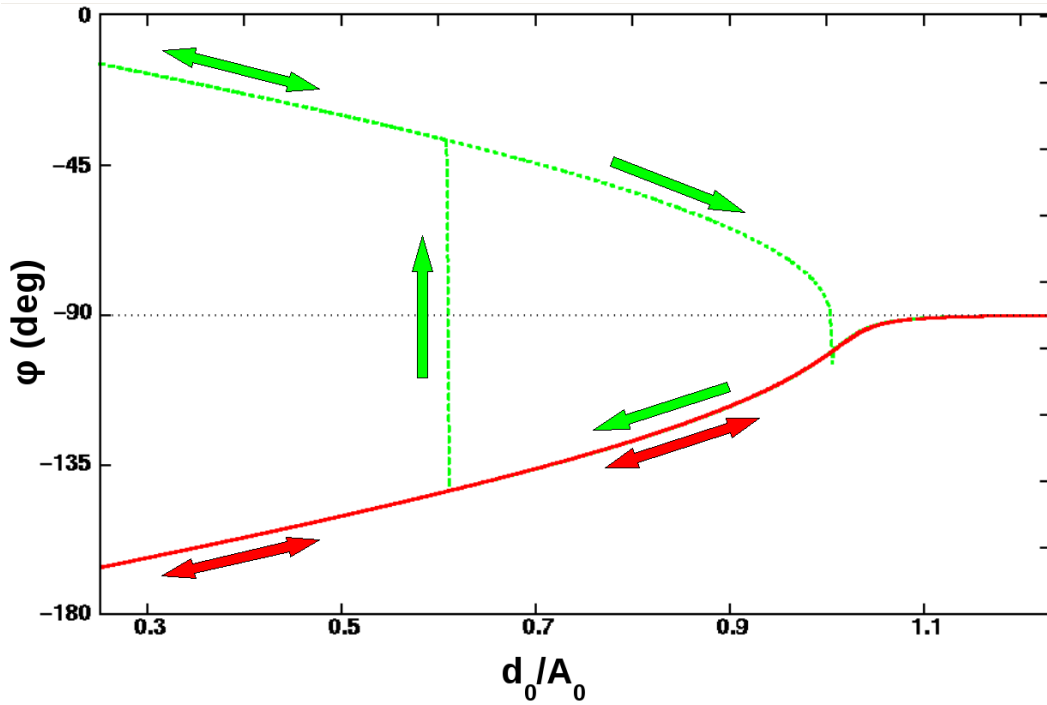


FIG. 4.29 Courbes spectroscopiques de phase sans film d'eau. Les paramètres utilisés sont les mêmes que pour la figure 4.26. La courbe rouge représente le cas $A_0 < A_c$ avec $A_0 = 14,2 \text{ nm}$ et la courbe verte le cas $A_0 > A_c$ avec $A_0 = 14,4 \text{ nm}$.

Détaillons ces deux courbes. Les courbes rouge et verte pour la phase (l'amplitude) restent sur la branche ϕ_{A+} (g_{A+}) jusqu'à $\frac{d_0}{A_0} = 0.6$. Dans le cas des courbes rouges, l'oscillateur reste sur cette branche pendant toute la durée de l'approche-retrait. Dans le cas des courbes vertes, une instabilité dynamique oblige l'oscillateur, qui ne peut plus suivre cette branche de solutions, à bifurquer vers sa branche inférieure (supérieure) ϕ_{A-} (g_{A-}). Lors du retrait, l'oscillateur suit cette branche jusqu'à atteindre la valeur en amplitude de la résonance non linéaire qui, normée à A_0 , est de l'ordre de 1 [202]. Une nouvelle instabilité le fait bifurquer vers la branche ϕ_{A+} (g_{A+}). La différence entre le point de bifurcation pendant l'approche et celui durant le retrait explique l'origine du cycle d'hystérésis dans chacune des figures.

4.2.6.e Influence de F_{cap} sur la valeurs de A_c

De façon à étudier l'influence d'une nanocouche d'eau recouvrant le substrat et la pointe sur la valeur de A_c , nous avons réintégré F_{cap} dans le n-AFM selon les conditions exposées dans le tableau 4.1. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux indiqués figure 4.26, avec en particulier $h = 0,2$ nm. Nous avons alors cherché la valeur de A_c de la même manière que précédemment. Nous avons obtenu $A_c = 32,8 \pm 0,05$ nm. Cette valeur est très supérieure à celle correspondant au cas sans liquide. Ceci s'explique simplement par le fait que l'apparition de F_{cap} engendre une augmentation la constante k_a . Il faut donc une valeur plus importante de A_0 pour retrouver la valeur de k_a permettant la bifurcation.

En comparant avec les résultats expérimentaux, cette valeur de A_c correspond à une humidité relative de 30 %. Si maintenant nous doublons l'épaisseur du film d'eau telle que $h = 0,4$ nm, nous obtenons une amplitude critique de $A_c = 40,0 \pm 0,5$ nm ce qui correspond expérimentalement à une humidité relative d'environ 80 %. Il est donc naturel de constater que h augmente avec l'humidité relative.

4.2.7 Conclusion

Nous avons montré que le n-AFM en mode tapping est opérationnel. Il permet une étude systématique de l'influence de plusieurs paramètres comme la vitesse d'approche, les forces capillaires, l'amplitude critique. Il rend possible le dégagement de tendances générales aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

Il serait intéressant de prolonger l'étude en faisant varier le rayon de la pointe R , en affinant la description des forces capillaires ou en observant si la vitesse d'approche influe sur la valeur de A_c . L'étude de la dissipation d'énergie en mode tapping [203–205] liée au caractère hystérétique de la force capillaire est serait également une suite intéressante à cette étude.

Conclusion et perspectives

Le premier objectif de ce travail de thèse était de développer un outil numérique simulant le comportement d'un microscope à force atomique. Ce programme doit permettre l'étude de modèles physiques variés et, pour cela, être aussi flexible que possible approchant ainsi la polyvalence de l'AFM. Le second objectif était l'étude numérique de systèmes physiques prometteurs tels qu'une surface de graphène ou de carbure de silicium.

Le chapitre 1 nous a permis d'introduire les notions indispensables à ce travail. Les différents modes d'utilisation de l'AFM ont ainsi été explicités. Nous avons porté une attention particulière au mode modulation de fréquence que nous avons majoritairement utilisé par la suite. Ce mode est, au niveau de la machine AFM, le plus compliqué à appréhender. La présence d'une boucle à verrouillage de phase et d'un contrôleur d'amplitude en plus du contrôleur de distance complexifie considérablement le fonctionnement du microscope.

Nous avons poursuivi ce chapitre par la théorie des différentes interactions existant à l'échelle nanométrique. Nous avons rappelé l'origine et la portée des forces agissant entre une pointe AFM et l'échantillon à étudier. La description des champs de force est, en simulation, le point le plus délicat car elle détermine toute la crédibilité et l'exactitude des résultats obtenus. C'est pourquoi cette section est particulièrement détaillée.

Pour clore ce premier chapitre, nous avons présenté l'architecture du n-AFM tel qu'il avait été conçu initialement par L. Nony. La modélisation de la PLL et des deux contrôleurs a été détaillée et illustrée par des schémas explicatifs. La simulation de la dynamique du cantilever est également décrite.

Le chapitre 2 expose, dans une première partie, les développements numériques effectués sur le n-AFM. Le choix des potentiels empiriques pour la description du champ de force, par rapport à un champ de force précalculé par DFT, a été motivé par le désir de pouvoir calculer l'interaction à la volée, c'est à dire pendant l'exécution même du programme. Cela nous a également permis de faire évoluer le système étudié pendant l'exécution du programme. Ainsi, via le couplage du n-AFM avec un programme de dynamique moléculaire appelé DL_Poly4, nous avons pu observer des surfaces vibrantes sous l'effet de la température ou se déformant sous l'effet de l'interaction avec la pointe. Pour que le temps de calcul pour une simulation reste à échelle « humaine » (de quelques

minutes à quelques jours au maximum), nous avons ensuite consacré une partie de notre temps à la parallélisation du n-AFM, de DL_Poly4 et à l'optimisation du couplage entre les deux. D'autres options ont été implémentées telles que la possibilité de travailler à hauteur constante ou à Δf constant, de travailler avec un paramétrage type cantilever ou diapason. Il est également possible de réaliser soit une courbe spectroscopique, soit une image à 2, voire à 3 dimensions (Δf en fonction de x , y et z).

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à différents tests sur le n-AFM. Nous avons ainsi vérifié la réponse impulsionnelle des contrôleurs, nous permettant par la même occasion de régler les gains de ces boucles. Nous avons ensuite retrouvé les comportements, en FM-AFM, prédits analytiquement par F. Giessibl concernant le décalage de la fréquence de résonance en fonction de l'amplitude d'oscillation et de la distance minimale pointe-échantillon.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de systèmes carbonés. Nous avons commencé avec un système présentant de faibles corrugations, tel qu'une surface de graphite. Cette première étude nous a permis de montrer la sensibilité du n-AFM dans plusieurs modes de fonctionnement. Ensuite, nous avons considéré un système ayant une corrugation plus importante, à savoir une surface de graphène déposée sur un substrat de carbure de silicium (SiC), et un nano-ruban de graphène sur SiC. Ces études nous ont permis de tester progressivement la stabilité du n-AFM et de ses contrôleurs. Ensuite, nous avons étudié des systèmes composés de molécules adsorbées sur des surfaces. Le couplage n-AFM/MD n'est, à l'heure actuelle, effectif uniquement pour des systèmes composés de deux blocs : la pointe et la surface. Pour introduire un troisième bloc, que serait la molécule, le couplage n-AFM/MD nécessiterait quelques développements supplémentaires. Cela permettra l'étude du comportement de molécules dans un environnement pointe AFM-surface et ouvrirait également les portes à la simulation de la manipulation atomique ou moléculaire numérique.

Le chapitre 3 a été consacré à l'étude du carbure de silicium (SiC). Le SiC est un matériau aux propriétés intéressantes pour des applications à haute fréquence, à haute température et à haute puissance. Il a fait l'objet d'un projet ANR (Agence nationale de la recherche) nommé MolSiC. Le projet avait notamment pour but l'élaboration d'un protocole de préparation de surface permettant l'obtention de la reconstruction $6H$ -SiC(3×3).

L'étude de cette reconstruction a été suivie par RHEED, STM et FM-AFM. Les images STM ont montré l'existence de quatre contrastes différents sur ces surfaces. De nombreuses simulations en dynamique moléculaire nous ont permis de proposer des hypothèses quant à la nature et l'origine de ces contrastes comme, par exemple, la réorganisation locale de la reconstruction après l'ajout d'un atome de silicium à sa surface. Par la suite, les images FM-AFM ont mis en lumière des inversions de contraste dépendant de la distance pointe-surface uniquement sur certains sites. Ces sites ont été identifiés comme étant ceux possédant une liaison pendante. Les courbes spectroscopiques en Δf au niveau de ces sites ont révélé un comportement atypique du Δf . En effet, une forte diminution de la pente de la courbe spectroscopique en Δf apparaît localement. Nous avons alors investigué plusieurs pistes pour expliquer ce phénomène. À l'aide de calculs d'interaction de type liaisons fortes, nous avons éliminé l'hypothèse d'un atome d'hydrogène au bout de la pointe. Nous avons ensuite éliminé, avec des calculs de MD suivis de simulations avec le n-AFM, l'hypothèse qu'un cycle d'hystérésis serait responsable de ce phénomène. Enfin, des calculs DFT sont en cours pour déterminer si ce phénomène provient d'interactions ou de réorganisations électroniques de la pointe ou de la surface.

Pour traiter ce type de problèmes (interaction entre liaisons pendantes) ou encore pour traiter les interactions répulsives au niveau électronique, nous avons émis l'hypothèse d'un futur couplage entre le n-AFM et un programme de calcul DFT. Évidemment, la difficulté majeure de ce couplage sera le temps de calcul qui deviendra important.

Le chapitre 4 nous a permis de mettre en lumière la polyvalence du n-AFM en étudiant d'autres types de systèmes. Dans une première partie, nous avons modélisé la force d'interaction engendrée par un ménisque s'accrochant et se décrochant d'un défaut de la pointe. Ce phénomène peut être considéré comme une perturbation locale du champ de force. Les simulations ont montré que le comportement du Δf dépend du temps de résidence de la pointe dans la perturbation ainsi que de sa position relative par rapport à cette dernière. Ces calculs ont également montré que le n-AFM fournit des valeurs exactes de la dissipation d'énergie engendrée par ces systèmes.

Dans une seconde partie, nous avons étudié l'influence de nanofilms d'eau à la surface de la pointe et du substrat sur le comportement d'un AFM en mode tapping. Pour cela, nous avons implémenté une option qui permet de travailler en mode modulation d'ampli-

tude. Après quelques tests prouvant le bon fonctionnement du n-AFM en mode tapping, nous avons montré que la vitesse d'approche influe sur les résultats en AM-AFM ainsi que l'influence des nanofilms d'eau sur les courbes spectroscopiques en amplitude et en phase. Enfin, nous avons vu que la présence de ces nanofilms d'eau augmente significativement la valeur de l'amplitude critique, à partir de laquelle le cantilever devient bistable en amplitude et en phase.

Une nouvelle extension sera prochainement implémentée dans le n-AFM permettant de simuler un microscope à sonde de Kelvin (KPFM) [75, 206, 207], décrit brièvement dans l'annexe C, dans le but d'étudier les propriétés électroniques des échantillons à travers la différence de potentiel de contact ainsi que des systèmes chargés.

Le n-AFM sera particulièrement utile pour aborder l'étude de la dissipation d'énergie en FM-AFM [21, 42, 69, 127, 179–181, 203, 208]. En effet, la dynamique du cantilever, incluse dans le n-AFM, couplée à la dynamique moléculaire permettront d'étudier les origines des boucles d'hystérésis dans la force d'interaction pointe-surface lors d'un cycle d'oscillation. Ces boucles sont dues à la déformation de la pointe et de l'échantillon ainsi que des transferts d'atomes entre les deux. La simulation et la compréhension de ces phénomènes seront possibles avec le n-AFM.

Une autre problématique reliée à la dissipation d'énergie est la manipulation atomique en FM-AFM. À l'instar du STM virtuel [209], le n-AFM permettra d'identifier les processus impliqués dans la manipulation atomique [210] ou moléculaire [211]. Une étude systématique de l'évolution de l'échantillon étudié en fonction de la dynamique et de la structure de la pointe pourra être menée afin de déterminer des protocoles de manipulation.

Enfin, ces futurs travaux pourront être facilités par un couplage entre le n-AFM et le STM virtuel. En effet, la combinaison FM-AFM et STM est de plus en plus usitée expérimentalement [7, 30, 84, 129, 212–215]. Elle permet d'enregistrer à la fois le courant tunnel, la force d'interaction et la dissipation d'énergie. Cet enregistrement simultané limite les libertés d'interprétation. Cela est particulièrement puissant lorsque le contraste de l'une des deux méthodes est compris via des simulations. Il peut alors être utilisé comme référence pour l'autre méthode.

Néanmoins, l'apport des expérimentations numériques s'avèrera fondamental pour ob-

tenir une compréhension globale, non seulement des images obtenues, mais également du processus de mesure expérimentale.

Bibliographie

- [1] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Physical Review Letters **56**, 930 (1986)
- [2] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, Journal of Applied Physics **61**, 4723 (1987)
- [3] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. B. Elings, Surface Science **290**, L688 (1993)
- [4] T. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, Journal of Applied Physics **69**, 668 (1991)
- [5] F. Giessibl, Reviews of Modern Physics **75**, 949 (2003)
- [6] C. Barth, A. S. Foster, C. R. Henry, and A. L. Shluger, Advanced Materials **23**, 477 (2011)
- [7] L. Gross, Nature Chemistry **3**, 273 (2011)
- [8] J. Lauritsen and M. Reichling, Journal of Physics : Condensed Matter **22**, 263001 (2010)
- [9] F. J. Giessibl, Science **267**, 68 (1995)
- [10] G. Hamm, C. Barth, C. Becker, K. Wandelt, and C. R. Henry, Physical Review Letters **97**, 126106 (2006)
- [11] M. Heyde, M. Kulawik, H.-P. Rust, and H.-J. Freund, Physical Review B **73**, 125320 (2006)
- [12] J. Schütte, P. Rahe, L. Tröger, S. Rode, R. Bechstein, M. Reichling, and A. Kühnle, Langmuir **26**, 8295 (2010)
- [13] J. Lauritsen, A. Foster, G. Olesen, M. Christensen, A. Kühnle, S. Helveg, J. Rostrup-Nielsen, B. Clausen, M. Reichling, and F. Besenbacher, Nanotechnology **17**, 3436 (2006)

- [14] P. Rahe, R. Bechstein, J. Schütte, F. Ostendorf, and A. Kühnle, *Physical Review B* **77**, 195410 (2008)
- [15] A. Yurtsever, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita, *Nanotechnology* **21**, 165702 (2010)
- [16] R. Hoffmann, M. Lantz, H. Hug, P. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt, *Physical Review B* **67**, 085402 (2003)
- [17] W. Allers, A. Schwarz, U. Schwarz, and R. Wiesendanger, *Applied Surface Science* **140**, 247 (1999)
- [18] H. Hölscher, *Physical Review B* **62**, 6967 (2000)
- [19] H. Hölscher, *Physical Review B* **61**, 12678 (2000)
- [20] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart, and C. F. Quate, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 12539 (2003)
- [21] S. Hembacher, F. Giessibl, J. Mannhart, and C. Quate, *Physical Review Letters* **94**, 056101 (2005)
- [22] B. J. Albers, T. C. Schwendemann, M. Z. Baykara, N. Pilet, M. Liebmann, E. I. Altman, and U. D. Schwarz, *Nature Nanotechnology* **4**, 307 (2009)
- [23] S. Kawai and H. Kawakatsu, *Physical Review B* **79**, 115440 (2009)
- [24] M. Ondráček, P. Pou, V. Rozsival, C. González, P. Jelínek, and R. Pérez, *Physical Review Letters* **106** (2011)
- [25] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart, *Science* **289**, 422 (2000)
- [26] F. Giessibl, *Materials Today* **8**, 32 (2005)
- [27] F. J. Giessibl, M. Herz, and J. Mannhart, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99**, 12006 (2002)
- [28] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita, and O. Custance, *Nature* **446**, 64 (2007)
- [29] K. Morita, Y. Sugimoto, Y. Sasagawa, M. Abe, and S. Morita, *Nanotechnology* **21**, 305704 (2010)
- [30] Y. Sugimoto, Y. Nakajima, D. Sawada, K.-i. Morita, M. Abe, and S. Morita, *Physical Review B* **81**, 245322 (2010)

-
- [31] Y. Sugimoto, I. Yi, K.-i. Morita, M. Abe, and S. Morita, Applied Physics Letters **96**, 263114 (2010)
 - [32] T. Eguchi, Y. Fujikawa, K. Akiyama, T. An, M. Ono, T. Hashimoto, Y. Morikawa, K. Terakura, T. Sakurai, M. G. Lagally, and Y. Hasegawa, Physical Review Letters **93**, 266102 (2004)
 - [33] J. J. Kolodziej, B. Such, and M. Szymonski, Physical Review B **71**, 165419 (2005)
 - [34] J. J. Kolodziej, B. Such, M. Szymonski, and F. Krok, Physical Review Letters **90**, 226101 (2003)
 - [35] C. Barth and C. R. Henry, Physical Review Letters **91**, 196102 (2003)
 - [36] M. Heyde, G. H. Simon, H.-P. Rust, and H.-J. Freund, Applied Physics Letters **89**, 263107 (2006)
 - [37] M. Bieletzki, T. Hynninen, T. M. Soini, M. Pivetta, C. R. Henry, A. S. Foster, F. Esch, C. Barth, and U. Heiz, Physical Chemistry Chemical Physics **12**, 3203 (2010)
 - [38] R. Hoffmann, L. Kantorovich, A. Baratoff, H. Hug, and H.-J. Güntherodt, Physical Review Letters **92**, 146103 (2004)
 - [39] C. Barth and C. Henry, Physical Review Letters **100**, 096101 (2008)
 - [40] R. Hoffmann, D. Weiner, A. Schirmeisen, and A. Foster, Physical Review B **80**, 115426 (2009)
 - [41] G. Langewisch, H. Fuchs, and A. Schirmeisen, Nanotechnology **21**, 345703 (2010)
 - [42] S. Kawai, F. F. Canova, T. Glatzel, A. S. Foster, and E. Meyer, Physical Review B **84**, 115415 (2011)
 - [43] R. Hoffmann, M. A. Lantz, H. J. Hug, P. J. A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt, Applied surface science **188**, 238 (2002)
 - [44] M. A. Venegas de la Cerda, J. Abad, A. Madgavkar, D. Martrou, and S. Gauthier, Nanotechnology **19**, 045503 (2008)
 - [45] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, and E. Meyer, Physical Review Letters **103**, 220801 (2009)

- [46] K. Ruschmeier, A. Schirmeisen, and R. Hoffmann, *Physical Review Letters* **101**, 156102 (2008)
- [47] B. Such, T. Glatzel, S. Kawai, S. Koch, and E. Meyer, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* **28**, C4B1 (2010)
- [48] R. Hoffmann, C. Barth, A. S. Foster, A. L. Shluger, H. J. Hug, H.-J. Güntherodt, R. M. Nieminen, and M. Reichling, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 17863 (2005)
- [49] M. Nimmrich, M. Kittelmann, P. Rahe, A. J. Mayne, G. Dujardin, von Schmidsfeld, M. Reichling, W. Harneit, and A. Kühnle, *Physical Review B* **81**, 201403 (2010)
- [50] F. J. Giessibl, *Applied Physics Letters* **76**, 1470 (2000)
- [51] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An, and Y. Hasegawa, *Physical Review B* **84**, 125409 (2011)
- [52] J. N. Israelachvili, Academic Press, New York, *Intermolecular and Surface Forces*(1992)
- [53] I. G. Kaplan, *Intermolecular interactions. Physical picture, Computational Methods and Model Potentials* (Wiley, 2006)
- [54] I. G. Kaplan and O. Navarro, *Journal of Physics : Condensed Matter* **11**, 6187 (1999)
- [55] P. Debye, *Zeitschrift fur Physik* **21**, 178 (1920)
- [56] F. Z. London, *Physical Chemistry (B)* **11**, 222 (1931)
- [57] F. Z. London, *Journal of the Chemical Society* **33**, 8 (1937)
- [58] M. Reinganum, *Annalen der Physik* **38**, 649 (1912)
- [59] W. H. Keesom, *Zeitschrift fur Physik* **22**, 129 (1921)
- [60] H. B. Casimir and D. Polder, *Physical Review* **73**, 360 (1948)
- [61] A. S. Foster and A. H. Werner, *Scanning Probe Microscopy*, NanoScience and Technology (Springer, 2006)
- [62] A. Hinaut, *Etude par Microscopie à Force Atomique en Mode Non Contact et par Microscopie à Sonde Kelvin de Dérivés du Triphénylène sur KBr(001) dans l'Ultra Vide*, Ph.D. thesis, Toulouse 3 Paul Sabatier (2012)

-
- [63] J. E. Lennard-Jones, Proceedings of the Royal Society A **106**, 463 (1924)
- [64] R. A. Buckingham, Proceedings of the Royal Society A **168**, 264 (1938)
- [65] H. C. Hamaker, Physica **4**, 1058 (1937)
- [66] G. Couturier, R. Boisgard, L. Nony, and J. P. Aimé, Review of Scientific Instruments **74**, 2726 (2003)
- [67] G. Couturier, J. P. Aimé, J. Salardenne, and R. Boisgard, The European Physical Journal Applied Physics **15**, 141 (2001)
- [68] J. Polesel-Maris and S. Gauthier, Journal of Applied Physics **97**, 044902 (2005)
- [69] T. Trevethan, L. Kantorovich, J. Polesel-Maris, and S. Gauthier, Nanotechnology **18**, 084017 (2007)
- [70] L. Nony, A. Baratoff, D. Schär, O. Pfeiffer, A. Wetzels, and E. Meyer, Physical Review B **74**, 235439 (2006)
- [71] S. Morita, F. J. Giessibl, and R. Wiesendanger, *Noncontact Atomic Force Microscopy*, springer ed., Vol. 2 (NanoScience and Technology, Berlin, 2009)
- [72] A. S. Foster, C. Barth, A. L. Shluger, R. M. Nieminen, and M. Reichling, Physical Review B **66**, 235417 (2002)
- [73] T. Trevethan, M. Watkins, L. Kantorovich, and A. Shluger, Physical Review Letters **98**, 028101 (2007)
- [74] L. N. Kantorovich, A. S. Foster, A. L. Shluger, and A. M. Stoneham, Surface Science **445**, 283 (2000)
- [75] L. Nony, A. S. Foster, F. Bocquet, and C. Loppacher, Physical Review Letters **103**, 036802 (2009)
- [76] N. L. Allinger, K. Chen, and J. Lii, Journal of Computational Chemistry **17**, 642 (1996)
- [77] N. Nevins, J. Lii, and N. L. Allinger, Journal of Computational Chemistry **17**, 695 (1996)
- [78] N. Nevins and N. L. Allinger, Journal of Computational Chemistry **17**, 730 (1996)
- [79] N. L. Allinger, Journal of Computer-Aided Molecular Design **25**, 295 (2011)
- [80] H. Tang, X. Bouju, C. Joachim, C. Girard, and J. Devillers, The Journal of Chemical Physics **108**, 359 (1998)

- [81] R. Garcia and E. T. Herruzo, *Nature Nanotechnology* **7**, 217 (2012)
- [82] J. Polesel-Maris, M. Venegas de la Cerda, D. Martrou, and S. Gauthier, *Physical Review B* **79**, 235401 (2009)
- [83] F. Giessibl, *Physical Review B* **56**, 16010 (1997)
- [84] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer, *Science* **325**, 1110 (2009)
- [85] M. Z. Baykara, O. E. Dagdeviren, T. C. Schwendemann, H. Mönig, E. I. Altman, and U. D. Schwarz, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **3**, 637 (2012)
- [86] I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko, and M. T. Dove, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 1911 (2006)
- [87] P. M. Morse, *Physical Review* **34**, 57 (1929)
- [88] J. Tersoff, *Physical Review Letters* **56**, 632 (1986)
- [89] J. Tersoff, *Physical Review B* **37**, 6991 (1988)
- [90] J. Tersoff, *Physical Review B* **39**, 5566 (1989)
- [91] A. M. Mazzone, *Europhysics Letters* **37**, 245 (1997)
- [92] L. Lindsay and D. A. Broido, *Physical Review B* **81**, 205441 (2010)
- [93] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, and E. Meyer, *Physical Review B* **81**, 085420 (2010)
- [94] C. A. Wright and S. D. Solares, *Nano Letters* **11**, 5026 (2011)
- [95] Z. Sun, S. K. Hämäläinen, J. Sainio, J. Lahtinen, D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth, *Physical Review B* **83**, 081415 (2011)
- [96] A. K. Geim, *Reviews of Modern Physics* **83**, 851 (2011)
- [97] K. S. Novoselov, *Reviews of Modern Physics* **83**, 837 (2011)
- [98] P. Avouris, *Nano Letters* **10**, 4285 (2010)
- [99] M. H. Rummeli, C. G. Rocha, F. Ortmann, I. Ibrahim, H. Sevincli, F. Börrnert, J. Kunstmann, A. Bachmatiuk, M. Pötschke, M. Shiraishi, M. Meyyappan, B. Büchner, S. Roche, and G. Cuniberti, *Advanced Materials* **23**, 4471 (2011)
- [100] U. Starke, *Physica Status Solidi (b)* **202**, 475 (1997)
- [101] J. Schardt, J. Bernhardt, U. Starke, and K. Heinz, *Physical Review B* **62**, 10335 (2000)

-
- [102] E. Lampin, C. Priester, C. Krzeminski, and L. Magaud, *Journal of Applied Physics* **107**, 103514 (2010)
- [103] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, and L. Magaud, *Physical Review B* **77**, 235412 (2008)
- [104] T. Filleter and R. Bennewitz, *Physical Review B* **81**, 155412 (2010)
- [105] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, and L. P. Biró, *Nature Nanotechnology* **3**, 397 (2008)
- [106] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel, *Nature* **466**, 470 (2010)
- [107] C. Park, H. Yang, A. J. Mayne, G. Dujardin, S. Seo, Y. Kuk, J. Ihm, and G. Kim, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 18622 (2011)
- [108] H. Yang, A. Mayne, M. Boucherit, G. Comtet, G. Dujardin, and Y. Kuk, *Nano Letters* **10**, 943 (2010)
- [109] Z. Sun, C. L. Pint, D. C. Marcano, C. Zhang, J. Yao, G. Ruan, Z. Yan, Y. Zhu, R. H. Hauge, and J. M. Tour, *Nature Communications* **2**, 559 (2011)
- [110] C. O. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, *Science* **323**, 1705 (2009)
- [111] P. Koskinen, S. Malola, and H. Häkkinen, *Physical Review B* **80**, 073401 (2009)
- [112] J. Coraux, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F. Meyer zu Heringdorf, R. Van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, *et al.*, *New Journal of Physics* **11**, 023006 (2009)
- [113] S. K. Hämäläinen, Z. Sun, M. P. Boneschanscher, A. Uppstu, M. Ijäs, A. Harju, D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth, *Physical Review Letters* **107**, 236803 (2011)
- [114] P. Koskinen, S. Malola, and H. Häkkinen, *Physical Review Letters* **101**, 115502 (2008)
- [115] J. H. Kroes, M. Akhukov, J. Los, N. Pineau, and A. Fasolino, *Physical Review B* **83**, 165411 (2011)
- [116] Y. Guo and W. Guo, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 20546 (2011)

- [117] J. N. B. Rodrigues, P. A. D. Gonçalves, N. F. G. Rodrigues, R. M. Ribeiro, J. M. B. Lopes dos Santos, and N. M. R. Peres, *Physical Review B* **84**, 155435 (2011)
- [118] F. Touhari, X. Bouju, C. Girard, M. Devel, and G. Cohen-Solal, *Applied Surface Science* **125**, 351 (1998)
- [119] X. Bouju, C. Girard, and B. Labani, *Ultramicroscopy* **42**, 430 (1992)
- [120] C. Girard, X. Bouju, and C. Joachim, *Chemical Physics* **168**, 203 (1992)
- [121] C. Girard, X. Bouju, O. J. F. Martin, A. Dereux, C. Chavy, H. Tang, and C. Joachim, *Physical Review B* **48**, 15417 (1993)
- [122] C. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Lüthi, R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim, *Physical Review Letters* **90**, 066107 (2003)
- [123] L. Nony, E. Gnecco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzel, E. Meyer, and C. Gerber, *Nano Letters* **4**, 2185 (2004)
- [124] T. Yoda, T. Ichii, T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, 4691 (2004)
- [125] M. Ashino, A. Schwarz, T. Behnke, and R. Wiesendanger, *Physical Review Letters* **93**, 136101 (2004)
- [126] S. A. Burke, J. M. Mativetsky, R. Hoffmann, and P. Grütter, *Physical Review Letters* **94**, 096102 (2005)
- [127] M. Fendrich, T. Kunstmann, D. Paulkowski, and R. Möller, *Nanotechnology* **18**, 084004 (2007)
- [128] M. Ashino, D. Obergfell, M. Haluška, S. Yang, A. N. Khlobystov, S. Roth, and R. Wiesendanger, *Nature Nanotechnology* **3**, 337 (2008)
- [129] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, G. Meyer, R. Ebel, W. M. Abdel-Mageed, and M. Jaspars, *Nature Chemistry* **2**, 821 (2010)
- [130] J. Schütte, R. Bechstein, P. Rahe, H. Langhals, M. Rohlfing, and A. Kühnle, *Nanotechnology* **22**, 245701 (2011)
- [131] R. Pawlak, S. Kawai, S. Frey, T. Glatzel, and E. Meyer, *ACS Nano* **5**, 6349 (2011)
- [132] F. Mohn, L. Gross, and G. Meyer, *Applied Physics Letters* **99**, 053106 (2011)

-
- [133] S. Kawai, R. Pawlak, T. Glatzel, and E. Meyer, *Physical Review B* **84**, 085429 (2011)
- [134] A. Hinaut, K. Lekhal, G. Aivazian, S. Bataillé, A. Gourdon, D. Martrou, and S. Gauthier, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 13338 (2011)
- [135] C. Chiutu, A. Stannard, A. M. Sweetman, and P. Moriarty, *Chemical Communications* **47**, 10575 (2011)
- [136] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, and G. Meyer, *Science* **337**, 1326 (2012)
- [137] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni, and G. Meyer, *New Journal of Physics* **12**, 125020 (2010)
- [138] Y. J. Dappe, M. A. Basanta, F. Flores, and J. Ortega, *Physical Review B* **74**, 205434 (2006)
- [139] Y. J. Dappe and R. Scipioni, *Physical Review B* **84**, 193409 (2011)
- [140] M. Seydou, Y. Dappe, S. Marsaudon, J.-P. Aimé, X. Bouju, and A.-M. Bonnot, *Physical Review B* **83**, 045410 (2011)
- [141] F. C. Bocquet, Y. Ksari, L. Giovanelli, L. Porte, and J.-M. Themlin, *Physical Review B* **84**, 075333 (2011)
- [142] L. Li, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* **15**, 1300 (1997)
- [143] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, K. Reuter, H. Wedler, K. Heinz, J. Furthmüller, P. Käckell, and F. Bechstedt, *Physical Review Letters* **80**, 758 (1998)
- [144] P. Badziag, *Surface Science* **402**, 822 (1998)
- [145] J. Furthmüller, P. Käckell, F. Bechstedt, A. Fissel, K. Pfennighaus, B. Schröter, and W. Richter, *Journal of Electronic Materials* **27**, 848 (1998)
- [146] F. Spillebout, L. Stauffer, P. Sonnet, and A. Mayne, *Surface Science* **606**, 1195 (2012)
- [147] F. Spillebout and P. Sonnet, *Personnal communication*(2012)
- [148] M. Abel, A. Dmitriev, R. Fasel, N. Lin, J. Barth, and K. Kern, *Physical Review B* **67**, 245407 (2003)

- [149] C. Hobbs and L. Kantorovich, *Nanotechnology* **15**, S1 (2004)
- [150] D. Keeling, M. Humphry, R. Fawcett, P. Beton, C. Hobbs, and L. Kantorovich, *Physical Review Letters* **94**, 146104 (2005)
- [151] C. Hobbs and L. Kantorovich, *Surface Science* **600**, 551 (2006)
- [152] N. Néel, J. Kröger, L. Limot, T. Frederiksen, M. Brandbyge, and R. Berndt, *Physical Review Letters* **98**, 065502 (2007)
- [153] N. Martsinovich and L. Kantorovich, *Physical Review B* **77**, 115429 (2008)
- [154] N. Martsinovich and L. Kantorovich, *Nanotechnology* **19**, 235702 (2008)
- [155] N. Martsinovich, L. Kantorovich, R. H. J. Fawcett, M. J. Humphry, and P. H. Beton, *Small* **4**, 765 (2008)
- [156] J. Kröger, N. Néel, and L. Limot, *Journal of Physics : Condensed Matter* **20**, 223001 (2008)
- [157] N. Néel, L. Limot, J. Kröger, and R. Berndt, *Physical Review B* **77**, 125431 (2008)
- [158] L. Tang, Y. Xie, and Q. Guo, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 114702 (2011)
- [159] R. Pawlak, S. Kawai, S. Fremy, T. Glatzel, and E. Meyer, *Journal of Physics : Condensed Matter* **24**, 084005 (2012)
- [160] S. E. Saddow and A. Angarwal, *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*, Semiconductor Materials and Devices Series (Artech House, Inc, Boston, 2004)
- [161] W. J. Choyke and G. Pensl, *MRS Bulletin* **22**, 25 (1997)
- [162] A. O. Konstantinov, Q. Wahab, N. Nordell, and U. Lindefelt, *Applied Physics Letters* **71**, 90 (1997)
- [163] G. A. Slack, *Journal of Applied Physics* **35**, 3460 (1964)
- [164] S. T. Allen, S. T. Sheppard, W. L. Pribble, R. A. Sadler, T. S. Alcorn, Z. Ring, and J. W. Palmour, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **572**, 15 (1999)
- [165] D. J. Larkin, P. G. Neudeck, Powell, and L. G. Matus (Washington, 1993) p. *Silicon Carbide*
- [166] K. Heinz, J. Bernhardt, J. Schardt, and U. Starke, *Journal of Physics : Condensed Matter* **16**, S1705 (2004)

-
- [167] I. G. Kaplan, Surface Science **215**, 111 (1989)
- [168] L. Li and I. S. T. Tson, Surface Science **351**, 141 (1996)
- [169] M. A. Kulakov, G. Henn, and B. Bullemer, Surface Science **346**, 49 (1996)
- [170] Y. Li, L. Ye, and X. Wand, Surface Science **600**, 298 (2006)
- [171] A. Campbellová, M. Ondráček, P. Pou, R. Pérez, P. Klapetek, and P. Jelínek, Nanotechnology **22**, 295710 (2011)
- [172] P. Pou, S. A. Ghasemi, P. Jelinek, T. Lenosky, S. Goedecker, and R. Pérez, Nanotechnology **20**, 264015 (2009)
- [173] R. Pérez, I. Štich, M. C. Payne, and K. Terakura, Physical Review B **58**, 10835 (1998)
- [174] R. Pérez, M. Payne, I. Štich, and K. Terakura, Physical Review Letters **78**, 678 (1997)
- [175] W. A. Hofer, A. S. Foster, and A. L. Shluger, Reviews of Modern Physics **75**, 1287 (2003)
- [176] G. Baffou, A. J. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, L. Stauffer, and P. Sonnet, Journal of the American Chemical Society **131**, 3210 (2009)
- [177] E. Tok, W. Ong, and A. Wee, Surface Science **558**, 145 (2004)
- [178] J. E. Sader and S. P. Jarvis, Applied Physics Letters **84**, 1801 (2004)
- [179] L. N. Kantorovich, Journal of Physics Condensed Matter **13**, 945 (2001)
- [180] L. N. Kantorovich and T. Trevethan, Physical Review Letters **93**, 236102 (2004)
- [181] T. Trevethan and L. Kantorovich, Nanotechnology **15**, S44 (2004)
- [182] T. Trevethan and L. Kantorovich, Nanotechnology **16**, S79 (2005)
- [183] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin, Paris, 2002)
- [184] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, Reviews of Modern Physics **81**, 739 (2009)
- [185] M. Delmas, M. Monthieux, and T. Ondarçuhu, Physical Review Letters **106**, 136102 (2011)
- [186] E. Rolley and C. Guthmann, Physical Review Letters **98**, 166105 (2007)

- [187] E. Raphaël and P. G. de Gennes, *Journal of Chemical Physics* **90**, 7577 (1989)
- [188] N. R. Wilson and J. V. Macpherson, *Nature Nanotechnology* **4**, 483 (2009)
- [189] L. Chen, C. L. Cheung, P. D. Ashby, and C. M. Lieber, *Nano Letters* **4**, 1725 (2004)
- [190] N. R. Wilson, Cobden, and J. V. Macpherson, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 13102 (2002)
- [191] R. García and A. San Paulo, *Physical Review B* **61**, R13381 (2000)
- [192] R. García and A. San Paulo, *Physical Review B* **60**, 4961 (1999)
- [193] M. Marth, D. Maier, J. Honerkamp, R. Brandsch, and G. Bar, *Journal of Applied Physics* **85**, 7030 (1999)
- [194] S. Santos, A. Verdaguer, T. Souier, N. H. Thomson, and M. Chiesa, *Nanotechnology* **22**, 465705 (2011)
- [195] V. Barcons, A. Verdaguer, J. Font, M. Chiesa, and S. Santos, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 7757 (2012)
- [196] L. Zitzler, S. Herminghaus, and F. Mugele, *Physical Review B* **66**, 155436 (2002)
- [197] O. H. Pakarinen, A. S. Foster, M. Paaanen, T. Kalinainen, J. Katainen, I. Makkonen, J. Lahtinen, and R. M. Nieminen, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **13**, 1175 (2005)
- [198] T. Stifter, O. Marti, and B. Bhushan, *Physical Review B* **62**, 13667 (2000)
- [199] J. Jang, G. C. Schatz, and M. A. Ratner, *Journal of Chemical Physics* **120**, 1157 (2004)
- [200] R. Boisgard, D. Michel, and J. Aimé, *Surface Science* **401**, 199 (1998)
- [201] J. Aimé, R. Boisgard, L. Nony, and G. Couturier, *Physical Review Letters* **82**, 3388 (1999)
- [202] L. Nony, *Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'A.D.N.*, Ph.D. thesis, Bordeaux 1 (2000)
- [203] R. Garcia, C. J. Gomez, N. F. Martinez, S. Patil, C. Dietz, and R. Magerle, *Physical Review Letters* **97**, 016103 (2006)
- [204] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings, *Applied Physics Letters* **72**, 2613 (1998)

-
- [205] E. Sahagún and J. J. Saenz, Physical Review B **85**, 235412 (2012)
- [206] F. Bocquet, L. Nony, C. Loppacher, and T. Glatzel, Physical Review B **78**, 035410 (2008)
- [207] S. Sadewasser and T. Glatzel, *Kelvin Probe Force Microscopy - Measuring and Compensating Electrostatic Forces*, Springer Series in Surface Sciences, Vol. 48 (Springer-Verlag, Heidelberg, 2012)
- [208] F. F. Canova and A. Foster, Nanotechnology **22**, 045702 (2011)
- [209] X. Bouju, C. Joachim, C. Girard, and H. Tang, Physical Review B **63**, 085415 (2001)
- [210] O. Custance, R. Pérez, and S. Morita, Nature Nanotechnology **4**, 803 (2009)
- [211] R. Pawlak, S. Fremy, S. Kawai, T. Glatzel, H. Fang, L.-A. Fendt, F. Diederich, and E. Meyer, ACS Nano **6**, 6318 (2012)
- [212] Y. Sugimoto, Y. Nakajima, D. Sawada, K.-i. Morita, M. Abe, and S. Morita, Physical Review B **81**, 245322 (2010)
- [213] P. Jelínek, M. Ondráček, and F. Flores, Journal of Physics : Condensed Matter **24**, 084001 (Feb. 2012)
- [214] J. E. Sader and Y. Sugimoto, Applied Physics Letters **97**, 043502 (2010)
- [215] J. Welker and F. J. Giessibl, Science **336**, 444 (2012)
- [216] A. B. Anderson, International Journal of Quantum Chemistry **49**, 581 (1994)
- [217] R. Hoffmann, The Journal of Chemical Physics **39**, 1397 (1963)
- [218] N. K. Ray and A. B. Anderson, Surface Science **119**, 35 (1982)
- [219] X. Y. Zhou, D. H. Shi, and P. L. Cao, Surface Science **223**, 393 (1989)
- [220] S. P. Mehandru and A. B. Anderson, Surface Science **248**, 369 (1991)
- [221] S. Simonetti, M. E. Pronsato, G. Brizuela, and A. Juan, Applied Surface Science **217**, 56 (2003)
- [222] F. Ample and C. Joachim, Surface Science **600**, 3243 (2006)
- [223] F. Ample and C. Joachim, Surface Science **602**, 1563 (2008)
- [224] Y. Makoudi, E. Duverger, M. Arab, F. Chérioux, F. Ample, G. Rapenne, X. Bouju, and F. Palmino, ChemPhysChem **9**, 1437 (2008)

- [225] C. Manzano, W. H. Soe, H. S. Wong, F. Ample, A. Gourdon, N. Chandrasekar, and C. Joachim, *Nature Materials* **8**, 576 (2009)
- [226] O. Guillermet, E. Niemi, S. Nagarajan, X. Bouju, D. Martrou, A. Gourdon, and S. Gauthier, *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 1970 (2009)
- [227] L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, and L. Grill, *Science* **323**, 1193 (2009)
- [228] C. J. Villagomez, O. Guillermet, S. Goudeau, F. Ample, H. Xu, C. Coudret, X. Bouju, T. Zambelli, and S. Gauthier, *Journal of Chemical Physics* **132**, 074705 (2010)
- [229] S. Munery, N. Ratel-Ramond, Y. Benjalal, L. Vernisse, O. Guillermet, X. Bouju, R. Coratger, and J. Bonvoisin, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2698(2011)
- [230] R. Coratger, B. Calmettes, Y. Benjalal, X. Bouju, and C. Coudret, *Surface Science* **606**, 444 (2012)
- [231] L. Vernisse, S. Munery, N. Ratel-Ramond, Y. Benjalal, O. Guillermet, X. Bouju, R. Coratger, and J. Bonvoisin, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 13715 (2012)
- [232] S. Seong and A. B. Anderson, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 11744 (1996)
- [233] A. B. Anderson, S. Seong, and E. Grantscharova, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 17535 (1996)
- [234] A. Juan, L. Moro, G. Brizuela, and E. Pronsato, *International Journal of Hydrogen Energy* **27**, 333 (2002)
- [235] A. B. Anderson, *Journal of Electroanalytical Chemistry Interfacial Electrochemistry* **280**, 37 (1990)
- [236] G. Calzaferri, L. Forss, and I. Kamber, *Journal of Physical Chemistry* **93**, 5366 (1989)
- [237] G. Tasi, F. Mizukami, and I. Pálinkò, *Journal of Computational Chemistry* **21**, 319 (1997)
- [238] M. Bosson, C. Richard, A. Plet, S. Grudinin, and S. Redon, *Journal of Computational Chemistry* **33**, 779 (2012)
- [239] M. Nonnenmacher, M. P. Oboyle, and H. K. Wickramasinghe, *Applied Physics Letters* **58**, 2921 (1991)

- [240] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, Surface Science Reports **66**, 1 (2011)
- [241] K. Wandelt, Applied Surface Science **111**, 1 (1997)
- [242] L. Nony, F. Bocquet, C. Loppacher, and T. Glatzel, Nanotechnology **20**, 264014 (2009)
- [243] T. Arai and M. Tomitori, Physical Review Letters **93**, 256101 (2004)
- [244] K. Okamoto, K. Yoshimoto, Y. Sugawara, and S. Morita, Applied Surface Science **210**, 128 (2003)
- [245] A. Sasahara, C. L. Pang, and H. Onishi, Journal of Physical Chemistry B **110**, 17584 (2006)
- [246] S. Sadewasser, P. Jelinek, C.-K. Fang, O. Custance, Y. Yamada, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita, Physical Review Letters **103**, 266103 (2009)

Annexe A

Théorie de Hückel étendue (EHT)

A.1 Historique

La théorie de Hückel permet d'exprimer l'énergie et la forme des orbitales moléculaires (OM) de systèmes moléculaires hydrocarbonnés. Elle a joué un rôle important et a servi de détonateur au développement de la chimie quantique. Cette théorie a été publiée initialement par Hückel en 1930 pour l'étude de l'éthylène, et en 1931 pour le calcul des OM du benzène. Lennard-Jones l'a généralisée aux polyènes en 1937.

Après la Seconde Guerre mondiale, l'apparition des ordinateurs a permis de faire des calculs plus quantitatifs. Il en a découlé le développement de la théorie de Hückel étendue par R. Hoffmann à partir de 1963. Comme nous le verrons, cette théorie permet de faire appel à moins d'approximations et de traiter des cas moléculaires plus complexes. Même si elle donne des résultats moins satisfaisants concernant les énergies des OM que les méthodes *ab-initio*, elle est néanmoins très utile pour calculer la conformation géométrique de différents systèmes et a été paramétrée pour presque tous les éléments existants.

A.2 Orbitales atomiques et moléculaires

Dans le cas d'un atome isolé, une orbitale atomique (OA) est la portion de l'espace où un électron a une certaine probabilité de se trouver. Les OA dépendent du nombre quantique n . Plus celui-ci est grand, plus l'énergie de l'OA est importante.

Les premières orbitales sont les orbitales s et p ($n = 1$ et $n = 2$ respectivement).

- L'orbitale s est sphérique centrée sur le noyau et peut contenir deux électrons.
- Les orbitales p sont au nombre de trois. Chacune forme un double lobe centré sur le noyau. Elles ont une symétrie trigonale. Chacune des orbitales p peut contenir deux électrons. Il peut donc y avoir au maximum six électrons sur les orbitales p .

Lorsque deux atomes s'approchent suffisamment, leurs électrons interagissent. Deux OA peuvent alors s'hybrider pour former une orbitale moléculaire (OM). C'est ce que l'on appelle une liaison chimique (covalente ou métallique par exemple). D'après la théorie LCAO (*linear combination of atomic orbitals*), les OM ne sont que des combinaisons linéaires des OA.

Soient deux atomes A et B et soient ϕ_a et ϕ_b les orbitales atomiques des électrons de

A et de B qui vont être mis en commun. On a alors pour la molécule AB :

$$\psi_{AB} = a \phi_A + b \phi_B, \quad (\text{A.1})$$

avec a et b deux coefficients qui prennent en compte l'importance relative des deux orbitales atomiques dans l'orbitale moléculaire. Ils sont déterminés de façon à ce que ψ_{AB} soit normalisée. Lors du processus d'hybridation, le nombre d'orbitales est conservé. Par exemple, deux orbitales atomiques ϕ_a et ϕ_b peuvent former deux orbitales moléculaires :

$$\psi_A = a \phi_A + b \phi_B, \quad (\text{A.2})$$

$$\psi_S = c \phi_A + d \phi_B. \quad (\text{A.3})$$

Après quelques calculs simples, il apparaît que l'une des deux orbitales moléculaires est symétrique (ψ_S) et l'autre antisymétrique (ψ_A). La première donnera une orbitale moléculaire liante, de plus basse énergie donc plus stable. La deuxième donnera une orbitale moléculaire anti-liante, plus haute en énergie donc plus instable.

Les deux conditions principales sur les orbitales atomiques de départ pour qu'elles forment des orbitales moléculaires sont :

- qu'elles aient des énergies proches,
- qu'elles aient les mêmes symétries.

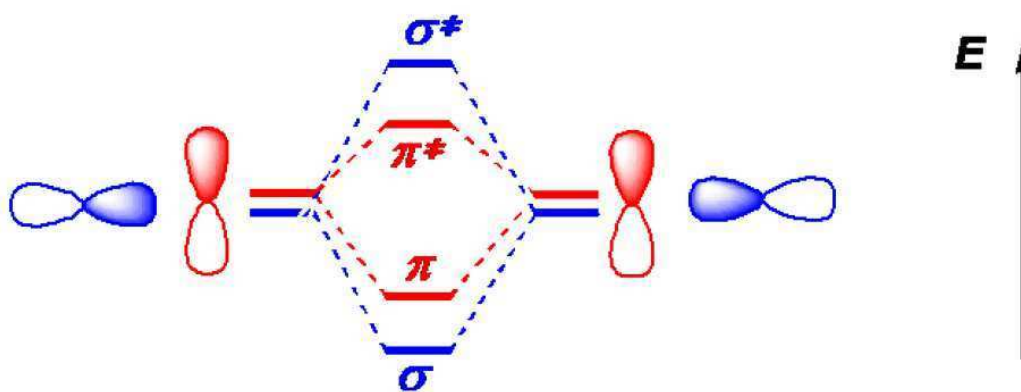


FIG. A.1 Énergies correspondant aux orbitales de type σ et π . La partie des orbitales grisée correspond à la région de l'espace où la fonction d'onde est positive, et la partie blanche à la région où la fonction d'onde est négative.

Il existe deux grands types d'orbitales moléculaires (définis par rapport à la symétrie

de recouvrement entre les orbitales atomiques de départ) illustrés figure A.1 :

- les orbitales σ formées par recouvrement axial d'OA (colinéarité des axes de révolution des OA).
- les orbitales π formées par recouvrement latéral d'OA (les axes de révolution des OA sont parallèles).

A.3 Équations séculaires

Plaçons-nous dans l'approximation de Born-Oppenheimer, où les noyaux sont lents devant les électrons. Les électrons se meuvent alors dans le champ coulombien statique créé par les noyaux. Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_{el} \psi = E_{el} \psi. \quad (\text{A.4})$$

Dans cette annexe, nous considérerons une molécule diatomique homonucléaire de type A_2 . Prenons un des cas les plus simples : la molécule H_2 . Nous avons donc deux noyaux identiques notés a et b ainsi que deux électrons 1 et 2. L'hamiltonien électronique quantique est :

$$H_{el} = h(1) + h(2) + V(12), \quad (\text{A.5})$$

avec

- $h(1)$, l'hamiltonien qui décrit les interactions entre l'électron 1 et les deux noyaux.
- $h(2)$, l'hamiltonien qui décrit les interactions entre l'électron 2 et les deux noyaux.
- $V(12)$, le terme de répulsion biélectronique.

Ce dernier terme rend impossible la résolution analytique exacte de l'équation (A.5).

Pour résoudre ce problème, nous nous plaçons dans l'approximation de l'hamiltonien monoélectronique :

$$V(12) = V(1) + V(2). \quad (\text{A.6})$$

Le terme $V(12)$ fait intervenir la distance instantanée entre les deux électrons ce qui est très difficile à décrire alors que les termes $V(1)$ et $V(2)$ ne représentent que la répulsion moyenne ressentie par un électron du fait de la présence de l'autre.

Donc l'équation (A.5) devient :

$$H_{el} = h(1) + h(2) + V(1) + V(2), \quad (\text{A.7})$$

d'où

$$H(i) = h(i) + V(i) \quad i = 1, 2. \quad (\text{A.8})$$

Toujours dans le cadre de cette approximation, nous pouvons trouver l'expression de l'énergie électronique totale. Soient ϕ_i les solutions de l'hamiltonien monoélectronique H et ϵ_i les valeurs propres associées :

$$H \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (\text{A.9})$$

Soient $\phi_i(1)$ et $\phi_j(2)$ deux fonctions d'onde décrivant respectivement l'électron 1 et l'électron 2. Avec les équations (A.4) et (A.7), nous obtenons :

$$H_{el}[\phi_i(1) \phi_j(2)] = H(1)[\phi_i(1) \phi_j(2)] + H(2)[\phi_i(1) \phi_j(2)]. \quad (\text{A.10})$$

Or

$$H(1)[\phi_i(1) \phi_j(2)] = \epsilon_i \phi_i(1) \phi_j(2), \quad (\text{A.11})$$

$$H(2)[\phi_i(1) \phi_j(2)] = \epsilon_j \phi_i(1) \phi_j(2). \quad (\text{A.12})$$

Donc on en déduit :

$$H_{el} [\phi_i(1) \phi_j(2)] = (\epsilon_i + \epsilon_j)(\phi_i(1) \phi_j(2)), \quad (\text{A.13})$$

$\Rightarrow$

$$E_{el} = \epsilon_i + \epsilon_j \quad (\text{A.14})$$

Nous pouvons généraliser ce résultat pour une molécule à n électrons :

$$E_{el} = \sum_i n_i \epsilon_i. \quad (\text{A.15})$$

Nous allons maintenant utiliser la théorie LCAO. Comme nous l'avons vu, chaque orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques centrées sur les

divers atomes. Donc dans l'équation (A.9), ϕ_i devient :

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \xi_k, \quad (\text{A.16})$$

où ϕ_i est une orbitale moléculaire, ξ_k une orbitale atomique et c_{ik} est l'inconnue de cette équation, c'est le coefficient des OA dans les OM. Donc en réécrivant l'équation (A.9) avec l'équation (A.16), il vient :

$$H \sum_k c_{ik} \xi_k = \epsilon_i \sum_k c_{ik} \xi_k. \quad (\text{A.17})$$

Dans le cas le plus simple (H_2), nous avons deux noyaux A et B ainsi que deux OA x_{i_a} et x_{i_b} .

$\Rightarrow$

$$\phi = c_a \xi_a + c_b \xi_b, \quad (\text{A.18})$$

$\Rightarrow$

$$H [c_a \xi_a + c_b \xi_b] = \epsilon [c_a \xi_a + c_b \xi_b], \quad (\text{A.19})$$

$\Leftrightarrow$

$$c_a H [\xi_a] + c_b H [\xi_b] = \epsilon [c_a \xi_a + c_b \xi_b]. \quad (\text{A.20})$$

On multiplie à gauche par ξ_a et on intègre sur tout l'espace :

$$c_a \int \xi_a H \xi_a d\tau + c_b \int \xi_a H \xi_b d\tau = \epsilon (c_a \int \xi_a \xi_a d\tau + c_b \int \xi_a \xi_b d\tau), \quad (\text{A.21})$$

avec $\int \xi_a \xi_a d\tau = 1$.

Nous pouvons procéder ici à quelques simplifications au niveau des notations. Nous appellerons $\hat{S}$ la matrice de recouvrement et S_{ab} les éléments de cette matrice appelés également intégrales de recouvrement entre deux OA telles que $S_{ab} = \int \xi_a \xi_b d\tau$. Par la suite, nous poserons : $S_{ab} = S$.

Soient $H_{aa} = \int \xi_a H \xi_a d\tau$ et $H_{bb} = \int \xi_b H \xi_b d\tau$ appelées intégrales coulombiennes.

Et enfin soient $H_{ab} = \int \xi_a H \xi_b d\tau = H_{ba} = \int \xi_b H \xi_a d\tau$ les intégrales de résonance. H_{ab} sont égales à H_{ba} car l'opérateur H est hermitique et que les orbitales sont choisies réelles.

Nous reviendrons sur le sens physique de H_{aa} et de H_{ab} ultérieurement.

$\Rightarrow$

$$c_a H_{aa} + c_b H_{ab} = \epsilon (c_a + c_b S). \quad (\text{A.22})$$

On refait exactement la même chose mais en multipliant à gauche par ξ_b , d'où la seconde équation :

$$c_a H_{ba} + c_b H_{bb} = \epsilon (c_a S + c_b). \quad (\text{A.23})$$

On obtient donc le système d'équations suivant, appelées équations séculaires :

$$\begin{cases} c_a(H_{aa} - \epsilon) + c_b(H_{ab} - \epsilon S) = 0, \\ c_a(H_{ba} - \epsilon S) + c_b(H_{bb} - \epsilon) = 0. \end{cases}$$

Ce système d'équations a une solution triviale : $c_a = c_b = 0$. Cette solution mathématique n'a pas de sens physique car elle implique $\psi = 0$ et donc l'électron, dont ψ décrivait le comportement, aurait une densité de probabilité de présence nulle en tout point de l'espace ; il n'existerait donc pas, cette solution est à rejeter.

Il est possible de trouver d'autres solutions que 0 à condition que le déterminant séculaire, soit nul.

$$\Leftrightarrow \begin{vmatrix} H_{aa} - \epsilon & H_{ab} - \epsilon S \\ H_{ab} - \epsilon S & H_{bb} - \epsilon \end{vmatrix} = 0,$$

$$\Leftrightarrow (H_{aa} - \epsilon)(H_{bb} - \epsilon) - (H_{ab} - \epsilon S)^2 = 0. \quad (\text{A.24})$$

Pour des atomes équivalents (ce qui est le cas pour la molécule H_2), les intégrales coulombiennes sont égales ($H_{aa} = H_{bb}$). On obtient alors deux solutions évidentes pour ϵ notées ϵ_1 et ϵ_2 :

$$\epsilon_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}, \quad \epsilon_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}. \quad (\text{A.25})$$

A.4 Définition des termes S , H_{aa} et H_{ab}

Nous allons maintenant expliciter le sens physique des termes S , H_{aa} et H_{ab} .

Le terme de recouvrement S est le produit scalaire des fonctions d'onde qui traduit véritablement la notion d'orthogonalité entre deux OA. Ce recouvrement correspond à

la région de l'espace dans laquelle les deux OA sont en interaction. Pour une molécule diatomique homonucléaire, S est typiquement compris entre 0,2 et 0,5 au maximum. Ce terme est donc toujours positif.

Nous avons vu que : $H_{ab} = \int \xi_a H \xi_b d\tau$ et $H_{aa} = \int \xi_a H \xi_a d\tau$.

Dans ces expressions, H est l'hamiltonien monoélectronique de la molécule que l'on considère.

Pour évaluer la grandeur de H_{aa} , on a souvent recourt à l'approximation suivante :

$$H_{aa} = \int \xi_a H \xi_a d\tau = \int \xi_a H_{at} \xi_a d\tau. \quad (\text{A.26})$$

On remplace H par l'opérateur H_{at} relatif à l'atome isolé. L'intérêt principal de cette approximation est que l'intégrale $\int \xi_a H_{at} \xi_a d\tau$ est simplement égale à l'énergie de l'OA ξ_a de l'atome A isolé. Cette énergie peut être assimilée au potentiel d'ionisation qui est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de valence de l'atome considéré. H_{aa} est donc toujours négatif.

Pour les termes non-diagonaux (H_{ab}), en revanche, ce genre d'approximation est impossible puisqu'ils sont purement moléculaires. En effet, leur expression fait intervenir deux OA centrées sur deux atomes distincts. H_{ab} traduit le terme énergétique du recouvrement. Ces termes sont généralement calculés à partir de la formule empirique de Wolfsberg-Helmholtz. Si nous restons dans le cas des deux OA ξ_a et ξ_b , cette formule est :

$$H_{ab} = k S \frac{H_{aa} + H_{bb}}{2}. \quad (\text{A.27})$$

Le paramètre k est une constante qui a été déterminée empiriquement et dont la valeur est : $k = 1.75$. S et k étant toujours positifs et H_{aa} toujours négatifs, on en déduit que les termes H_{ab} sont toujours négatifs.

A.5 Théorie de Hückel simple

Dans la première version simple de la théorie de Hückel (1930-1932), plusieurs simplifications et approximations sont utilisées à cette étape.

- Cette méthode ne tient pas compte des OM de type σ .
- Les paramètres sont établis par rapport au carbone. Les orbitales sont considérées

identiques donc tous les termes diagonaux H_{aa} sont égaux avec $H_{aa} = \alpha$.

- Les intégrales H_{ab} ne sont prises en compte que pour les atomes liés (adjacents) avec $H_{ab} = \beta$.
- Tous les termes de recouvrement S sont pris égaux à 0. Le rôle du recouvrement n'est maintenu, dans cette méthode, qu'au travers des intégrales β qui traduisent les interactions entre atomes liés.

Compte tenu des approximations ci-dessus, le déterminant devient :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0.$$

En posant $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$ et en divisant les deux membres par β^2 , on obtient : $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$.

On trouve donc deux solutions : $\epsilon_1 = \alpha + \beta$ et $\epsilon_2 = \alpha - \beta$.

β étant négatif, ϵ_2 est l'énergie de l'orbitale moléculaire antiliante et ϵ_1 est celle de l'orbitale moléculaire liante. Donc, dans la méthode Hückel simple, l'OM liante (π) est stabilisée de la valeur β et l'OM antiliante (π^*) est déstabilisée de la valeur β . L'écartement des niveaux énergétiques des OM est symétrique.

A.6 Théorie de Hückel étendue

Plaçons-nous maintenant dans le cadre de la théorie de Hückel étendue. Ici, aucune des approximations faites dans la théorie de Hückel simple n'est prise en compte. Nous repartons donc de l'équation séculaire (A.24).

Nous avons donc :

$$\epsilon_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad \epsilon_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}. \quad (\text{A.28})$$

Remarquons que l'énergie ϵ_1 est inférieure à l'énergie α dans le cas d'un atome isolé. Ceci confirme que le système est stabilisé en énergie par rapport à deux atomes isolés et

justifie la formation de la molécule. En revanche, l'énergie E_2 est supérieure à l'énergie α . Calculons dans ce cas la différence d'énergie $\Delta\epsilon_+ = \alpha - \epsilon_1$ qui correspond à la stabilisation de ϵ_1 par rapport à α et $\Delta\epsilon_- = \epsilon_2 - \alpha$ qui représente la déstabilisation de ϵ_2 par rapport à α . Il vient :

$$\Delta\epsilon_- = \epsilon_2 - \alpha = \frac{\alpha S - \beta}{1 - S}, \quad \Delta\epsilon_+ = \alpha - \epsilon_1 = \frac{\alpha S - \beta}{1 + S}. \quad (\text{A.29})$$

On démontre très facilement que $\alpha S - \beta > 0$ en remplaçant β par la formule de Wolfsberg-Helmholtz et les termes H_{aa} et H_{bb} par α . On en déduit que $\Delta\epsilon_-$ est supérieure à $\Delta\epsilon_+$ ce qui signifie que la déstabilisation est plus importante que la stabilisation comme illustré figure A.2.

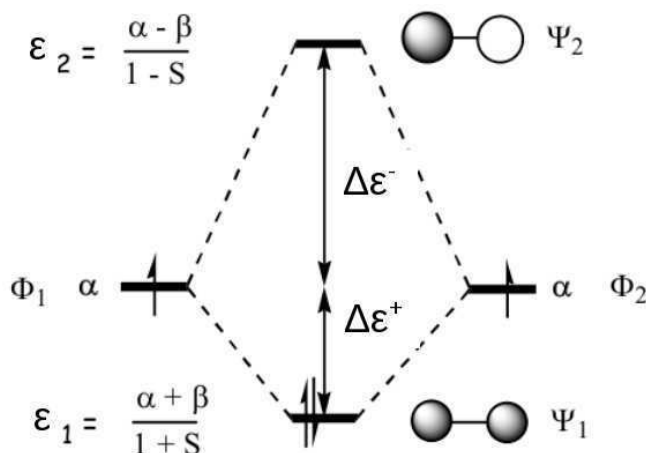


FIG. A.2 Écartement entre l'OM stabilisante et l'OM déstabilisante avec la méthode Hückel étendue.

Plus le recouvrement est important, plus les valeurs de $\Delta\epsilon_-$ et $\Delta\epsilon_+$ seront grandes comme illustré figure A.3.

Comparons maintenant les deux méthodes. Comme illustré figure A.4a déstabilisation de l'OM antiliante est supérieure à la stabilisation de l'OM liante ce qui est plus proche de la réalité que le résultat obtenu avec la théorie de Hückel simple. Ceci est dû aux approximations évitées dans la théorie de Hückel étendue et le fait qu'elle traite aussi les orbitales σ ce qui n'est pas le cas avec la théorie de Hückel simple.

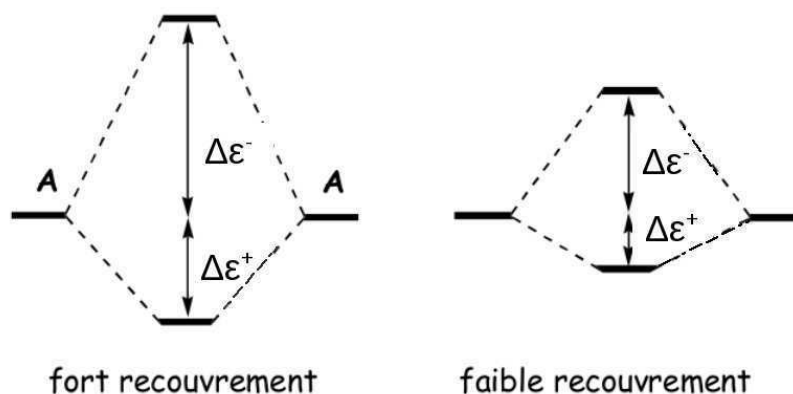


FIG. A.3 Écartement entre l'OM stabilisante et l'OM déstabilisante avec la méthode Hückel étendu en fonction du recouvrement.

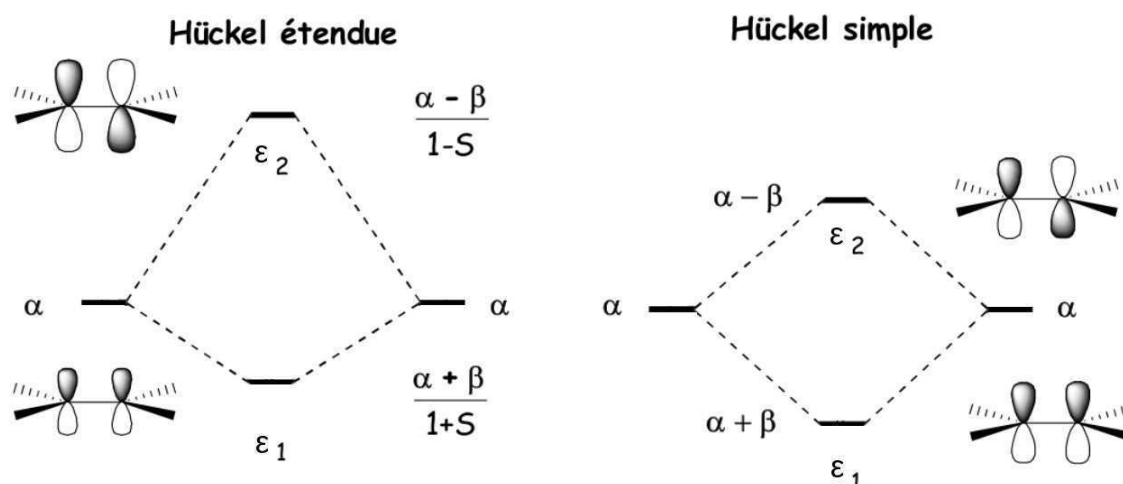


FIG. A.4 Écartement entre l'OM stabilisante et l'OM déstabilisante avec la méthode Hückel étendu en fonction du recouvrement.

A.7 Approche numérique

Nous avons utilisé le code ASSED-MO (*atom-superposition and electron-delocalization molecular-orbital*) [216] basé sur la théorie EHMO (*extended Hückel molecular orbital*) [217]. Cette méthode a été utilisée dans différents champs de recherche, de la science des surfaces [218–231] à l'électrochimie [232–235]. Ce programme calcule l'énergie des OM [236] en fonction la géométrie du système via la théorie de Hückel étendue. Ensuite, il cherche à minimiser cette énergie par la méthode des gradients conjugués en calculant la force sur chaque atome [237,238] et en modifiant la géométrie du système. Le programme s'arrête lorsque l'énergie du système étudié converge (le critère de convergence est à définir

par l'utilisateur en fonction de la précision souhaitée et du temps de calcul disponible). Au code initial a été inclus une contribution de type van der Waals pour tenir compte des interactions de dispersion [222, 223]. Cette contribution est basée sur une paramétrisation issue du code de mécanique moléculaire MM4 [76, 79].

Annexe B

Organigramme du FM-AFM numérique

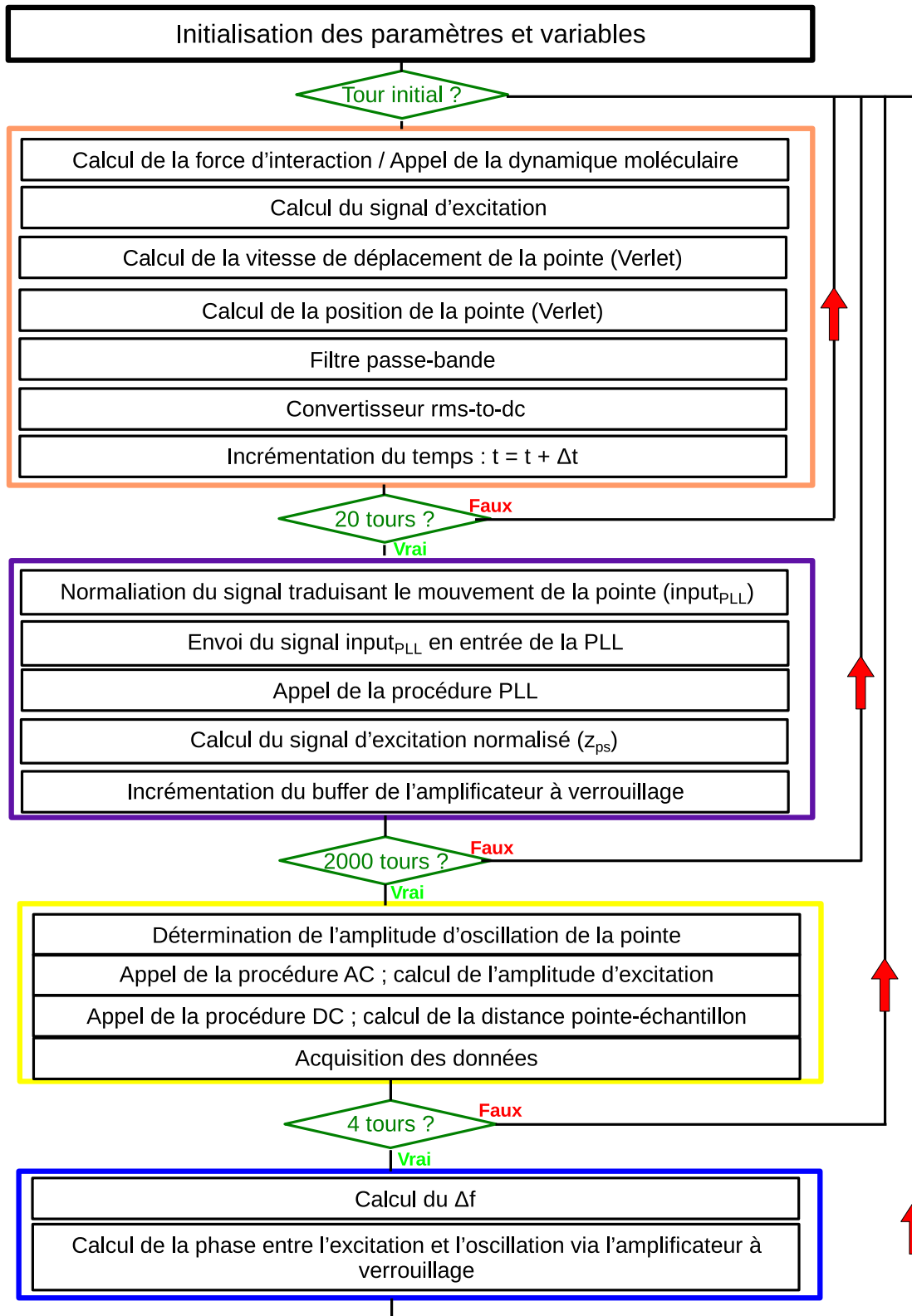


FIG. B.1 Organigramme du FM-AFM numérique.

Annexe C

Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM)

Une technique d'imagerie est en pleine expansion depuis sa première introduction par Nonnenmacher *et al.* en 1991 [239]. Il s'agit de la microscopie de force à sonde de kelvin (KPFM).

Lorsque deux conducteurs de nature différente (dont le travail de sortie des électrons est différent) sont connectés électriquement, leurs niveaux d'énergie de Fermi s'alignent. Le transfert d'électrons responsable de cet alignement entraîne la création d'une différence de potentiel de contact (CPD) illustré figure C.1 [240]. En appliquant une tension entre les deux métaux, il est possible de compenser la CPD et donc, de la mesurer. Ceci est la méthode de Kelvin.

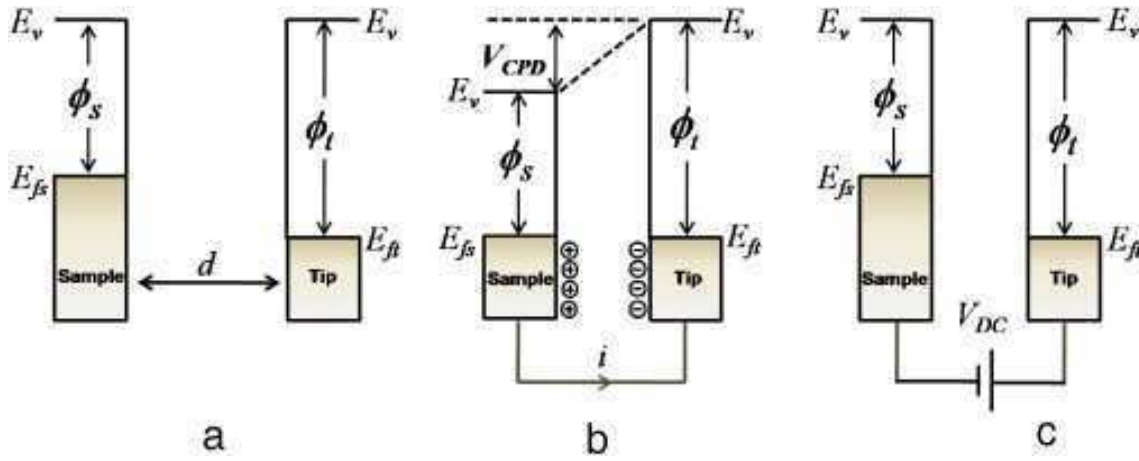


FIG. C.1 Niveaux d'énergie électronique de l'échantillon et de la pointe AFM pour trois cas : (a) la pointe et l'échantillon sont séparés d'une distance d sans contact électrique, (b) la pointe et l'échantillon sont en contact électrique, et (c) une tension externe (V_{dc}) est appliquée entre la pointe et l'échantillon pour annuler la CPD et, en conséquence, la force électrique pointe-surface. E_v est le niveau d'énergie du vide. E_{fs} et E_{ft} sont les niveaux d'énergie de Fermi de l'échantillon et de la pointe respectivement.

C'est le principe de base du KPFM. Une tension est appliquée entre la pointe et l'échantillon de façon à compenser la CPD. La CPD est donc égale à la différence entre le travail de sortie de la pointe et celui de l'échantillon divisée par la charge électronique. En régulant cette tension, à l'aide d'un contrôleur, pour que la CPD soit nulle en tout point, il est alors possible de cartographier sa valeur pour une surface donnée. Le FM-KPFM est un mode privilégié du FM-AFM car il permet d'enregistrer la topographie aussi bien que la CPD qui nous donne le travail de sortie du système étudié. Il permet donc de remonter aux propriétés électroniques locales des échantillons comme illustré figure C.2 [62].

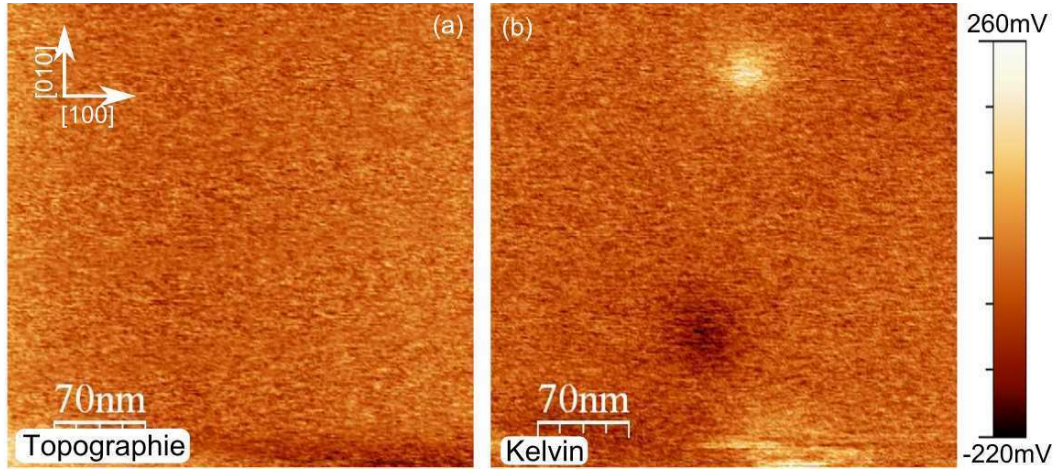


FIG. C.2 Cartographies topographique (a) et Kelvin (b) avec une pointe PtNCH d'une surface de KBr à l'équilibre thermodynamique. Taille des images 350 nm^2 . Les paramètres expérimentaux sont : $f_0 = 296,4 \text{ kHz}$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $A = 2 \text{ nm}$, $f_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 900 \text{ Hz}$ et $U_{\text{mod}}^{\text{KPFM}} = 2 \text{ V}$.

Il apparaît sur l'image KPFM, en (b), deux charges de signe opposé (en noir et en blanc) qui sont invisibles sur l'image topographique FM-AFM en (a).

Lorsque la résolution atomique est atteinte, la CPD est appelée LCPD où le *L* signifie *local*. La LCPD dépend des interactions électrostatiques à l'échelle atomique. Elle est basée sur le concept de Wandelt qui traite les variations à l'échelle atomique du travail de sortie sur des surfaces métalliques [241]. Toutes les théories publiées sur la LCPD attribuent le contraste à l'échelle atomique du CPD à une force courte-portée, due à des interactions microscopiques entre les atomes du bout d'une pointe et ceux de la surface dépendantes de la tension de polarisation.

Dans le cas des surfaces ioniques, Bocquet *et al.* [206] ont obtenu la résolution atomique sur une surface de KBr et ont ensuite développé un modèle analytique décrivant la force électrostatique courte-portée entre une pointe AFM conductrice et un cristal ionique. Ce modèle a ensuite été repris par L. Nony [242] qui a proposé un modèle analytique corrélant le courant de polarisation externe et la LCPD en utilisant une équation non-linéaire pour décrire le mouvement de la pointe.

La résolution sub-nanométrique en LCPD a également été atteinte sur des surfaces semi-conductrices [243–245]. De façon similaire par rapport aux surfaces ioniques, la LCPD trouverait son origine dans les interactions courte-portée causées ici par des interactions covalentes. Récemment, Sadewasser *et al.* [246] ont suggéré que les variations

de LCPD sur les surfaces semi-conductrices sont causées par la formation de dipôle de surface local, dû au transfert de charges entre différents atomes de la surface ou de la redistribution de charge par interaction avec la pointe.

Des calculs théoriques pour les surfaces ioniques et semi-conductrices ont montré que la géométrie de la pointe influe sur la mesure de la LCPD.

Actuellement, aucune résolution subnanométrique en LCPD n'a été rapportées pour des surfaces non-polaires comme les surfaces métalliques.