



**HAL**  
open science

# Applications de la microscopie de force dynamique en mode non-contact : structures supramoléculaires sur surfaces isolantes et microscopie de sonde de Kelvin

Laurent Nony

## ► To cite this version:

Laurent Nony. Applications de la microscopie de force dynamique en mode non-contact : structures supramoléculaires sur surfaces isolantes et microscopie de sonde de Kelvin. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Aix-Marseille Université, 2013. tel-00861989v1

**HAL Id: tel-00861989**

**<https://theses.hal.science/tel-00861989v1>**

Submitted on 14 Sep 2013 (v1), last revised 13 Oct 2013 (v2)

**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.



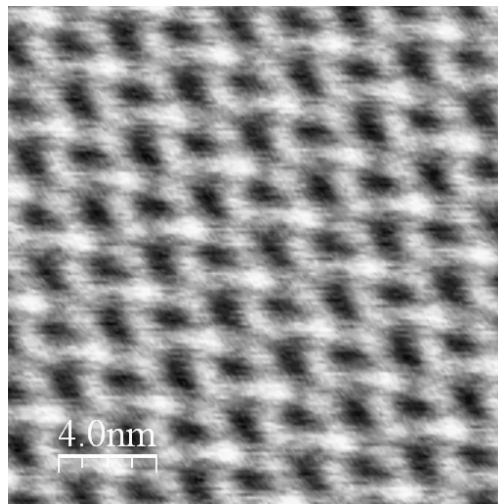
Aix-Marseille Université

## Habilitation à Diriger des Recherches

par Laurent NONY

Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, CNRS UMR 7334

### Applications de la microscopie de force dynamique en mode non-contact : structures supramoléculaires sur surfaces isolantes et microscopie de sonde de Kelvin



Soutenue le 1<sup>er</sup> Juillet 2013 devant le jury constitué de :

- Conrad Becker, Président
- Sébastien Gauthier, Rapporteur
- Thierry Mélin, Rapporteur
- Frank Palmino, Rapporteur
- Benjamin Grévin, Examineur
- Christian Loppacher, Examineur
- Jean-Marc Themlin, Examineur



*à Laurence, Léna, Nelse et Julien*



*"Il faut apprendre à aimer l'irréversible..."<sup>1</sup>  
"... et se souvenir de l'enfance, aussi longtemps qu'il soit permis,  
et la garder comme essence."<sup>2</sup>*

## REMERCIEMENTS

---

Ce manuscrit d'habilitation à diriger des recherches sanctionne douze ans de travail. Les résultats qui vont y être présentés ont été obtenus dans plusieurs laboratoires, de Bâle à Marseille. Ces résultats ne sont pas les « miens », mais la conséquence d'un travail d'équipe intense et quotidien. Ce manuscrit, synthèse en quelques dizaines de pages de ces années de recherche, est le produit de ces échanges avec les collègues que j'ai croisés. Je les remercie tous pour leur aide, consciente ou non, qui m'a enrichi humainement et scientifiquement.

Comment ne pas commencer par Jean-Pierre Aimé? Lui qui m'a fait "entrer en recherche", un jour de Septembre 1997, en me prenant comme doctorant dans son groupe à Bordeaux. Merci à toi, Jean-Pierre.

Comment ne pas continuer avec Ernst Meyer et Rolf Allenspach qui m'ont donné ma chance en tant que post-doctorant? Merci à vous.

Je voudrais exprimer maintenant ma gratitude aux membres de ce jury d'HDR pour leur travail critique sur ce manuscrit : Sébastien Gauthier, que je connais depuis la même époque que Jean-Pierre, qui incarne certainement l'exemplarité scientifique à mes yeux ; Benjamin Grévin, dont l'enthousiasme communicatif m'a parfois permis de rebondir moi-même ; Thierry Mélin, pour avoir eu la clairvoyance de monter Nanokan ; Frank Palmino, pour nos échanges réguliers, et que j'espère avoir convaincu que, non, le STM n'est pas mort face au tuning fork ; Conrad Becker, à qui je confirme que la Science n'est que sémantique et que la notion de "local work function" est abusive sur un isolant massif, à moins qu'on l'interprète au sens de la force d'interaction pointe-surface... Merci à vous.

J'exclus pour l'instant, à dessein, Jean-Marc Themlin et Christian Loppacher, pour qui je réserve mes mots ci-après.

Je souhaiterais poursuivre en saluant les collègues avec lesquels j'ai (pour certains) et continue (pour les autres) d'interagir : Alexis Baratoff, pour son indulgence et sa lenteur légendaire, source de rigueur totale ; Frédéric Chérioux pour son enthousiasme et sa réactivité à nous fournir de nouveaux tectons moléculaires toujours plus spectaculaires, Xavier Bouju pour la collaboration de longue date.

Je complète cette liste en remerciant les collègues de l'équipe Nanostructuration de l'IM2NP avec lesquels j'interagis au quotidien depuis plusieurs années maintenant : à commencer par mon binôme de bureau Luca Giovanelli, mais également Franck Bocquet, Franck Para, Sylvain Clair, Younal Ksari, Mathieu Abel et Mathieu Koudia.

Cette liste serait donc très incomplète sans citer Jean-Marc Themlin et Christian Loppacher. Jean-Marc, Christian, merci sincèrement pour votre soutien et votre confiance

<sup>1</sup> Etienne Klein, "Les tactiques de Chronos",

<sup>2</sup> Les Zoufris Maracas, "Koutémoué", album "Prison dorée"

constants face à mes doutes, votre calme et votre patience face à mon emportement passager. Ils m'ont souvent été utiles. Interagir avec vous m'est riche.

Outre les personnes déjà citées, je souhaiterais encore saluer l'ensemble du groupe de Ernst Meyer à l'institut de Physique de Bâle à l'époque où j'y travaillais : Roland Bennewitz, Enrico Gnecco, Anisoara Socoliuc, Oliver Pfeiffer, Dominic Schaër, Sabine Maier et Hans-Rudolf Hidber ; d'autres personnes de l'institut à l'époque : Régina Hoffmann et Nicolas Pilet ; toujours à Bâle, mais plus récemment : Shigeki Kawai et Thilo Glatzel ; les collègues d'IBM Zürich : Gerhard Meyer et Reto Schlittler ; les autres collègues français : Rodolphe Boisgard, Gérard Couturier, Fabien Castanié, Jérémie Bouloc, Antoine Hinaut et Ania Amrous.

Je voudrais maintenant terminer en citant ceux de mon "cercle" de proches, puisque c'est un mot apparu sur la toile récemment, donc forcément à la mode... Merci à toi, Laurence, pour ce que nous avons construit et partagé jusque-là. Merci à vous, Léna et Nelse, mes enfants, qui me faites relativiser au quotidien le lien entre théorie et expérience de l'éducation. Je vous embrasse. Merci à toi, Julien, pour tout ce qui continue de nous lier malgré nos choix de vie. Je te dédie la citation des Zoufris Maracas en en-tête.

Merci enfin à vous, Christophe, Adrian, Rémy, Thomas et toi, Magali, pour tout ce que vous m'apportez et la richesse de nos relations.

Sans vous tous, ce manuscrit n'existerait pas.

## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
1	PARCOURS DEPUIS LE DÉBUT DU POST-DOCTORAT	3
1.1	Parcours professionnel	3
1.2	Thématique de recherche	4
1.3	L'équipe Nanostructuration de l'IM2NP	5
1.4	Avant propos	7
<b>II</b>	<b>TRAVAUX DE RECHERCHE : NOVEMBRE 2001-MAI 2012</b>	<b>9</b>
2	DÉVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	11
2.1	Développements instrumentaux	11
2.1.1	Dispositif expérimental	11
2.1.2	Modifications apportées sur le VT-AFM	12
2.1.3	Travail sur les pointes et les cantilevers	18
2.1.4	Autres éléments	21
2.2	L'AFM en mode non-contact (nc-AFM)	23
2.2.1	Contexte	24
2.2.2	Modélisation de la dynamique du cantilever	25
2.2.3	Spécificités de l'AFM non-contact	29
2.2.4	Courbes spectroscopiques de force	32
2.2.5	Calibration de l'amplitude des oscillations	33
2.2.6	Le problème inverse : $F_{\text{int}}(\Delta f)$	36
2.2.7	Petites amplitudes d'oscillation	37
2.2.8	Processus dissipatifs	40
2.2.9	Implémentation expérimentale	41
2.2.10	Considérations temporelles et réglages des blocs	44
2.2.11	Résumé des points clés de l'AFM non-contact	46
2.3	Microscopie de sonde de Kelvin	47
2.3.1	Principe général	47
2.3.2	Implémentation(s) expérimentale(s)	48
2.3.3	« Amplitude Modulation-KPFM »	51
2.3.4	« Frequency Modulation-KPFM »	51
2.3.5	Considérations temporelles	53
2.4	Illustrations expérimentales	54
3	ASSEMBLAGES MOLÉCULAIRES SUR HALOGÉNURES D'ALCALINS	63
3.1	Contexte	63
3.2	Types d'épitaxie pour les systèmes organiques-inorganiques	66
3.3	Revue bibliographique	68
3.4	Quelques résultats	77
3.4.1	Procédure expérimentale	78
3.4.2	Sub-Phthalocyanines sur KBr(001)	79
3.4.3	Acide di-borique sur KCl(001)	81
3.4.4	Hexahydroxytriphénylène sur KCl(001)	84
3.5	Etape de validation	88
3.6	Synthèse	93
4	LE SIMULATEUR NC-AFM/KPFM	95

4.1	Contexte	95
4.2	Concept du simulateur	95
4.3	Quelques résultats	97
4.4	Synthèse	98
5	NOUVEAUX PARADIGMES EN MICROSCOPIE DE SONDE DE KELVIN	101
5.1	Contexte	101
5.2	Quelques résultats	102
5.2.1	Pointe+aspérité face à un cristal ionique polarisable :	102
5.2.2	Pointe+atome polarisable face à un film ionique mince incluant des charges polarisables :	109
5.2.3	Pointe+cluster ionique chargé et polarisable face à un cristal ionique polarisable :	110
5.3	Synthèse	112
III	PROJET DE RECHERCHE	115
6	DÉVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX	117
6.1	Vers les petites amplitudes via la technique bimodale	117
6.2	Nouvelle électronique de contrôle	119
6.3	Mesures à basse température	120
7	DÉVELOPPEMENTS FONDAMENTAUX	123
7.1	Processus de croissance sur des substrats isolants	123
7.2	Mesures avec de la lumière	124
7.3	Autres développements en relation avec des molécules	126
7.4	Calculs avec le simulateur : mesure de charges à l'échelle atomique	127
8	DÉVELOPPEMENTS VERS L'APPLIQUÉ	129
8.1	Propriétés de transport	129
8.2	Photovoltaïque organique	130
IV	CONCLUSION	133
9	CONCLUSION	135
V	CURRICULUM VITAE	137
	BIBLIOGRAPHIE	151



Première partie

## INTRODUCTION

*"Entre l'envie et le regret,  
il y a un point qui s'appelle le présent."*<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> Sylvain Tesson, "Dans les forêts de Sibérie"



## PARCOURS DEPUIS LE DÉBUT DU POST-DOCTORAT

---

Faire de la « Science » aujourd’hui est une histoire de chance : le bon stage de DEA (pardon !, de Master2), la bourse de thèse, le bon post-doctorat, les bonnes rencontres, puis LE poste, dont la raréfaction est atterrante, et dans le bon groupe de recherche de surcroît. J’ai eu cette chance,..., par une succession de hasards.

Ce manuscrit dresse un bilan de ces hasards formalisés en travaux de recherche depuis le début de ma période post-doctorale<sup>1</sup>, en Novembre 2001. Il est articulé autour de cinq parties thématiques, scindées en plusieurs chapitres.

Cette première partie précise le cadre administratif et scientifique de mes travaux de recherche.

La présentation synthétique de ces travaux sur la période Novembre 2001-Mai 2012 est faite en deuxième partie, synthèse nécessaire au pourquoi et au « quoi » du projet de recherche, lui détaillé en troisième partie.

Mon Curriculum Vitae, détaillant mes activités d’encadrement, d’enseignements, de responsabilités dans les projets scientifiques ainsi que ma production scientifique, est donné après la conclusion, dans la partie v.

### 1.1 PARCOURS PROFESSIONNEL

Mon parcours professionnel depuis le doctorat est reporté sur le tableau synoptique suivant :

Type de contrat	Employeur	Période
Maître de conférences (titulaire)	Univ. d’Aix-Marseille III	Depuis Fév.2006
Maître de conférences (stagiaire)	Univ. d’Aix-Marseille III	Fév.2005
Post-doctorat	Univ. de Bâle (Groupe de E.Meyer)	Janv.2003 - Janv.2005
Post-doctorat	Laboratoire d’IBM Zürich (Groupe de R.Allenspach)	Nov.2001 - Déc.2002
ATER (1/2 poste)	Univ. Bordeaux I	Sept.2000 - Août 2001
Allocation de recherche MENR (doctorat)	Univ. Bordeaux I	Oct.1997 - Août 2000

J’ai intégré la « Faculté des Sciences et Techniques » (FST) de Saint-Jérôme à Marseille en Février 2005 sur un poste de maître de conférences de la 28<sup>ème</sup> section

<sup>1</sup> de laquelle j’exclus mon poste de demi-ATER à l’université de Bordeaux I jusqu’à fin Août 2001, cf. le tableau synoptique ci-après.

du CNU. L'établissement était alors composante de l'université Paul Cézanne d'Aix-Marseille III. Cette dernière est devenue depuis le 1<sup>er</sup> Janvier 2012 « Aix-Marseille Université ». Ce poste a été rattaché à l'Institut Matériaux, Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP)<sup>2</sup>, au sein de l'équipe Nanostructuration. L'équipe était à ce moment sous la direction du professeur Louis Porte<sup>3</sup>. A ce jour, elle est dirigée par le professeur Jean-Marc Themlin<sup>4</sup>. J'ai été titularisé dans ma fonction un an plus tard.

Ce poste est arrivé après une période post-doctorale de trois ans et demi effectuée en Suisse. Si l'ensemble de cette période s'inscrit dans une même cohérence scientifique, elle doit être divisée en deux parties concernant son volet « administratif », dont il est nécessaire de préciser le contexte particulier.

La première partie du post-doctorat a été initiée dans le cadre d'un projet européen intitulé « Bottom Up Nanomachines » (BUN)<sup>5</sup>. Ce projet a débuté en Janvier 2000 pour se terminer en Juin 2003. Il était porté par un consortium de huit partenaires européens, dont le laboratoire de recherche d'IBM à Zürich. J'ai ainsi intégré en Novembre 2001 le laboratoire de recherche d'IBM dans le groupe de Rolf Allenspach<sup>6</sup>. Le projet avait alors débuté depuis près de deux ans. La période de financement par IBM a duré quatorze mois, pour se terminer fin Décembre 2002. Toutefois sur cette période, je n'ai pas travaillé à IBM. Des raisons à la fois techniques et la collaboration de longue date entre IBM et le groupe d'Ernst Meyer<sup>7</sup> de l'institut de physique à l'université de Bâle ont conduit à ce que je sois en fait détaché d'IBM à Bâle. Ainsi, bien que financé par IBM, j'ai travaillé quotidiennement à l'institut de physique de Bâle, au sein de l'équipe d'Ernst Meyer, jusqu'en Décembre 2002.

La deuxième partie du post-doctorat (période Janv.2003-Janv.2005) s'est « naturellement » poursuivie au sein de l'équipe d'Ernst Meyer. Sur l'ensemble de cette période, le projet de recherche initié avec IBM est resté inchangé.

## 1.2 THÉMATIQUE DE RECHERCHE

Le projet BUN se positionnait dans le contexte des dispositifs mono-moléculaires pour l'électronique moléculaire sur lesquels nous reviendrons dans la partie suivante, au chapitre 3. Son objectif principal visait à concevoir, synthétiser pour chercher à exploiter les propriétés électroniques et/ou mécaniques de molécules individuelles en vue de créer des blocs fonctionnels (transistors/mémoires moléculaires...). L'interconnexion entre ces blocs devait ensuite permettre l'élaboration d'une architecture fonctionnelle plus complexe, par exemple un calculateur moléculaire, susceptible d'être adressée par un ensemble de pistes et d'électrodes métalliques créées artificiellement sur la surface.

Dans ce cadre, l'objectif (ambitieux) du partenaire IBM Zürich/Institut de Physique de Bâle était triple :

2 UMR 7334 CNRS, directeur R.Bouchakour; rachid.bouchakour@im2np.fr. A cette date, l'institut était encore le « Laboratoire Matériaux et Micro-électronique de Provence », L2MP, dirigé par Michel Lannoo.

3 louis.porte@im2np.fr

4 jean-marc.themlin@im2np.fr

5 Le rapport final de BUN, trop long pour être mis en annexe, peut-être fourni à la demande. Son coordinateur était Christian Joachim, actuellement DR1 au sein du Groupe NanoSciences (GNS) du CEMES à Toulouse; joachim@cemes.fr

6 ral@zurich.ibm.com

7 ernst.meyer@unibas.ch

- identifier un couple molécule-substrat isolant qui permette la croissance d'un film moléculaire ordonné à température ambiante. Evaluer ensuite la possibilité de passer à un petit groupe de molécules pour tendre enfin vers une molécule isolée.
- caractériser structurellement le film ou le groupe de molécules obtenu en microscopie à force atomique à haute résolution sous ultra-vide.
- identifier des propriétés mécaniques et/ou électroniques propres à une molécule isolée, le cas échéant.

Les substrats isolants ont deux intérêts majeurs pour l'électronique moléculaire. D'une part, ils permettent le découplage des états électroniques de la molécule adsorbée de ceux de la surface, donc sont peu à même d'influencer la fonctionnalité du dispositif, et d'autre part l'architecture d'adressage du dispositif final (pistes et électrodes métalliques) ne peut se faire que sur une surface isolante.

Par ailleurs, le développement de composants organiques fonctionnels performants passe par une compréhension fondamentale du comportement de molécules individuelles adsorbées. Cela ne peut se faire que sur une surface dont la qualité cristalline et la propreté sont maîtrisées, ce qui nécessite de travailler dans un environnement ultra-vide (pression  $<10^{-10}$  mbar).

Enfin, la caractérisation structurale d'assemblages moléculaires sur des substrats isolants dans un tel environnement implique l'utilisation d'une technique de champ proche spécifique : la microscopie à force atomique en non-contact. En effet, si la microscopie à effet tunnel (STM) permet de sonder dans l'espace direct et avec une résolution latérale et verticale de quelques fractions d'angström la densité locale d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi entre une nano-pointe et une surface métallique, elle ne peut être appliquée sur des surfaces isolantes. Au contraire, la Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique basée sur la mesure de forces d'interactions locales (van der Waals, électrostatiques, magnétiques...) entre une nano-pointe et la surface, ce qui ne la restreint donc pas aux seules surfaces métalliques. Or, depuis 1995, une technique spécifique d'AFM dynamique exploitable sous ultra-vide dite de non-contact (Non-contact Atomic Force Microscopy, nc-AFM), ou de modulation de fréquence (FM-AFM), s'est développée. Elle a montré qu'elle permettait d'obtenir sur des surfaces la résolution atomique, *i.e.* de produire des images de surfaces isolantes corruguées atomiquement (type halogénures d'alcalins ou oxydes) avec des contrastes latéraux et verticaux sensiblement identiques à ceux obtenus en STM sur des surfaces métalliques.

### 1.3 L'ÉQUIPE NANOSTRUCTURATION DE L'IM2NP

C'est fort de cette expérience post-doctorale que j'ai été recruté en 2005 au sein de l'équipe Nanostructuration de l'IM2NP, avec pour objectif de développer une nouvelle thématique concernant l'étude de l'adsorption de molécules organiques sur des surfaces isolantes. Ceci a conduit à l'acquisition et au développement instrumental d'un AFM ultra-vide, ce que nous détaillons dans la partie suivante (chapitre 2, section 2.1).

L'équipe Nanostructuration fait partie du département « Matériaux et Nanosciences » de l'IM2NP. Elle est répartie sur deux sites de l'institut, l'un sur le campus de la FST

à Marseille, l'autre sur le campus de l'université de Toulon. Elle est actuellement constituée de dix-sept permanents (quatre professeurs, deux chargés de recherche CNRS, deux ingénieurs d'études CNRS, huit enseignants-chercheurs et un ingénieur d'études d'AMU) sous la direction de Jean-Marc Themlin.

La thématique générale de l'équipe est la réalisation de structures de dimensions nanométriques supportées par des surfaces, en tirant profit de l'organisation spontanée de la matière déposée sur des surfaces solides. L'équipe étudie ainsi des assemblages moléculaires qui se forment sur une surface à partir du dépôt en phase vapeur de molécules organiques, fonctionnalisées ou non à leur périphérie. L'approche consiste à appliquer les concepts de la chimie supramoléculaire, notamment à créer des liaisons hydrogènes entre molécules complémentaires. On réalise ainsi artificiellement des architectures supramoléculaires étendues, de pas nanométrique, dont la structure est déterminée par la configuration des groupements terminaux et les interactions molécule-substrat.

Les mécanismes de croissance et d'auto-organisation, sont étudiés et caractérisés en ultra-vide, par STM sur surfaces métalliques et par AFM non-contact sur surfaces isolantes. Les spectroscopies de photoémission directe de niveaux de coeur (XPS) ou de bande de valence (UPS) et de photoémission inverse (IPES) sont mises en oeuvre pour l'obtention des propriétés électroniques de ces assemblages moléculaires originaux.

Dans sa configuration Marseillaise, l'équipe est scindée en trois « blocs » d'activités interagissant autour de la même thématique de caractérisation de structures moléculaires sur surfaces :

- la première se focalise sur l'étude de phases organiques supramoléculaires ou polymérisées sur surfaces métalliques (Cu, Ag ou Au) en STM.
- la deuxième se focalise sur l'étude des propriétés électroniques des couches moléculaires par techniques de spectroscopies de photo-électrons (UPS, XPS et IPES) sur métaux ou semi-conducteurs à large gap.
- la troisième, qui me concerne, donc initiée depuis 2005, se focalise sur l'étude des phases supramoléculaires sur des isolants ou des surfaces de semi-conducteurs à large gap par microscopie à force atomique en non-contact.

Cette dernière thématique implique un professeur : Christian Loppacher<sup>8</sup> ; deux maîtres de conférences : Franck Bocquet<sup>9</sup> et moi-même ; et un ingénieur d'étude, Franck Para<sup>10</sup>.

J'ai pris part au développement de cette thématique après l'acquisition par l'équipe d'un AFM ultra-vide commercial de la société Omicron<sup>11</sup> (modèle VT-AFM) dans le courant 2007. Le recrutement dans l'équipe en Septembre de la même année de Christian Loppacher, spécialiste de la technique et de l'étude de couches organiques sur surfaces, a permis de renforcer et d'accélérer le développement instrumental de la thématique.

<sup>8</sup> christian.loppacher@im2np.fr, recruté en 28<sup>ème</sup> section du CNU en Septembre 2007

<sup>9</sup> franck.bocquet@univ-amu.fr ; maître de conférences en 33<sup>ème</sup> section du CNU et intégré à l'équipe en Janvier 2008

<sup>10</sup> franck.para@im2np.fr, recruté en Septembre 2010

<sup>11</sup> <http://www.omicron.de/en/home>

#### 1.4 AVANT PROPOS

La continuité entre mes travaux de recherche sur la période post-doctorale et ceux au sein de l'équipe Nanostructuration explique la cohérence scientifique de mon parcours depuis le début du post-doctorat. C'est la raison pour laquelle ceux-ci seront présentés dans la partie suivante sous la forme d'un seul bloc continu, structuré autour de chapitres thématiques. Il n'y aura donc pas de partie « IBM Zürich », « Groupe de E.Meyer à Bâle » ou « Equipe Nanostructuration ». Nous préciserons, le cas échéant, à quel moment du parcours scientifique et dans quel contexte ils ont été obtenus.

Je dois également préciser que ce document n'est pas exhaustif. Mes travaux les moins significatifs ne sont pas reportés.





## Deuxième partie

TRAVAUX DE RECHERCHE : NOVEMBRE 2001-MAI 2012

*"Tu te bats avec ton infiniment petit  
contre la peur de cet infiniment grand qui est au fond de toi."*<sup>12</sup>

La première partie a précisé mon profil scientifique depuis la fin du doctorat, sans le détailler. Ce parcours peut se résumer à deux thèmes centraux :

1. L'analyse de la technique nc-AFM : origine du contraste des images, influence de l'instrumentation sur les mesures...
2. L'étude de l'adsorption de molécules organiques sur des substrats isolants en nc-AFM

Depuis une dizaine d'années, mes publications reflètent mon implication autour de ces deux thèmes qui y sont indissociables.

Cette deuxième partie résume mes travaux de recherche depuis le début du post-doctorat. Elle s'organise autour de quatre chapitres. Pour des raisons de concision, beaucoup d'aspects ne seront pas complètement développés. Le lecteur intéressé trouvera dans les articles cités des informations complémentaires.

Le chapitre 2 décrit les développements instrumentaux auxquels j'ai pris part (uniquement sur ma période marseillaise, *i.e.* depuis 2005), et introduit les techniques d'AFM non-contact et de sonde de Kelvin (Kelvin Probe Microscopy, KPFM) que nous exploitons sur l'instrument. Le chapitre 3 présente, au moyen de trois exemples, les principaux résultats obtenus avec des molécules sur des halogénures d'alcalins depuis 2004. La gradation dans la qualité de la description des systèmes montre la compréhension croissante que nous en avons et toute leur richesse. Le chapitre 4 présente un travail initié en 2003 de modélisation de l'instrumentation qui a conduit à une meilleure compréhension de l'origine du contraste observé expérimentalement avec certains signaux de mesures. Enfin, le chapitre 5 traite des travaux de modélisation menés depuis 2008 sur l'origine du contraste à l'échelle atomique observé dans le signal mesuré en KPFM, la différence de potentiel de contact entre la pointe et la surface (Contact Potential Difference, CPD).

---

<sup>12</sup> Bernard Giraudeau, "Les dames de nage"



## DÉVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

---

### 2.1 DÉVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX

Depuis 2007, nous avons développé à l'IM2NP un dispositif expérimental dédié à la préparation et à l'analyse des dépôts moléculaires sur des surfaces isolantes. Il est fonctionnel depuis Janvier 2008 et est constitué de deux chambres ultra-vide interconnectées.

Nous détaillons dans cette section ses spécificités ainsi que celles de l'instrumentation qui y est rattachée.

#### 2.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif est représenté sur la figure 1. La pression de base dans les chambres de préparation et d'analyse est de  $2.10^{-10}$  mbar. La chambre de préparation contient les dispositifs usuels pour l'étude de l'adsorption de molécules organiques sur surfaces : évaporateurs de molécules avec quartz en regard pour la calibration du taux d'évaporation, fours pour recuits, canon ionique...

Cette chambre comporte deux stations de sublimation des molécules. Il s'agit d'évaporateurs de type cellule de Knudsen : l'un, dit « fixe », ne peut pas être rempli sans casser le vide dans l'enceinte ; le second, dit « amovible », lui peut être sorti pour être rempli à nouveau (cf. fig.2a-). Comme beaucoup d'éléments sur notre dispositif, les évaporateurs sont « home-made ». Ils sont constitués de creusets en nitrure de bore pyrolytique (PBN) rainurés sur leur périphérie pour un contact optimal avec le filament, ce qui leur confère une bonne stabilité thermique (cf. ci-après). La compacité de ces dispositifs fait qu'il est difficile de leur adapter un thermocouple pour la mesure de la température de sublimation des molécules. Les dépôts moléculaires sont donc faits à « puissance filament constante », en ayant préalablement calibré le taux d'évaporation avec une balance à quartz. Une interface LabVIEW que nous avons développée permet le contrôle de l'alimentation qui fournit le courant aux filaments des évaporateurs. Elle intègre un régulateur proportionnel-intégral pour le mode « puissance constante ». Le choix du PBN, la bonne couverture du creuset par le filament et la régulation de puissance permettent d'assurer des taux d'évaporation linéaires sur de longues périodes de temps (environ 15 minutes, cf. fig.2b-), donc d'avoir des conditions de dépôts assez reproductibles après thermalisation préalable du creuset, soit environ 15 minutes.

Les dépôts sont toujours faits après une phase de dégazage du solide moléculaire présent dans le creuset afin d'éliminer l'eau et les solvants qu'il contient pendant environ une journée (ou une nuit). Cette phase induit des remontées de pression significatives ( $> 10^{-8}$  mbar). La puissance nominale de sublimation est fixée par la calibration du taux d'évaporation qui doit atteindre quelques angströms par minute (cf. fig.2b-).

Il faut n'accorder qu'un crédit relatif à cette valeur puisque la masse volumique du cristal moléculaire en train d'être déposé n'est en général pas connue, et le coefficient

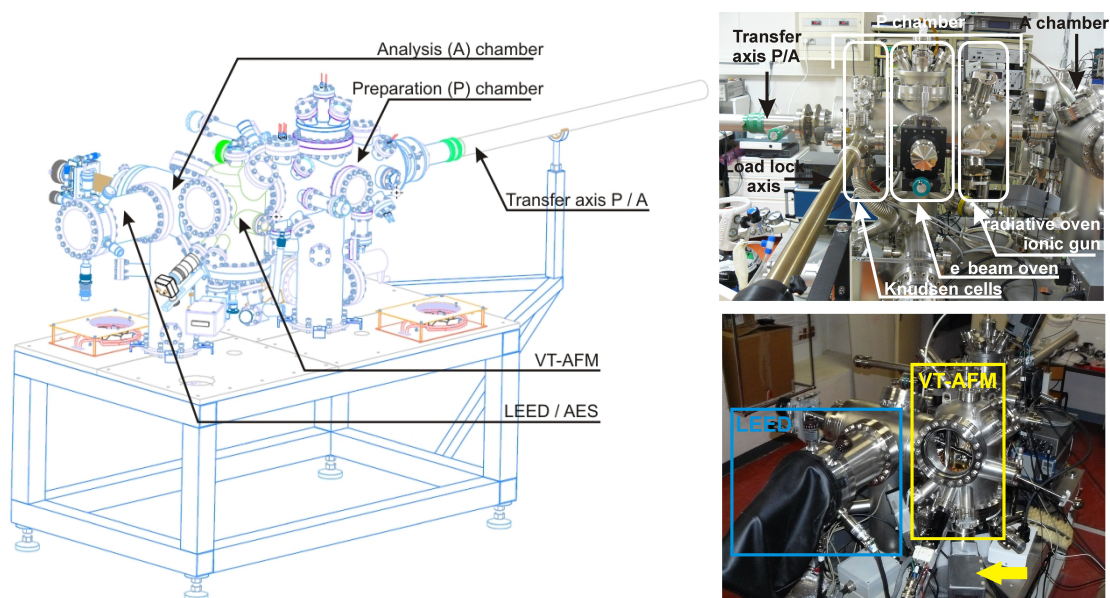


FIGURE 1: Schéma d'ensemble du dispositif ultra-vide avec les deux chambres, le VT-AFM et le LEED.

de collage des molécules sur le quartz et sur le substrat n'est pas le même. Néanmoins, l'expérience montre que l'on contrôle assez bien les dépôts. Dans ces conditions, les dépôts durent de une à quelques minutes, avec des taux de recouvrement sur la surface variant du dixième de monocouche à quelques monocouches. Pendant le dépôt, la pression dans l'enceinte n'excède pas  $5.10^{-9}$  mbar.

Par ailleurs, la chambre contient deux fours pour les recuits des échantillons. L'un permet de chauffer les échantillons par rayonnement ( $T_{\max} \simeq 600^{\circ}\text{C}$ ), l'autre par bombardement électronique ( $T_{\max} \simeq 1400^{\circ}\text{C}$ ). Ce dernier a été optimisé pour réduire au maximum le rayonnement et ne pas chauffer l'enceinte. Nous pouvons ainsi préparer des échantillons à haute température ( $\simeq 1300^{\circ}\text{C}$ ) tout en conservant une pression inférieure à  $5.10^{-10}$  mbar.

La chambre d'analyse contient le VT-AFM dont nous détaillons les caractéristiques ci-après et un LEED bas courant de la société OCI<sup>1</sup> (courant de faisceau primaire minimal :  $\simeq 20$  pA). Le LEED bas courant permet notamment de faire des clichés de diffraction sur des isolants sans risquer de les charger (cf. fig.3).

### 2.1.2 Modifications apportées sur le VT-AFM

Notre VT-AFM (modèle XA) est un AFM ultra-vide capable de fonctionner avec un échantillon froid ou chaud (température variable, « VT ») : de 25 K grâce à un cryostat à flux, à 450 K. Mais seul l'échantillon peut être refroidi, la pointe restant à température ambiante. C'est un AFM « classique », basé sur la technique de détection optique de l'oscillation du cantilever : le laser focalisé sur le cantilever est réfléchi par lui vers un photodétecteur 4 quadrants (PSD). Le schéma du trajet optique dans l'instrument est reporté sur la figure 4a-. La lumière est produite et injectée dans une fibre optique *ex situ*. Elle est ensuite introduite sous ultra-vide via un passage optique type FC-APC, puis amenée sur le cantilever par la fibre.

<sup>1</sup> <http://www.ocivm.com/>

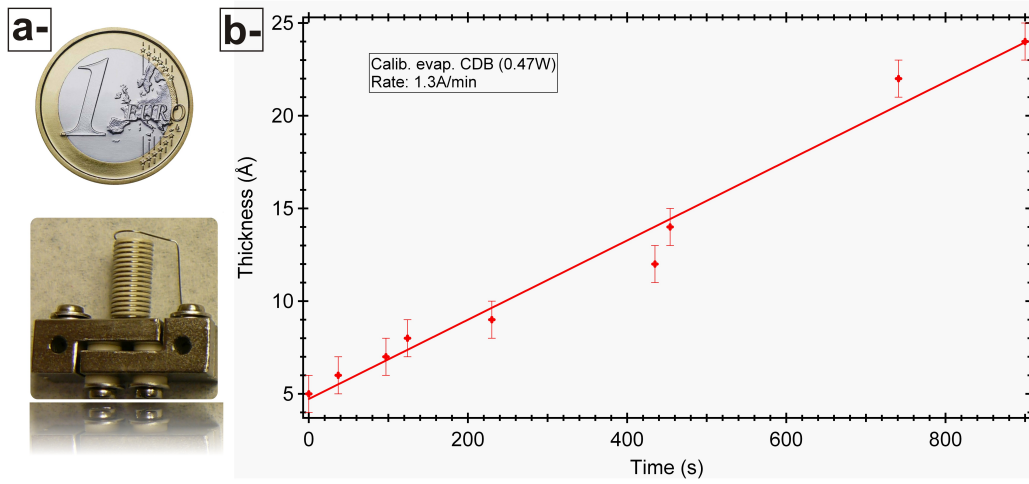


FIGURE 2: a-Évaporateur amovible de molécules utilisé dans notre dispositif expérimental. b-Calibration d'un dépôt moléculaire. La sublimation des molécules débute quand le taux d'évaporation est linéaire. On a arbitrairement laissé l'évaporation se faire sur un temps long pour se figurer la stabilité de l'évaporateur, ici sur plus de 15 minutes. La valeur de  $1,3\text{Å}/\text{min}$  indiquée par l'ajustement linéaire n'est que qualitative (cf. texte).

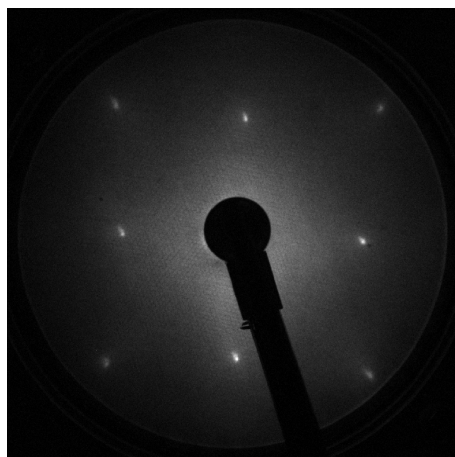


FIGURE 3: Cliché LEED sur un échantillon de  $\text{KCl}(001)$  enregistré à 98 eV. Le courant de faisceau est de 150 nA.

L'électronique de contrôle de l'instrument est constituée d'un ensemble de blocs analogiques et digitaux de la société RHK<sup>2</sup> (modèle SPM<sub>100</sub>+PLL ProII). Elle remplace intégralement l'électronique originelle de Omicron. C'est une électronique « classique » pour le nc-AFM, avec une PLL digitale sur laquelle nous reviendrons (section 2.2). L'électronique inclut en outre un préamplificateur *ex situ* avec un gain d'amplification  $V/I$  de 22000 et de bande passante 800 kHz.

Nous avons choisi d'effectuer une première optimisation du VT-AFM en remplaçant le laser original d'Omicron par une diode laser de la société Superlum<sup>3</sup> ( $\lambda = 844$  nm, modèle SLD-371-HP1-DIL-SM-PD) dont la longueur de cohérence (largeur à mi-hauteur du pic spectral : 47 nm), plus courte que celle du laser original, réduit les effets d'interférences sur le photodétecteur induites par pertes optiques (importantes, cf. item ci-après « Autres optimisations possibles ») pendant le trajet optique du faisceau sous ultra-vide et qui peuvent potentiellement parasiter la détection. Elle est également moins sensible au bruit par changement de mode dans la cavité laser (« hopping mode »). Enfin, sa puissance de sortie adaptable permet d'injecter la quantité de lumière adéquate pour ne pas trop chauffer les échantillons et risquer de dégrader par exemple nos couches moléculaires tout en conservant un signal détecté maximal. Nous utilisons une puissance en sortie de diode qui varie entre 1 et 4 mW contre les 7 mW nominaux du laser d'Omicron, ce qui assure un niveau de détection acceptable (cf. ci-après).

Une seconde optimisation majeure de l'instrument, effectuée en Novembre 2012, réside dans le développement et l'adaptation dans le microscope d'un préamplificateur large bande. Originellement, le VT-AFM possède un préamplificateur *ex situ* (cf. schéma figure 4a-). Cette solution n'est que partiellement satisfaisante du point de vue du rapport signal sur bruit de la détection des oscillations du cantilever à cause de la longueur des câbles entre le photodétecteur et le préamplificateur, de l'ordre de 50 cm, qui peut dégrader les signaux par effets capacitifs. L'introduction du préamplificateur sous vide ne donc être que positive. Le choix de la large bande tient du fait que nous souhaitons pouvoir détecter les modes propres de flexion (harmoniques) d'ordres supérieurs du cantilever. Ce choix résulte de plusieurs raisons que nous allons détailler dans ce chapitre et sur lesquelles nous reviendrons dans le projet de recherche en partie iii. Dans ce cadre, nous discriminerons par la suite le mode propre fondamental en flexion (indice « 0 » dans les notations) de ses harmoniques. Ainsi le deuxième mode propre sera la première harmonique (indice « 1 » dans les notations), etc.

Les cantilevers que nous utilisons pour l'essentiel sont des PPP-NCL de chez Nanosensors<sup>4</sup>. Ils sont achetés sans coating (couche d'Or ou de PtIr) en face arrière ou du côté de la pointe. Leurs dimensions caractéristiques sont (Longueur  $\times$  largeur  $\times$  épaisseur) :  $225 \mu\text{m} \times 38 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ . Le choix de ces leviers tient du fait qu'ils présentent de bonnes performances dynamiques avec une raideur suffisante, de l'ordre de 40 N/m, pour faire du nc-AFM<sup>5</sup>. Avec eux, la fréquence de résonance du mode propre fondamental de flexion est environ  $f_0 = 150$  kHz. Donc la première harmo-

2 <http://rhk-tech.com/>

3 <http://www.superlumdiodes.com/>

4 <http://www.nanosensors.com>, <http://www.nanosensors.com/PPP-NCL.htm>

5 On entend par là que, avec les amplitudes utilisées, la force de rappel est toujours plus grande que la force d'interaction,  $F_r = k_0 A_0 > F_{int}$ , et donc aussi que la condition de saut au contact,  $|\partial F_{int}/\partial z| > k_0$ , n'est jamais remplie.



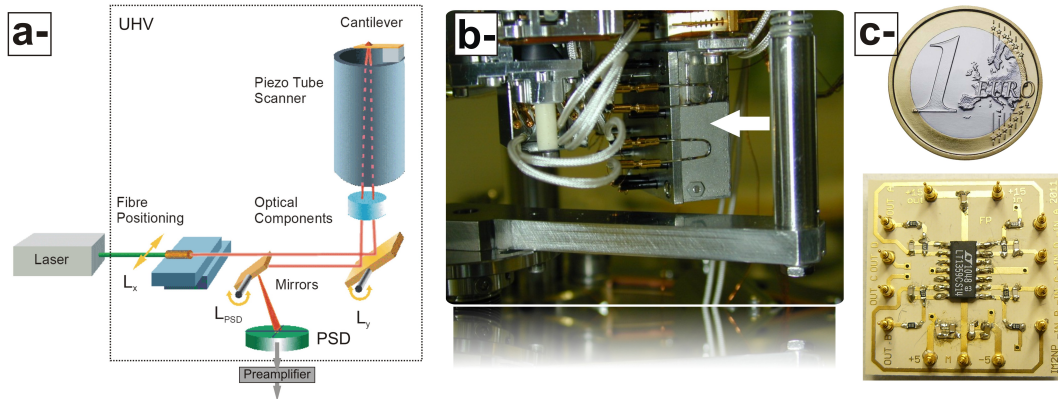


FIGURE 4: a-Schéma du trajet optique de la lumière dans le VT-AFM, d'après Omicron. On a fait figurer le préamplificateur RHK ex situ. b-Photo du boîtier d'accueil du préamplificateur in situ (flèche blanche) présenté en c- et placé sous la platine principale du VT-AFM. Les 4 pins d'entrée des signaux A, B, C et D en provenance du PSD avant préamplification sont visibles. c-Photo du préamplificateur large bande compatible ultra-vide implanté dans le microscope depuis Novembre 2012.

nique est [177]  $f_1 \simeq 6,3f_0 \simeq 1$  MHz. Or, le préamplificateur *ex situ* Omicron a une bande passante de 400 kHz et celui de RHK, une bande passante de 800 kHz.

Si l'extension de la bande passante du préamplificateur tend à augmenter le niveau de bruit de l'instrument, l'optimisation de son design et le fait qu'il soit situé *in situ* permet néanmoins d'augmenter la sensibilité de détection. Nous avons ainsi développé un préamplificateur compatible ultra-vide de bande passante 3 MHz (cf. fig.4c-). Sa fonction de transfert est reportée en figure 5a-. Celle d'un passe-bas du premier ordre avec une fréquence de coupure à 3 MHz figure en même temps. L'accord qualitatif entre les deux courbes est bon.

Le préamplificateur est placé derrière le PSD Omicron dans un boîtier de blindage développé à l'IM2NP et qu'Omicron a (gracieusement) adapté sur notre VT-AFM avant son achat (cf. flèche blanche, fig.4b-). Je souhaite dans ce cadre remercier sincèrement Mrs. Claude Viguier, représentant Omicron en France et Matthias Metz, ingénieur d'étude chez Omicron, qui ont rendu possible cette adaptation. Le PSD Omicron<sup>6</sup> a une bande passante de 15 MHz et est alimenté avec une tension inverse de 15 V. Il n'est donc pas un élément limitant pour l'extension la bande passante de détection.

Le circuit du préamplificateur est celui d'un transimpédance avec un gain de conversion V/I de 2200. Il est alimenté en +/-5 V et consomme 10 mA sur chaque entrée, soit une puissance dissipée totale d'environ 200 mW, ce qui est suffisamment faible pour ne pas trop chauffer l'environnement immédiat tout en permettant un fonctionnement stable du circuit sous ultra-vide. Son composant principal est un quadri-amplificateur opérationnel de chez Linear Technology<sup>7</sup>, le LT1359, afin de limiter le volume de PCB introduit dans le vide. Les autres composants sont des CMS. Les pistes du circuit ont été développées sur un matériau dédié et compatible ultra-vide, du TMM10 de la société Rogers<sup>8</sup> (cf. fig.4c-).

6 dont une close de confidentialité avec Omicron m'interdit de révéler les références

7 <http://www.linear.com/product/LT1359>

8 <http://www.rogerscorp.com/acm/products/14/TMM-Thermoset-Microwave-Laminates-Thermoset-ceramic-loaded-plastic.aspx>

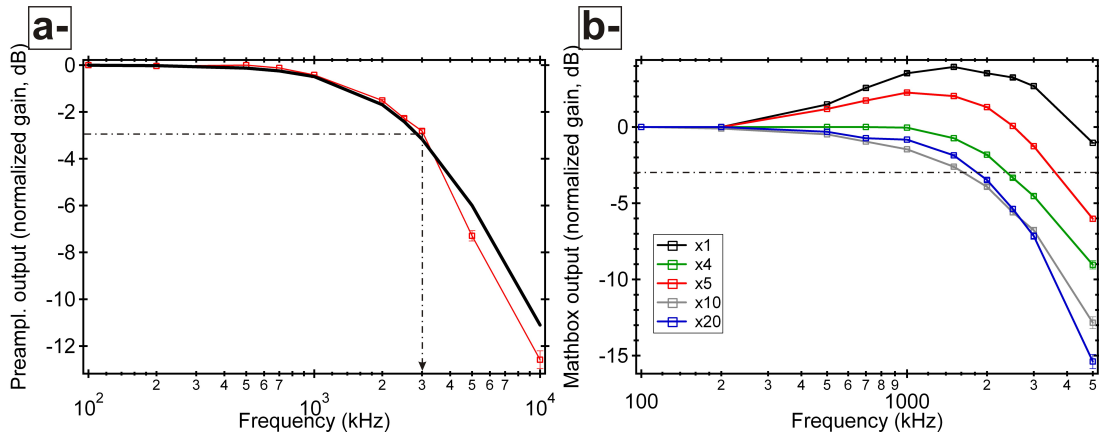


FIGURE 5: a-Fonction de transfert de l'un des quatre canaux du préamplificateur *in situ* (trois autres identiques). Le gain en dB a été normalisé. La courbe théorique de la fonction de transfert d'un filtre passe-bas du premier ordre avec  $f_{-3dB} = 3$  MHz est superposée. L'accord entre les courbes est bon. b-Fonction de transfert de l'ensemble préamplificateur *in situ*+mathbox (cf. texte). La mathbox modifie la réponse globale de l'ensemble, mais la bande passante reste préservée.

Nous avons dû également développer une nouvelle électronique de conditionnement (*ex situ*) des signaux A, B, C et D du PSD avec une bande passante compatible avec celle du préamplificateur. Cette électronique (ou « mathbox ») a deux fonctions, chacune d'elle étant traitée par une carte distincte (cf. fig.6). La première carte permet de reconstruire les signaux utiles pour piloter l'instrument, à savoir le signal de déflexion du cantilever, ou force normale  $F_N = (A + B) - (C + D)$ , le signal de torsion, ou force latérale  $F_L = (A + C) - (B + D)$  et le signal total  $\Sigma = A + B + C + D$ . Cette carte a originellement été développée pour l'AFM ultra-vide à température ambiante du groupe de E.Meyer à l'institut de Physique de Bâle par A.Tonin et A.Wetzel. Le préamplificateur *in situ* de cet instrument a les mêmes caractéristiques que le nôtre. Compte tenu de mes relations passées avec lui, Ernst Meyer a accepté de faire faire un doublon de cette carte afin que nous puissions également en bénéficier. Je le remercie donc chaleureusement pour ça. J'en profite aussi pour remercier Adrian Wetzel avec lequel j'ai beaucoup interagité à la fois pour le développement de la carte, mais aussi pour l'optimisation de notre préamplificateur. La carte calcule donc les trois signaux mentionnés ci-dessus et peut amplifier  $F_N$  et  $F_L$  distinctement. Plusieurs gains d'amplification sont possibles (x1..x25).

La seconde carte a été développée par nous à l'IM2NP. Elle permet l'adaptation et le conditionnement des signaux précédents pour l'électronique RHK de contrôle du VT-AFM (cf. fig.6a- et b-). La mathbox complète a été intégrée dans un boîtier métallique branché en lieu et place du préamplificateur RHK externe (cf. fig.6c-).

La fonction de transfert de la mathbox complète couplée au préamplificateur est reportée, pour le signal  $F_N$ , en figure 5b-. L'adjonction de la mathbox en aval du préamplificateur modifie sa réponse (gain x1, courbe en noir), avec maintenant plutôt une réponse de type passe-bas deuxième ordre (rebond au-delà de 1 MHz et fréquence de coupure à -3 dB repoussée à plus de 5 MHz). A gains plus importants, la bande passante est logiquement réduite.

A l'heure où ce document est rédigé, nous n'avons pas assez de recul pour appréhender les nouvelles performances de l'instrument avec le préamplificateur *in situ*. Néanmoins, les premières mesures indiquent que notre seuil de détection a été ré-



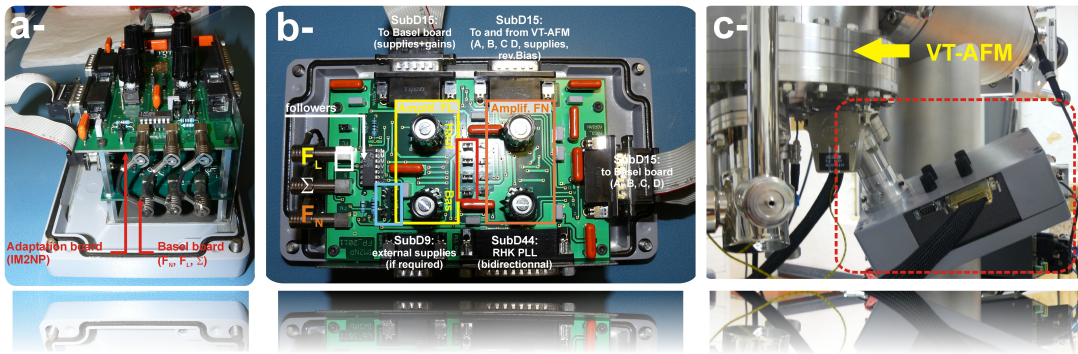


FIGURE 6: a-Photo de l'ensemble des deux cartes qui constituent la mathbox. La carte de Bâle qui calcule les composantes  $F_N$ ,  $F_L$  et  $\Sigma$  est en bas, la carte d'adaptation vers l'électronique de RHK est en haut. b-Photo de la partie supérieure de la mathbox montrant la carte d'adaptation et les gains variables d'amplification de  $F_N$  et  $F_L$ . c-Photo de la mathbox en place sur le VT-AFM en lieu et place du préamplificateur externe.

duit d'environ un facteur trois. Avec le préamplificateur *ex situ*, l'amplitude d'oscillation minimale détectable était de 2 nm crête à crête. La question de la calibration de l'amplitude des oscillations en nc-AFM est discutée en section 2.2.5. Avec le nouveau préamplificateur, cette valeur a été réduite à 7 Å crête à crête. En outre, la première harmonique d'un cantilever à 982840 Hz (fondamentale à 156952,5 Hz, rapport  $f_1/f_0 \simeq 6,3$ ) a pu être mesurée (cf. fig.7). Si la dynamique du cantilever à  $f_1$  n'est pas harmonique<sup>9</sup> (cf. ajustement en phase), le dispositif est fonctionnel. Nous revenons sur la question du comportement harmonique des cantilevers dans la section 2.1.3 suivante.

Finalement, en relation avec notre problématique expérimentale d'observation de couches moléculaires sur des substrats isolants et afin d'illustrer la sensibilité de détection de l'instrument dans sa nouvelle configuration, nous avons reporté sur la figure 8a- l'image topographique brute, mesurée en nc-AFM et à température ambiante ( $20 \times 20$  nm), d'une monocouche de molécules dites de CDB<sup>10</sup> (cf. fig.63) adsorbée sur KCl(001). Il n'est pas question de détailler les structures observées à ce stade, mais de noter que le contraste vertical de l'image n'est que de 18 pm avec un rapport signal à bruit encore raisonnable. Ceci illustre que l'information que l'on cherche à mesurer est ténue et requiert une qualité de détection optimale de l'instrument. Sur la figure 8b-, l'image brute précédente a été moyennée par zones périodiques et l'image entière reconstruite à partir de la moyenne résultante (fonction "Mesh Averaging" du logiciel de traitement WsXM [92]). Le contraste vertical est alors réduit à 8 pm seulement. La figure 8c- illustre ces éléments en présentant les sections le long des lignes rouges et vertes des images précédentes. La section de l'image brute a été décalée d'une valeur arbitraire vers le haut afin que les deux courbes puissent être comparées.

#### → Autres optimisations possibles :

Une optimisation possible de l'instrument concerne la question des pertes optiques sur le trajet du faisceau laser, depuis sa sortie de la fibre jusqu'au PSD. Avec l'ensemble préamplificateur + mathbox et nos cantilevers PPP-NCL, le signal total en

<sup>9</sup> et ce, malgré tout le soin apporté à supprimer un éventuel problème de décalage de phase lié à la détection synchrone utilisée pour faire la mesure.

<sup>10</sup> molécules synthétisées par F.Chérioux de ST-Femto à Besançon sur lesquelles nous reviendrons dans le projet de recherche, en partie iii de ce document, et que nous détaillerons donc pas plus ici.

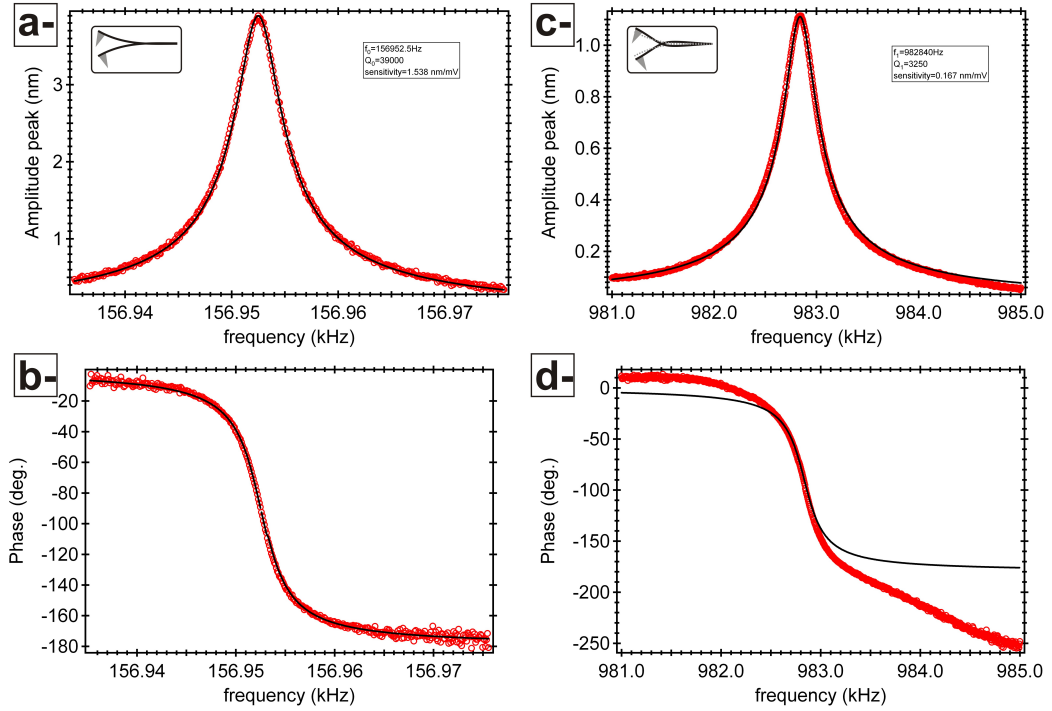


FIGURE 7: a- et b- Courbes de résonance en amplitude et en phase associées au mode fondamental de flexion d'un cantilever sous UHV. La fréquence de résonance est  $f_0 = 156952,5$  Hz. Les courbes sont ajustées avec les équations de l'oscillateur harmonique (cf. système d'équations 5). Le facteur de qualité déduit est  $Q_0 = 39000$ . c- et d- Mêmes courbes, mais pour le deuxième mode propre de flexion du cantilever,  $f_1 = 982840$  Hz. Le facteur de qualité associé est  $Q_1 = 3250$ . L'ajustement montre un comportement anharmonique.

provenance du PSD atteint régulièrement  $\Sigma \simeq 350$  mV pour une puissance en sortie de fibre de 2 mW. Ce signal étant amplifié par quatre dans la mathbox, le courant total en sortie du PSD est  $350/(4 \times 2200) \simeq 40$   $\mu$ A. Le PSD Omicron a un taux de conversion de 0,5 A/W. Il reçoit donc une puissance lumineuse de 20  $\mu$ W. Donc seulement 1 % de la lumière injectée est détectée efficacement (!).

L'optimisation consisterait donc à modifier l'ensemble de l'optique en amont du photodétecteur, *i.e.* tant au niveau du connecteur FC-APC qu'à celui des étages de lentilles qui collimatent le faisceau sur le cantilever. Mais cette partie du microscope est délicate, et Omicron déconseille toute intervention. Nous ne pensons donc pas modifier l'instrument à ce niveau.

### 2.1.3 Travail sur les pointes et les cantilevers

La plus petite force à laquelle un cantilever peut être sujet est celle liée au bruit thermique. Son expression s'écrit [4, 62] :

$$F_{\min} = \sqrt{\frac{4k_0 k_B T}{2\pi f_0 Q_0}} B, \quad (1)$$

expression dans laquelle  $k_0$ ,  $f_0$ ,  $Q_0$  et  $B$  constituent respectivement la raideur, la fréquence de résonance, le facteur de qualité du cantilever et la bande passante de me-

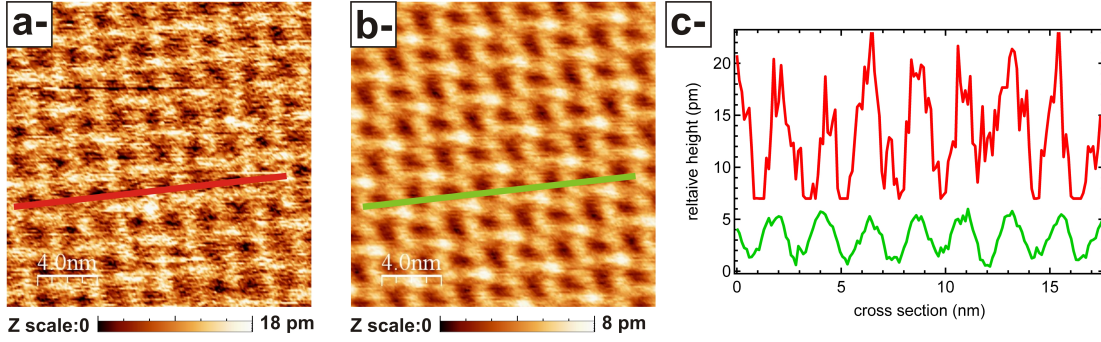


FIGURE 8: *a*-Image topographique brute, mesurée en nc-AFM à température ambiante avec notre instrument ( $20 \times 20$  nm), d'une mono-couche de molécules de CDB (cf. fig. 63) adsorbée sur KCl(001). Le contraste vertical de l'image est de 18 pm, ce qui permet de deviner le réseau moléculaire. *b*-Image précédente filtrée par effet de moyenne qui permet d'identifier la structure du réseau (image de couverture). Le contraste vertical n'est que de 8 pm. *c*-Sections le long des lignes rouges et vertes des images précédentes illustrant le niveau de bruit. La section en rouge a été décalée arbitrairement par rapport à la verte afin que les deux soient visibles.

sure. Albrecht et al. [4] ont alors montré que le plus petit gradient de force mesurable avec l'instrument est donné par :

$$\delta F_{\min} = \sqrt{\frac{4k_0 k_B T}{\pi f_0 Q_0 A_0^2}} B, \quad (2)$$

où  $A_0$  est l'amplitude de l'oscillation du cantilever. Pour les instruments ultra-vide comme le nôtre basés sur une méthode de détection optique de l'oscillation, les cantilevers PPP-NCL ont des fréquences de résonance (mode fondamental) d'environ 150 kHz, des raideurs  $k_0 \simeq 40$  N/m et des facteurs de qualité sous ultra-vide  $Q_0 \simeq 40000$ . Par ailleurs, l'amplitude la plus petite susceptible d'être mesurée (toute considération liée au préamplificateur *in situ* mise à part), est  $A_0=2$  nm et il faut envisager une bande passante de mesure de l'ordre de 100 Hz (cf. section 2.2.10). A température ambiante, on trouve ainsi :  $F_{\min} \simeq 40$  fN, ce qui correspond à des amplitudes d'oscillations de 2 fm, et  $\delta F_{\min} \simeq 30$  fN/nm, d'où l'intérêt qu'il y a à optimiser la détection avant d'atteindre la limitation intrinsèque de détection liée au bruit thermique.

Les équations précédentes permettent surtout de voir où on peut gagner en sensibilité. Outre réduire la température, ce qui pour nous n'est pas possible, augmenter  $f_0$  est une option. Pourtant, exploiter le deuxième mode propre du cantilever ne va pas permettre de gagner en sensibilité de détection de force. Car si la fréquence est multipliée par un facteur 6,3, la raideur l'est par un facteur  $k_1/k_0 = 6,3^2 \simeq 40$ . Cette dernière équation suppose une masse effective constante entre les deux modes propres, ce qui n'est pas correct, comme l'ont montré S.Kawai et al.[104]. Ils trouvent en fait  $k_1/k_0 \simeq 56$ . Néanmoins, cette raideur accrue va permettre de réduire l'amplitude des oscillations, donc de gagner en sensibilité au régime attractif courte portée. C'est également une des raisons qui motive l'exploitation des harmoniques du cantilever. L'autre option est d'optimiser le facteur de qualité du cantilever.

Dans cette optique, nous apportons un grand soin au montage des cantilevers. Pour le VT-AFM, c'est une étape délicate. Les cantilevers sont collés au moyen d'une colle UHV conductrice (bi-composants, EPO-TEK H20E) sur des supports Omicron dédiés

comportant un bloc isolant en Macor (cf. fig.9a-), ce qui permet de les polariser sous une tension de bias<sup>11</sup>. La figure 9a- représente le support Omicron et deux types de collage des pointes que nous réalisons. La technique du collage usuelle consiste à déposer un film mince de colle entre le bloc de Macor et le cantilever tout en assurant la continuité électrique avec le pin central d'arrivée du bias. Une fois la colle déposée, le cantilever est aligné avec soin pour respecter le chemin optique de la lumière dans le microscope, puis l'ensemble support+cantilever maintenu plaqué fermement par un dispositif dédié et recuit ainsi dans une étuve à 120°C pendant une heure afin de faire sécher et prendre la colle. Quand elle est effectuée avec soin, cette méthode est la plus efficace pour optimiser le facteur de qualité du mode fondamental du cantilever, ainsi que l'ont montré J.Lübbe et al. [135]. Bien qu'ayant utilisé des cantilevers différents des nôtres, leur article sur l'influence du mode de fixation des cantilevers sur leurs facteurs de qualité est intéressant à plus d'un titre.

Sous UHV, le facteur de qualité  $Q_0$  du cantilever est une variable effective qui dépend du facteur de qualité intrinsèque du cantilever  $Q_{in}$ , et du facteur de qualité associé à la fonction de transfert mécanique de la façon dont il est monté sur son support,  $Q_{mont}$ , ce que les auteurs résument à :

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_{in}} + \frac{1}{Q_{mont}} \quad (3)$$

Leurs mesures montrent que la méthode la plus reproductible et celle qui donnent des valeurs de  $Q_0$  les plus proches de  $Q_{in}$  est celle du collage, que nous utilisons également.

Après une statistique de plus d'une centaine de pointes préparées depuis 2008, nous savons que les facteurs de qualité du mode fondamental des cantilevers PPP-NCL montés sur ce genre de supports se situent entre 35000 et 40000. Étant donnés les paramètres nominaux de ces leviers, on peut attendre une valeur de  $Q_{in} \simeq 50000$ , soit  $Q_{mont} \simeq 200000$ , ce qui est dans la gamme des valeurs reportées par Lübbe et al.

En revanche, il n'est pas certain que cette méthode convienne pour le second mode propre du cantilever. Le seul testé à ce jour présentait un facteur de qualité de 3250 (cf. fig.7c-). Il est vraisemblable que des valeurs plus élevées puissent être obtenues [104]. En outre, le film mince de colle n'étant pas uniforme, on pense qu'il peut altérer la réponse harmonique des cantilevers, ce qui était le cas pour le second mode propre du cantilever illustré en fig.7c-. Cette méthode est donc potentiellement limitante pour l'obtention de facteurs de qualité plus élevés des harmoniques des cantilevers.

Nous avons alors lancé quelques tests de stratégies de contournement. Le premier a consisté à utiliser une technique de collage différente. Au lieu d'utiliser un film mince de colle entre le Macor et le cantilever, nous utilisons quatre points de colle aux extrémités du support du cantilever (cf. fig.9a-, en bas à droite, flèches grises). L'idée est qu'au moment de son séchage, la colle se rétracte et ainsi plaque le cantilever sur le Macor de manière plus homogène sur toute sa surface. La continuité électrique par le pin central reste assurée par la colle, mais sa quantité est réduite au minimum (contact des deux parties). L'inconvénient de cette méthode est que l'alignement du cantilever est plus délicat encore et que les risques de pertes de cantilevers par mauvais alignement sont plus grands... Les premiers cantilevers montés ainsi montrent que le facteur de qualité n'est pas dégradé, sans être non plus significativement amélioré.

<sup>11</sup> Ceci est nécessaire pour la compensation du potentiel de surface et pour le KPFM, (cf. section 2.3)



Mais nous n'avons pas encore une bonne statistique, nous pensons donc continuer à explorer cette voie.

Le second test a consisté à remplacer le bloc isolant de Macor du support par un bloc en acier inox 316L (*cf.* fig.9b-). L'idée était d'utiliser un matériau plus rigide que le Macor (module d'Young 67 GPa, acier inox  $\simeq$  200 GPa) afin d'assurer une meilleure transmission mécanique de l'excitation. Mais pour assurer la continuité électrique, il a fallu isoler le bloc d'inox du support et donc le coller au moyen d'une colle isolante. Le cantilever testé ainsi présentait un mode fondamental avec un facteur de qualité de 29000. Il est donc probable que le film de colle isolante sous le bloc d'inox soit responsable de ce résultat négatif.

Le dernier point abordé concerne le traitement des pointes elles-mêmes. Une fois collée, ajustée sur son support et recuite durant une heure à 120°C afin de faire sécher la colle, la pointe est introduite sous UHV et recuite à 150°C pendant une heure afin d'éliminer l'eau adsorbée. Les pointes sont ensuite utilisées telles quelles, sans plus de traitement. La raison en est que la pointe se modifie continûment pendant le temps où elle est utilisée (*cf.* section 2.4). Elle « prend » du matériau sur la surface, en relargue, avant de finir par se stabiliser. Donc pour nos expériences à température ambiante, des prétraitements de pointe par bombardement ionique ou émission de champ... sont vains.

En revanche, un nettoyage pré- et post-collage à l'acide fluorhydrique (HF) nous paraît pertinent. Ceci permet de réduire au minimum l'épaisseur de la couche d'oxyde sur le silicium du cantilever. Cette couche d'oxyde, de plusieurs nanomètres d'épaisseur, présente deux inconvénients majeurs : 1-elle risque d'empêcher la continuité électrique entre le pin d'arrivée du bias et le cantilever et 2-elle limite la sensibilité en KPFM puisque la pointe est moins conductrice, voire elle piège des charges sur la pointe, ce qui réduit la sensibilité de mesure. Cette couche d'oxyde doit donc être éliminée, dans la mesure du possible. Nous avons développé un dispositif de traitement des pointes au HF adapté aux supports Omicron (*cf.* fig.10a-) et mis en place un protocole spécifique de traitement, illustré en figure 10b-. La première étape consiste à immerger complètement le cantilever dans une solution aqueuse de HF à 8% pendant une minute, puis de le sécher sous flux d'azote. Le cantilever est monté dans le quart d'heure suivant sur son support selon les précautions évoquées. La continuité électrique est alors garantie. A la sortie de l'étuve, la couche d'oxyde s'est reformée sur le cantilever. Alors, seul le cantilever est à nouveau immergé dans la solution d'HF pendant une minute, puis séché à l'azote. A l'issue de ce deuxième traitement, le cantilever est introduit dans le sas de pompage rapide de l'enceinte dans les dix minutes. On pense ainsi que la formation de la couche d'oxyde est significativement réduite. Pour l'instant nous n'avons pas beaucoup de statistique pour évaluer la pertinence de ce protocole. Mais certaines difficultés rencontrées en KPFM laissent penser que cette approche ne peut être que positive (*cf.* section 2.3).

#### 2.1.4 Autres éléments

Un autre aspect important des expériences est lié à la stabilité des céramiques piézoélectriques pendant le balayage dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Ces céramiques sont connues pour être sujettes à deux facteurs : une dérive thermique, plus ou moins linéaire, un phénomène de distorsion non-linéaire (creep) lié à la migration des charges dans la céramique après chaque changement brutal de tension (position ou taille de

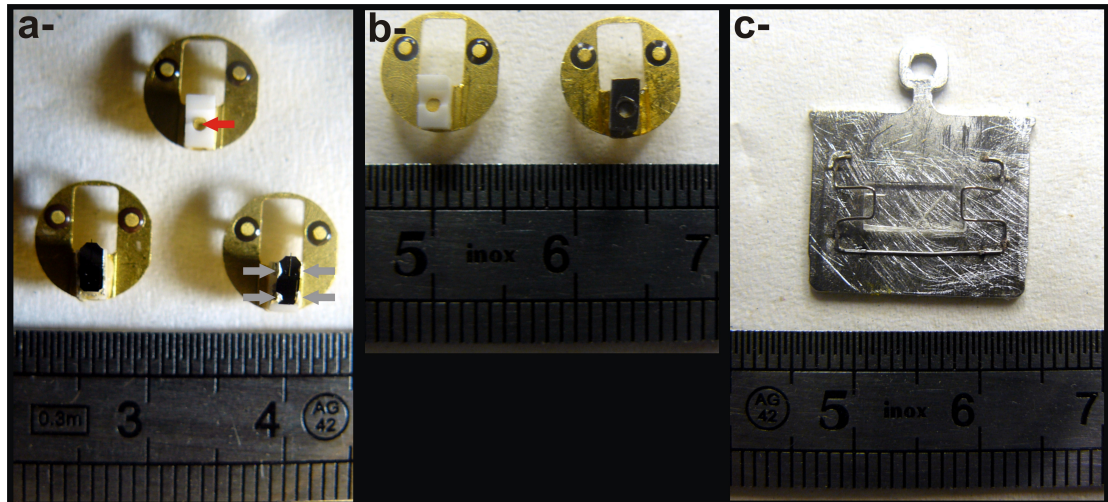


FIGURE 9: a- Support de pointe (haut) et exemple de montage de pointes (bas). Sur le support seul, on voit le bloc de Macor isolant avec le pin central qui amène le bias sur la pointe (flèche rouge). La pointe en bas à gauche est ajustée et collée « classiquement » i.e. avec un film mince de colle conductrice sous elle pour assurer à la fois son bon maintien mécanique et la continuité électrique avec le bias. La pointe en bas à droite a été ajustée et collée par quatre points de colle sur ses extrémités (flèches grises) afin d'optimiser la fonction de transfert mécanique de l'excitation et son facteur de qualité. La quantité de colle sous elle est limitée de façon à assurer la continuité électrique uniquement. b- Support de pointe standard et support modifié avec un bloc d'inox isolé pour optimiser la fonction de transfert mécanique de l'excitation. c- Support d'échantillon avec un cristal de KCl(001) monté.

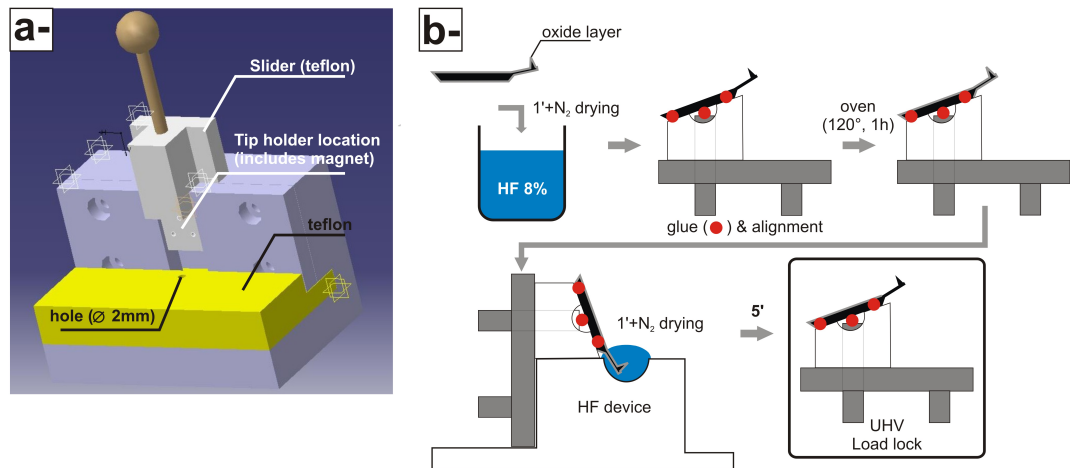


FIGURE 10: a- Dispositif de préparation des pointes avec l'acide HF. Le cantilever est monté sur son support maintenu verticalement grâce à un aimant. Le support est approché à la main de la plaque en téflon horizontale comportant une cavité de 2 mm à l'intérieur de laquelle une goutte de solution aqueuse de HF à 8% a été déposée. Le cantilever est immergé dans la cavité une minute puis séché à l'azote. b- Séquence de préparation des cantilevers. Le cantilever est complètement immergé dans une solution de HF à 8% avant d'être monté sur son support. Ceci assure la continuité électrique entre le pin de bias et le cantilever une fois collé. Après cette étape, l'oxyde s'est reformé. Une nouvelle immersion du cantilever seul permet de supprimer la nouvelle couche avant introduction sous UHV.

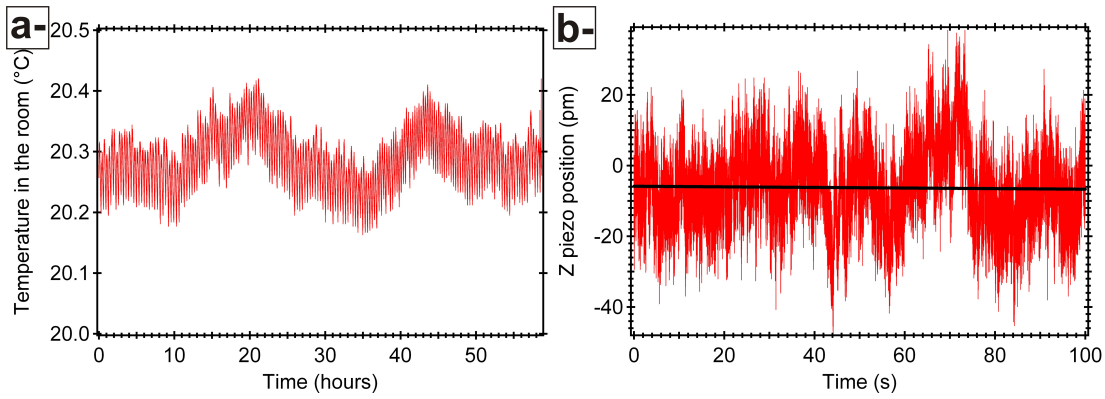


FIGURE 11: *a-Température dans la pièce du dispositif expérimental en fonction du temps, en heures. La température est mesurée sur le thermocouple du four de la chambre de préparation. La stabilité à  $0,1^{\circ}\text{C}$  près permet de prévenir une dérive trop importante des céramiques piézoélectriques du microscope. b-Position de la céramique piézoélectrique qui contrôle le déplacement vertical de la pointe dans le microscope en fonction du temps, en s. La pointe est approchée de la surface. Avec un bruit de l'ordre de  $\pm 20$  pm, pendant 100 s, on ne note pas de dérive significative. Le reste du temps, la valeur moyenne de dérive linéaire peut être réduite à 20 pm/min.*

balayage changées). Si le creep se stabilise après quelques minutes, la dérive thermique, elle, est toujours présente et d'autant plus marquée que la différence de température entre la céramique et son environnement est importante (d'où les problèmes en mode VT avec un échantillon froid et une pointe à température ambiante). Mais même en gardant l'échantillon à température ambiante, la dérive thermique est présente. Il est impossible de la contrôler. La seule option est d'attendre qu'elle se stabilise autour d'une valeur à la fois suffisamment basse pour pouvoir effectuer des mesures sur l'échelle de temps d'acquisition d'une image (environ 15 minutes), mais aussi constante (dérive linéaire). Sous ces deux conditions, on peut estimer le vecteur de dérive entre images successives et ensuite corriger les images de cette valeur. Les techniques de correction de dérive des images, qu'elles soient dans l'espace direct ou réciproque sont connues [171], aussi nous ne les détaillerons pas. Étant donné la précision des expériences que l'on souhaite réaliser, cela impose une stratégie d'acquisition des images longue qui sera détaillée au chapitre 3.

A ce stade, précisons que la température de la salle dans laquelle se trouve le dispositif expérimental est régulée. Ceci permet d'assurer une valeur constante de la température dans la pièce et donc dans le dispositif à plus ou moins  $0,1^{\circ}\text{C}$  près (cf. fig.11a-). Ceci doit aider à réduire la dérive. Sous ces conditions, il est parfois possible d'observer une dérive verticale réduite à quelques picomètres par minute (cf. fig.11b-).

## 2.2 L'AFM EN MODE NON-CONTACT (NC-AFM)

L'AFM en mode non-contact (« noncontact AFM » ou « Frequency modulation AFM », FM-AFM) est apparu dans les années 1990 avec les travaux pionniers de T.Albrecht et al. [4] et de F.Giessibl [58]. Depuis une quinzaine d'années, la technique s'est développée, tant au niveau instrumental que théorique, avec un degré de précision, de maîtrise et de compréhension des observations sans cesse croissant. C'est aujourd'hui la technique qui permet de caractériser dans l'espace direct et avec des résolutions (verticales/latérales) de quelques picomètres, tout type de surface (métallique, semi-

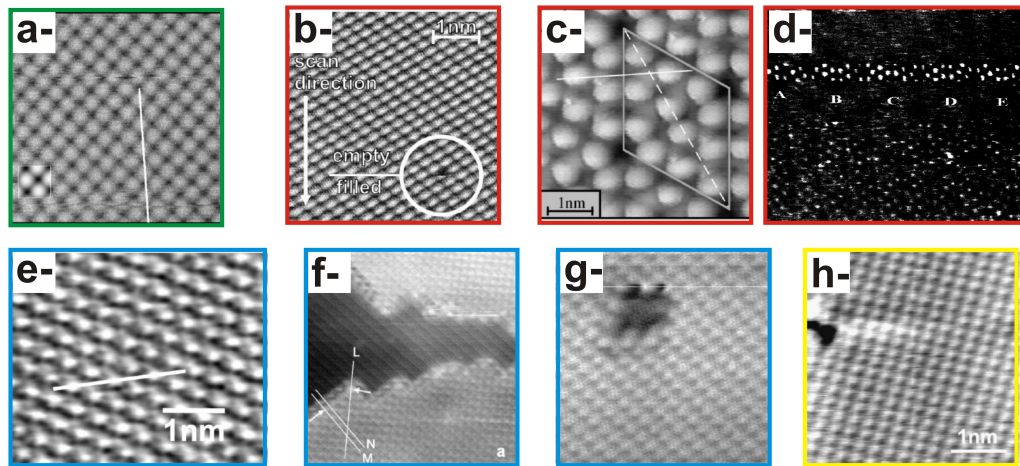


FIGURE 12: Images topographiques en nc-AFM sous ultra-vide. a-NiO(001) à 4 K, d'après [86]. b-*n*-InAs(110)-(1x1) à 4 K, d'après [183]. c-Si(111)-7x7 à 4 K, d'après [124]. d-Première image à l'échelle atomique en nc-AFM, Si(111)-7x7 à température ambiante, d'après [58]. e-CaF<sub>2</sub> à température ambiante, d'après [13]. f-Îlots monocouche de NaCl sur Cu(111) à température ambiante, d'après [19]. g-KBr(001) à température ambiante après exposition brève à un faisceau d'électrons, d'après [20]. h-Cu(100) à température ambiante, d'après [128].

conductrice ou isolante), incluant ou non des adsorbats (clusters, molécules isolées, couches moléculaires...).

Une conférence internationale propre à la communauté nc-AFM est organisée chaque année qui a donné lieu à une série d'actes [1]. Par ailleurs, deux livres ont été publiés [146, 147] ainsi que deux articles de revue [54, 62].

Le nc-AFM est une technique expérimentale exigeante, basée sur une instrumentation pointue. Il n'est pas évident de l'introduire de manière trop simplifiée, sans risquer de passer à côté d'aspects fondamentaux. Après plusieurs années de colloques, séminaires et écoles thématiques à présenter la chose, j'ai convergé vers la présentation suivante qui me semble à la fois assez complète et la plus « pédagogiquement cohérente », tout en restant épurée de considérations trop techniques. Enfin, beaucoup de points qui vont être abordés ci-après sans être traités *in extenso* le sont dans un article publié en 2006 [154].

### 2.2.1 Contexte

On commence en présentant quelques résultats marquants des principaux acteurs du domaine parus depuis une quinzaine d'année.

La figure 12 représente des images obtenues à basse température ou température ambiante et résolues à l'échelle atomique sur différents types de substrats. Les cadres jaunes représentent des substrats métalliques, les rouges des semi-conducteurs, les verts des oxydes et les bleus, des cristaux ioniques. De a- à h-, d'après [86, 183, 124, 58, 13, 19, 20, 128]. Beaucoup d'activité est aussi apparue sur l'imagerie de molécules adsorbées sur des surfaces. Mais, puisque c'est également le propos de ce manuscrit, nous ferons un tour d'horizon de ces résultats au chapitre 3.



Le nc-AFM est une technique de détection des forces d'interaction courte portée entre la pointe et les atomes de surface. L'identification chimique des atomes sur des surfaces hétérogènes est donc possible. Dans ce cadre, plusieurs résultats ont été publiés, sur la base de mesures spectroscopiques de forces courtes portées sur lesquelles nous reviendrons [85, 87, 174, 89, 194, 53] (cf. fig.13).

Compte tenu de la sensibilité de la technique aux forces courtes portées, certains travaux se sont orientés autour de la manipulation d'atomes et de molécules à basse température et, beaucoup plus délicat, à température ambiante, grâce à des techniques de compensation de dérive dynamique que nous ne détaillerons toutefois pas [164, 129, 193, 197, 126].

Une étape importante de la technique s'est jouée au début des années 2000 avec l'adaptation d'une nouvelle sonde en lieu et place du cantilever : le tuning fork. C'est encore F. Giessibl qui le premier a utilisé et démontré l'intérêt de ce type de sondes pour le nc-AFM [60, 64, 81]. Le tuning fork est un cristal de quartz tel qu'on les trouve dans les montres. Il oscille à basse fréquence par rapport aux cantilevers usuels, de l'ordre de 32 kHz. Sa remarquable sensibilité aux forces courtes portées réside paradoxalement dans sa grande raideur ( $\simeq 1800$  N/m), ce qui lui permet d'osciller à de faibles amplitudes, de l'ordre de la portée des interactions courtes portées, soit entre 20 et 100 pm. Nous reviendrons sur ces éléments dans ce chapitre, en section 2.2.7. Le tuning fork a ainsi permis d'obtenir des contrastes jamais observés alors, avec des détails subatomiques [208, 76], mais dont certains restent controversés [60]. Ce n'est réellement qu'en 2009 que la démocratisation du tuning fork a été lancée avec le travail du groupe d'IBM à Zürich qui a produit des images de molécules individuelles avec une résolution intramoléculaire sans précédent (cf. fig.13c- et d-) [73]. Depuis, d'autres travaux issus de ce groupe, de qualité toute aussi excellente, sont parus [72, 74, 144, 76], dont certains ont motivé nos propres travaux. Nous y reviendrons au chapitre 5.

A cause de la faible valeur de sa fréquence de résonance, le tuning fork est une technique lente, qui requiert donc intrinsèquement l'utilisation des basses températures afin d'éviter la dérive thermique à température ambiante. L'exploitation du tuning fork requiert donc un environnement expérimental assez lourd. Mais les résultats du groupe d'IBM ont provoqué un tel « séisme » que beaucoup d'acteurs du domaine se lancent dans cette voie. Omicron a ainsi adapté son STM basse température pour qu'il puisse intégrer un tuning fork.

Au milieu de ces résultats exceptionnels, « catalysés » par l'utilisation des basses températures, il ne faut pas oublier ou négliger les travaux à température ambiante d'autres acteurs du domaine qui développent des stratégies d'optimisation de la sensibilité de la pointe aux forces courtes portées et de contournement de la dérive thermique remarquables. C'est le cas du travail de S.Kawai du groupe de Ernst Meyer à Bâle qui a développé depuis 2005 une technique dite « bimodale » d'excitation du cantilever [101, 102, 100, 104, 106, 107, 110, 109] sur laquelle nous reviendrons dans la description du projet de recherche, partie iii.

### 2.2.2 Modélisation de la dynamique du cantilever

Il n'est pas possible d'introduire l'AFM en mode non-contact sans comprendre la modélisation de la dynamique du cantilever au voisinage de la surface, *i.e.* en présence d'une force d'interaction. Dans ce cadre, l'approche analytique est pertinente et permet d'aborder plusieurs aspects fondamentaux de la technique. De plus, la compréhension correcte de certains de ces aspects est nécessaire pour introduire les

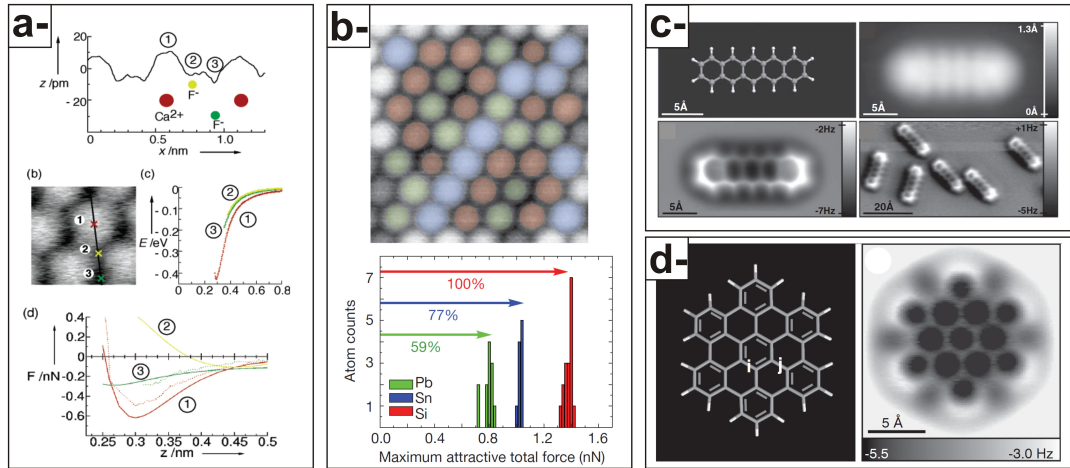


FIGURE 13: *a-Identification chimique sur  $\text{CaF}_2$ , d'après [13]. La mesure expérimentale des courbes de force en fonction de la distance permettent, lorsqu'elles sont comparées aux champs de force théoriques d'assigner le contraste expérimental à chaque atome, Ca (1), et les deux atomes de Fluor (2 et 3). b- Alliage Sn/Pb (50/50) dans une matrice de Si(111), d'après [194]. Les auteurs sont capables de discriminer les atomes de Sn et Pb, pourtant apparaissant comme des protrusions identiquement brillantes à partir de l'analyse des courbes de force mesurées au-dessus de chaque atome et comparées à des données théoriques. c- Molécule de pentacène (en haut, à gauche) imagée à 4 K en STM (en haut à droite) et en nc-AFM à hauteur constante et à petite amplitude (tuning fork, en bas à gauche), d'après [73]. Cette image constitue la première preuve expérimentale d'un contraste submoléculaire mesuré en nc-AFM. d-Même type de mesure, sur une molécule d'hexabenzocoronène, d'après [76].*

problématiques qui ont motivé une partie de mon travail de recherche. Ceux-là ont été abordés pendant mon doctorat [149, 150], puis affinés lors de mon post-doctorat [154].

En nc-AFM, le constat expérimental est que la dynamique d'oscillation de l'ensemble cantilever+pointe<sup>12</sup> semble analogue à celle d'un oscillateur harmonique amorti en régime forcé, *a fortiori* si la pointe est loin de la surface, *i.e.* quand aucune force d'interaction n'influence sa dynamique. Dans ce cas, notant  $z_0(t)$  la position instantanée du cantilever par rapport à sa position d'équilibre, l'équation différentielle associée s'écrit :

$$\ddot{z}_0(t) + \frac{2\pi f_0}{Q_0} \dot{z}_0(t) + (2\pi f_0)^2 z_0(t) = (2\pi f_0)^2 A_x \cos(2\pi f t), \quad (4)$$

équation dans laquelle  $f_0$  et  $Q_0$  sont la fréquence à la résonance et le facteur de qualité du cantilever, et  $A_x$  l'amplitude du signal d'excitation. La géométrie du problème est reportée en figure 14a-. Dans toute la suite, nous respecterons scrupuleusement ces notations. En postulant donc une solution harmonique à la fréquence  $f$  d'excitation,  $z_0(t) = A \cos(2\pi f t + \varphi)$ , on déduit la courbe lorentzienne de résonance en amplitude ( $A(f)$ ) et en phase ( $\varphi(f)$ ) d'un tel oscillateur :

$$(I) \begin{cases} A(f) = \frac{A_0}{\sqrt{Q_0^2 \left(1 - \frac{f^2}{f_0^2}\right)^2 + \frac{f^2}{f_0^2}}} \\ \varphi(f) = \arctan\left(\frac{f_0 f}{Q_0(f^2 - f_0^2)}\right) \end{cases} \quad (5)$$

<sup>12</sup> par extension, nous ne parlerons plus que du « cantilever » ou de la « pointe ».

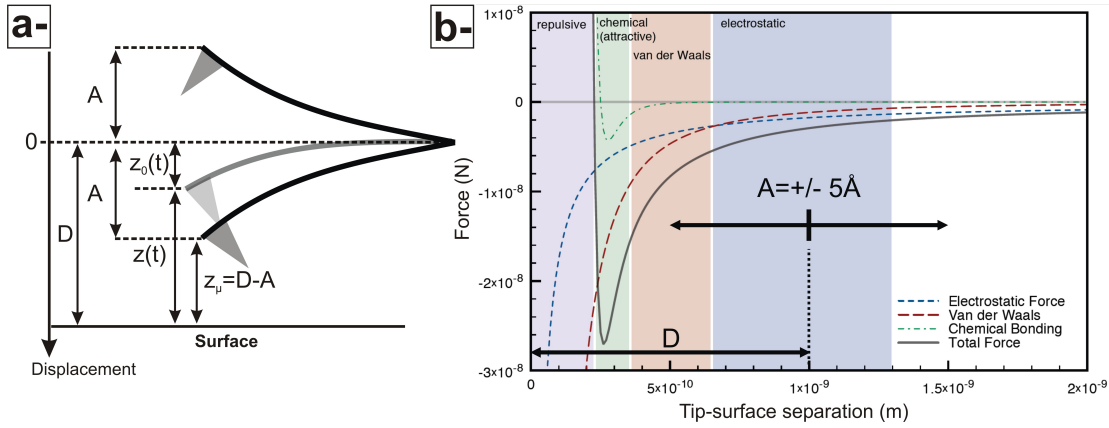


FIGURE 14: a-Géométrie du problème. Dans toute la suite, nous conserverons ces notations. On notera la différence entre  $D$ , la distance entre la surface et la position d'équilibre du cantilever et  $z_{\mu}$  la distance minimale d'approche de la pointe pendant son cycle d'oscillation, les deux étant liées par la relation  $D = z_{\mu} + A$ . b-Évolution de la force d'interaction à laquelle la pointe est sensible en fonction de la distance, adapté d'après [31]. On a fait figurer la distance  $D$  telle que définie en a, ainsi que l'amplitude d'oscillation du cantilever.

Ces équations ont été utilisées pour ajuster les courbes expérimentales de la figure 7. Le bon accord de l'ajustement (au moins pour le mode propre fondamental) justifie l'approximation harmonique. Le facteur de qualité du cantilever est une grandeur caractéristique de l'énergie moyenne dissipée par le cantilever sur une période d'oscillation ( $T_0 = 1/f_0$ ),  $\langle E_d \rangle$ , par rapport à l'énergie mécanique moyenne qui y est stockée sur le même laps de temps,  $\langle E_s \rangle$  :

$$Q_0 = 2\pi \frac{\langle E_s \rangle}{\langle E_d \rangle} \quad (6)$$

avec  $\langle E_s \rangle = k_0 A_0^2 / 2$  et  $\langle E_d \rangle = \pi k_0 A_0 A_x = \pi k_0 A_0^2 \Gamma_0 / f_0$ .  $\Gamma_0$  représente l'élargissement en fréquence de la courbe de résonance à  $A_0 / \sqrt{2}$ .

Lorsqu'elle est approchée de la surface à une distance inférieure à quelques nanomètres, la pointe devient sensible aux forces d'interactions attractives qui se développent avec la surface. Ces forces sont pour la plupart bien connues (van der Waals, électrostatiques, magnétiques, chimiques) et dans le régime du nanoNewton. Elles sont reportées sur la figure 14b-, adaptée d'après [31]. Selon leur origine, elles ont plusieurs type de portées :

- les interactions électrostatiques d'origine capacitives ou coulombiennes (longue portée  $> 5$  nm).
- les interactions de van der Waals d'origine dispersive intégrées sur l'ensemble des atomes de la pointe et de la surface (longue portée  $> 1$  nm).
- les interactions dites « chimiques » qui figurent des interactions courte portée entre atomes ( $< 1$  nm). Elles sont d'origine dispersive (terme de London), et/ou dipolaires (termes de Debye et/ou Keesom). A plus courte portée, elles deviennent répulsives et figurent les répulsions de Pauli entre nuages électroniques des atomes en regard.

Il faut encore noter l'influence de forces électrostatiques courte portée qui ont été mises en évidence récemment par nos travaux [22, 155, 23]. Nous reviendrons spécifiquement dessus au chapitre 5.

La force totale résultante  $F_{\text{int}}$  induit un nouveau terme dans l'équation du mouvement du cantilever :

$$\ddot{z}_0(t) + \frac{2\pi f_0}{Q_0} \dot{z}_0(t) + (2\pi f_0)^2 z_0(t) = (2\pi f_0)^2 A_x \cos(2\pi f t) + \frac{(2\pi f_0)^2 F_{\text{int}}(z(t))}{k_0} \quad (7)$$

Pour se rendre compte de la modification de la dynamique de ce dernier, il faut se rappeler l'ordre de grandeur de l'amplitude de ses oscillations dans notre instrument, de l'ordre de quelques nanomètres. Même avec le préamplificateur *in situ*, nous ne sommes pas capables de détecter en-dessous du nanomètre d'oscillation crête-à-crête. On a fait figurer cette oscillation sur la courbe de force de la figure 14. La dynamique de l'oscillateur est influencée par une composante de force non-linéaire. L'amplitude et la phase du cantilever ne dépendent plus seulement de la fréquence, mais aussi de la distance de la pointe à la surface. Notant  $D$  la distance entre la surface et la position du cantilever au repos (cf. fig.14a-) et postulant une solution harmonique  $z_0(t) = A(t) \cos(2\pi f t + \varphi(t))$ , où  $A(t)$  et  $\varphi(t)$  sont maintenant supposées pouvoir varier lentement dans le temps, plusieurs approches [59, 44, 90, 63], dont la nôtre [149, 150, 154], ont montré que la résolution de l'équation 7 conduisait à :

$$(II) \begin{cases} \langle F_{\text{int}}^c \rangle = k_0 A \left( \frac{f-f_0}{f_0} - \frac{f+2f_0 Q_0 \langle F_{\text{int}}^d \rangle}{2f_0 Q_0 \tan(\varphi)} \right) \\ \langle F_{\text{int}}^d \rangle = \frac{k_0 A f}{2f_0} \left( \frac{A_x}{A \left(1 + \frac{f-f_0}{f_0}\right) \left(1 + \frac{1}{\tan(\varphi)}\right)} - \frac{1}{Q_0} \right) \end{cases} \quad (8)$$

où  $\langle F_{\text{int}}^c \rangle$  et  $\langle F_{\text{int}}^d \rangle$  peuvent s'interpréter respectivement comme les composantes de Fourier des forces d'interactions d'origines conservative  $F_{\text{int}}^c(z(t))$  et dissipative  $F_{\text{int}}^d(z(t); \dot{z}(t))$  à la fréquence d'oscillation  $f$  du cantilever. La composante  $\langle F_{\text{int}}^c \rangle$  est visible en figure 15c- (flèche grise). Leurs expressions respectives s'écrivent :

$$\langle F_{\text{int}}^c \rangle = -f \times \int_0^{1/f} \frac{\partial}{\partial A} V_{\text{int}}^c(z(t)) dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F_{\text{int}}^c(D - A \cos(u)) \cos(u) du \quad (9)$$

et :

$$\langle F_{\text{int}}^d \rangle = -\frac{f}{A} \int_0^{1/f} \frac{\partial}{\partial \varphi} V_{\text{int}}^d(z(t); \dot{z}(t)) dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F_{\text{int}}^d(D - A \cos(u)) \sin(u) du \quad (10)$$

Les approches analytiques précédentes présupposent l'harmonicité de l'oscillation du cantilever dans le champ de force de la surface. Or, sur la base des observations expérimentales, on sait que l'hypothèse harmonique est raisonnable. En outre, le facteur de qualité élevé de l'oscillateur le rend insensible aux harmoniques d'ordre supérieur (2f, 3f...) du développement en série de Fourier de la force d'interaction. On peut donc comprendre que sa dynamique soit essentiellement influencée par la composante à  $f$ .

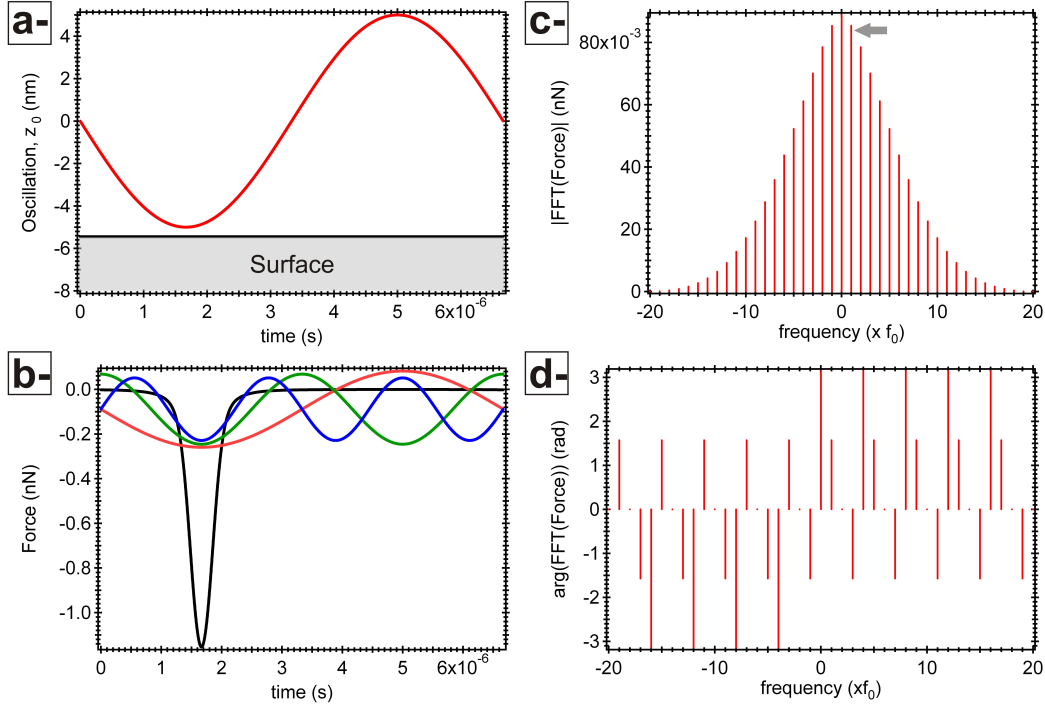


FIGURE 15: *a*-Une période d'oscillation du cantilever en fonction du temps. L'amplitude est  $A=5$  nm et  $D = 5,45$  nm, donc  $z_{\mu} = 4,5$  Å. *b*-Évolution de la force d'interaction dans les conditions d'oscillation présentées en *a* (courbe noire). La force a été calculée d'après l'équation 14 avec les paramètres indiqués dans le texte. Les courbes respectivement rouge, verte et bleue représentent les première, deuxième et troisième composantes de force du développement en série de Fourier de la force totale (cf. spectre en *c*). *c*-Spectre bilatéral du développement en série de Fourier de la force d'interaction. La flèche grise indique la première harmonique, celle à laquelle est essentiellement sensible le cantilever dans sa dynamique d'oscillation. *d*-Spectre bilatéral des phases des composantes de Fourier.

Résoudre analytiquement ou numériquement ces équations permet de résoudre le système (II) qui traduit la dynamique de l'oscillateur dans un champ de force non-linéaire. **Ce système est complètement décrit par les cinq variables indépendantes du problème** :  $A_x$ ,  $A$ ,  $\varphi$ ,  $f$  et  $D$ .

Le système (II) fixe un cadre général qui peut autant s'appliquer à la détermination des structures de bifurcation des courbes de résonance :  $A(f)$  et  $\varphi(f)$  à  $A_x$  et  $D$  fixées, qu'à celle des courbes d'approche-retrait en AM-AFM (ou Tapping) :  $A(D)$  et  $\varphi(D)$  à  $A_x$  et  $f$  fixées [149, 150], ou encore, comme nous allons le voir maintenant, à celles des courbes d'approche-retrait en AFM non-contact :  $f(D)$  et  $A_x(D)$  à  $A$  et  $\varphi$  fixées.

### 2.2.3 Spécificités de l'AFM non-contact

En AFM non-contact, **deux des cinq variables indépendantes du problème sont fixées** : l'amplitude  $A$  de l'oscillateur et sa phase  $\varphi$ . Ces valeurs sont celles de la résonance de l'oscillateur libre. Du point de vue de (II), cela revient à fixer  $A = A_0$  et  $\varphi = -\pi/2$ .

On peut alors déduire l'évolution de la fréquence à la résonance  $f \rightarrow \tilde{f}_0$  et de l'amplitude d'excitation requise pour conserver  $A = A_0$  en fonction de la distance sous l'influence des composantes conservatives et dissipatives. Plutôt que d'exprimer

$\tilde{f}_0$ , on utilise l'expression du décalage en fréquence  $\Delta f = \tilde{f}_0 - f_0$  par rapport à la fréquence à la résonance de l'oscillateur libre  $f_0$ . On trouve ainsi :

$$\frac{\Delta f(z_\mu)}{f_0} = \frac{\langle F_{\text{int}}^c \rangle}{k_0 A_0} = \frac{1}{2\pi k_0 A_0} \int_0^{2\pi} F_{\text{int}}^c(z_\mu + A_0 - A_0 \cos(u)) \cos(u) du \quad (11)$$

et :

$$A_x(z_\mu) = A_0 \left( 1 + \frac{\Delta f(z_\mu)}{f_0} \right) \left( \frac{2f_0}{k_0 A_0 f} \langle F_{\text{int}}^d \rangle + \frac{1}{Q_0} \right) \cong \frac{2}{k_0} \langle F_{\text{int}}^d \rangle \quad (12)$$

$$= \frac{1}{\pi k_0} \int_0^{2\pi} F_{\text{int}}^d(z_\mu + A_0 - A_0 \cos(u)) \sin(u) du \quad (13)$$

La mesure du décalage en fréquence  $\Delta f$  donnera accès aux interactions d'origine conservative et la mesure de l'amplitude d'excitation  $A_x$  requise pour conserver l'amplitude des oscillations à sa valeur à la résonance  $A_0$  donnera accès aux forces d'origine dissipative. L'influence de forces conservatives attractives (répulsives)  $F_{\text{int}}^c < 0$  ( $> 0$ ) induira un  $\Delta f$  négatif (positif).

La technique permet donc de découpler efficacement les composantes d'interaction conservative et dissipative pourvu que la phase de l'oscillateur soit maintenue continuellement à sa valeur à la résonance, ce que l'on pouvait voir dans le système (II).

**\* Remarque sur la notion de « non-contact » :**

*Si l'assertion : « l'influence de forces conservatives attractives (répulsives)  $F_{\text{int}}^c < 0$  ( $> 0$ ) induira un  $\Delta f$  négatif (positif) » est correcte en toute rigueur, l'inverse ne l'est pas : « si  $\Delta f$  est négatif, alors la pointe est influencée par une force purement attractive, elle est donc en non-contact au-dessus de la surface ». Ceci est faux, strictement parlant, puisque le  $\Delta f$  reste une mesure moyenne pondérée de la force sur l'oscillation du cantilever. Il est donc possible que la pointe sonde sur une fraction de sa période d'oscillation le régime répulsif sans que le  $\Delta f$  résultant ne devienne positif. Cela étant dit, il faut également définir ce que l'on entend par la notion de contact/non-contact. A notre sens, le contact entre deux surfaces a lieu quand les forces répulsives commencent à compenser les forces attractives, donc au minimum de la force, ce qui est compatible avec ce qui vient d'être dit. Dans ces conditions, si  $\Delta f$  est négatif, alors on peut alors plutôt parler de « régime non-contact dominant ».*

**→ Résolution verticale**

Pour comprendre pourquoi la technique est à ce point sensible aux forces à l'échelle atomique, on peut exploiter l'approche analytique précédente. Considérant une force d'interaction conservative dérivant d'un potentiel de type van der Waals dans une géométrie sphère-plan et d'un potentiel de Morse, plus courte portée :

$$F_{\text{int}}^c(z_\mu) = -\frac{\partial}{\partial z_\mu} V_{\text{int}}^c(z_\mu) = -\frac{\partial}{\partial z_\mu} \left[ -\frac{HR}{6z_\mu} - U_0 [2e^{-(z_\mu - r_c)/\lambda} - e^{-2(z_\mu - r_c)/\lambda}] \right], \quad (14)$$

on a montré que  $\Delta f$  se mettait sous la forme [154] :

$$\frac{\Delta f(z_\mu)}{f_0} = -\frac{1}{k_0 A_0} \left[ \frac{HRA_0}{6((z_\mu + A_0)^2 - A_0^2)^{3/2}} + \frac{2U_0}{\lambda} (\Upsilon_{1,1/\lambda}(z_\mu) - \Upsilon_{1,2/\lambda}(z_\mu)) \right] \quad (15)$$



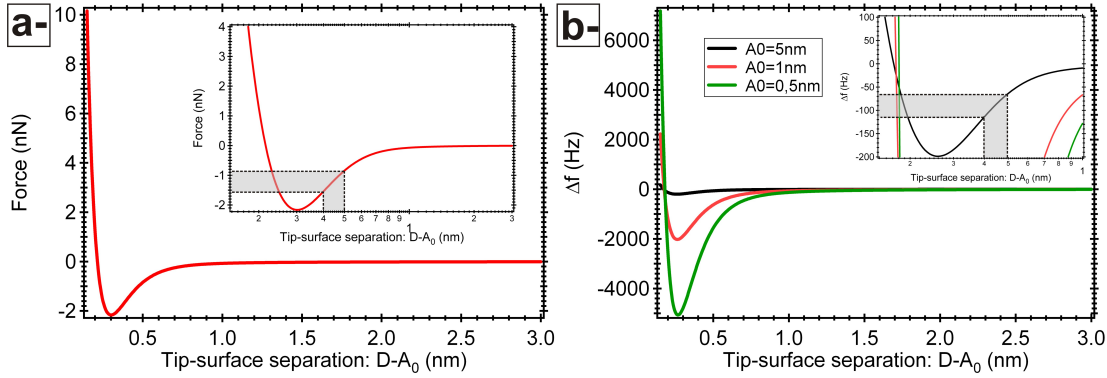


FIGURE 16: *a*-Force d'interaction pointe-surface en fonction de la distance  $z_{\mu} = D - A_0$ . Les paramètres utilisés pour la calculer sont indiqués dans le texte. L'axe des abscisses de l'inset est en échelle log. *b*- $\Delta f$  déduit de la courbe de force précédente (équation 15) pour  $A_0 = 5, 1$  et  $0,5$  nm (courbes respectivement noire, rouge et verte). Les autres paramètres de l'oscillation sont  $f_0 = 150$  kHz,  $k_0 = 30$  N/m et  $Q = 40000$ . L'inset permet de mieux voir les variations du  $\Delta f$  pour  $A_0 = 5$  nm dans une gamme de distances inférieures au nm (échelle log). La variation rapide du  $\Delta f$  dans cette zone explique la grande sensibilité de la technique.

où  $\Upsilon_{\alpha,\beta}(z_{\mu})$  est la fonction construite sur la fonction de Bessel de première espèce :  $\Upsilon_{\alpha,\beta}(z_{\mu}) = e^{-\beta(z_{\mu}+A_0-r_c)} \text{BesselI}(\alpha, \beta A_0)$ . Les variations de la force et du  $\Delta f$  associé en fonction de la distance pointe-surface sont reportées en figure 16. Pour la courbe du décalage en fréquence, trois amplitudes d'oscillation ont été utilisées qui correspondent à la gamme accessible à notre instrumentation :  $A_0 = 5, 1$  et  $0,5$  nm. Les autres paramètres de l'oscillation sont indiqués dans la légende, mais correspondent à des valeurs usuelles pour nos cantilevers. On a pris un rayon de pointe  $R = 2$  nm. Les paramètres de l'interaction sont ceux calculés pour une interaction silicium-silicium, d'après [167] :  $H = 1,865 \cdot 10^{-19}$  J,  $U_0 = 3,641 \cdot 10^{-19}$  J,  $\lambda = 1,2$  Å et  $r_c = 2,357$  Å. Les insets présentent des échelles de distance tracées en log.

Avec  $A_0 = 5$  nm, dans le domaine courte portée de l'interaction 4-5 Å (cf. inset dans fig.16b-), on déduit une sensibilité verticale d'environ 20 pm/Hz. Si on peut détecter une fraction de Hz autour de  $f_0$ , alors on sera sensible à des variations de distance pointe-surface de quelques pm, donc à même d'obtenir la résolution atomique sur la surface. Or, compte tenu de la qualité des électroniques de contrôle modernes, détecter 0,1 Hz autour de 150 kHz n'est pas une limitation. Cette sensibilité est encore significativement réduite dès que l'on diminue l'amplitude des oscillations<sup>13</sup> ainsi que l'a montré F.Giessibl [59, 63], d'où l'intérêt de travailler à « petite » amplitude.

#### → La question des grands facteurs de qualité

Sous UHV, nos cantilevers présentent des facteurs de qualité de l'ordre de 40000. A pression atmosphérique, cette valeur tombe à 400. Or, le temps de mise à l'équilibre d'un oscillateur harmonique (conditions stationnaires d'oscillation) est corrélé au terme d'amortissement contenu dans  $Q_0$ . Ce temps est de l'ordre de quatre à cinq fois le paramètre  $\tau_c = 2Q_0/(2\pi f_0)$ .

Dans ces conditions,  $\tau_c^{\text{UHV}} \simeq 100$  ms et  $\tau_c^{\text{atm.}} \simeq 1$  ms. Donc, si la constante de temps de l'oscillateur était, en nc-AFM sous UHV, aussi critique qu'en AM-AFM à pression atmosphérique, l'acquisition d'une image prendrait 100 fois plus de temps, soit  $100 \times 15 \text{ min} \simeq 25$  h. Cette échelle de temps n'est ni compatible avec des mesures en champ proche, ni avec des conditions UHV. La première raison est liée à la dérive thermique

<sup>13</sup> ce que l'on peut voir sur la figure.

déjà évoquée qui, sur cette échelle de temps, rendrait l'acquisition inexploitable à température ambiante, mais vraisemblablement aussi à basse température (dérives reportées dans la littérature  $\simeq 2 \text{ \AA}/24 \text{ h}$ ). La seconde raison est qu'à l'échelle d'une journée, le substrat a le temps de se contaminer à nouveau (la vitesse de formation théorique d'une monocouche contaminante sur une surface à  $10^{-10}$  mbar est de  $10^4$  s, soit trois heures). Il faut donc avoir fait un maximum d'acquisitions durant ce laps de temps.

Pourtant, dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres, l'acquisition d'une image prend également une quinzaine de minutes, ce que nous justifierons en section 2.2.10. Tout se passe donc comme si on pouvait s'affranchir de la constante de temps de l'oscillateur. La raison en est qu'en nc-AFM on contrôle continûment l'amplitude d'excitation pour que l'amplitude d'oscillation soit celle à la résonance. Dans ces conditions, l'oscillation instantanée s'écrit :  $z_0(t) = A_0 \cos(2\pi f_0 t - \pi/2)$  et le terme dissipatif en  $2\pi f_0 \dot{z}_0(t)/Q_0$  dans l'équation 7 devient alors :  $(2\pi f_0)^2 A_0/Q_0 \times \cos(2\pi f_0 t) = (2\pi f_0)^2 A_x \cos(2\pi f_0 t)$ , puisque  $A_0 = Q_0 A_x$ . L'équation 7 devient alors :

$$\ddot{z}_0(t) + \underbrace{(2\pi f_0)^2 A_x \cos(2\pi f_0 t)} + (2\pi f_0)^2 z_0(t) = \underbrace{(2\pi f_0)^2 A_x \cos(2\pi f_0 t)} + \frac{(2\pi f_0)^2 F_{\text{int}}}{k_0} \quad (16)$$

Il y a donc une compensation (idéalement) parfaite du terme dissipatif par le terme d'excitation, ce qui permet de s'affranchir de la constante de temps liée au cantilever. La nouvelle constante de temps du problème est celle du contrôleur d'amplitude, que l'on peut ramener dans le domaine de la milli-seconde [154]. Dans ces conditions, on peut réduire nos temps d'acquisition à une quinzaine de minutes par image (*cf.* section 2.2.10).

#### → Décalage en fréquence normalisé

La donnée du  $\Delta f$  seule ne renseigne pas sur la force d'interaction sondée par la pointe. Comme on le voit par exemple dans l'équation 15, le  $\Delta f$  est une fonction de plusieurs paramètres, dont la distance  $z_\mu$  et l'amplitude d'oscillation du cantilever  $A_0$ . Afin de pouvoir mieux comparer les conditions d'interaction pointe-surface, obtenues par exemple à amplitude d'oscillation différentes, F. Giessibl a introduit le paramètre  $\gamma$  (en  $\text{N} \cdot \sqrt{\text{m}}$ ), qui est ce que l'on peut appeler un «  $\Delta f$  normalisé » [63] :

$$\gamma(z_\mu, A_0) = \frac{k_0 A_0^{3/2}}{f_0} \Delta f(z_\mu, A_0) \quad (17)$$

Plus  $\gamma$  est grand (en valeur absolue), plus le régime non-contact est marqué, donc plus la pointe est proche de la surface. Par ailleurs, le facteur  $\gamma$  est aussi à la base de la technique de calibration d'amplitude en nc-AFM que nous détaillons dans la section 2.2.5.

#### 2.2.4 Courbes spectroscopiques de force

Les éléments précédents montrent l'intérêt de la mesure des courbes de  $\Delta f$  en fonction de la distance, ou « courbes spectroscopiques ». Ce type de mesure constitue LA donnée expérimentale permettant de déduire la force d'interaction à l'échelle atomique entre la pointe et la surface. Lorsque ces courbes sont mesurées sur différents sites atomiques de la surface de manière contrôlée, il devient possible de les discriminer et donc de déduire la nature chimique des espèces de surface, ainsi que nous l'avons



illustré en section 2.2.1, même si ces mesures doivent s'accompagner de calculs théoriques de modélisation de pointe lourds [41, 165, 194, 196].

Mais ces mesures, pour être pertinentes en termes quantitatifs, ne peuvent se faire qu'avec des précautions expérimentales drastiques :

- aucune dérive latérale ni verticale de la surface.
- vitesse d'approche de la pointe lente et sur un déplacement vertical réduit (quelques angströms) afin d'éviter tout creep du piézo entre l'aller et le retour (les deux signaux doivent pouvoir être mesurés et comparés).
- rester dans une gamme de distance pointe-surface qui empêche toute modification de la pointe et/ou de la surface.
- un apex de pointe contrôlé à l'échelle atomique...

Si ces conditions sont gérables à basse température, elles sont difficiles à réunir à température ambiante et leur faisabilité n'a été démontrée que dans de très rares cas avec des expériences d'une élégance extrême [195, 107]. Pour ces dernières, il faut envisager des techniques de correction de dérive dynamiques qui requièrent de l'électronique de contrôle des performances spécifiques.

Malgré sa sensibilité améliorée, il n'est pas certain que notre instrument, avec les problèmes de dérive que nous lui connaissons, soit assez stable pour envisager de reproduire des mesures spectroscopiques pertinentes. Ce travail expérimental a commencé à être conduit, mais un effort important doit encore être fait.

### 2.2.5 Calibration de l'amplitude des oscillations

Il s'agit de corréler le signal d'oscillation du cantilever, mesuré en volts, aux déplacements verticaux du piézo, eux seuls calibrés en nm. Deux méthodes, dont la précision diffère, existent.

La première est la plus simple à mettre en oeuvre, mais la moins précise. Il suffit de mesurer la position verticale du piézo associée à une valeur de  $\Delta f(z_\mu) = \Delta f_{\text{ref}}$ , puis de réduire l'amplitude d'oscillation  $A_0$  d'une valeur arbitraire et de mesurer le déplacement vertical induit pour que le contrôleur de distance récupère sa valeur de consigne  $\Delta f_{\text{ref}}$ . C'est ce qu'on fait expérimentalement quand on souhaite une estimation rapide de l'amplitude d'oscillation. Mais cela suppose une relation linéaire entre la variation d'amplitude et le déplacement vertical, ce qui n'est pas correct.

On a ainsi reporté en figure 17 la variation périodique de l'amplitude d'oscillation au cours du temps et les déplacements verticaux du piézo subséquents pour deux cantilevers différents. Ces mesures ont été réalisées avec le préamplificateur *in situ*. Les histogrammes de chacun des canaux permettent de remonter à une constante de calibration. Pour chacun des deux cantilevers, on a :  $\alpha_1 = 14 \text{ \AA}/\text{mV}_{\text{rms}}$  et  $\alpha_2 = 11,5 \text{ \AA}/\text{mV}_{\text{rms}}$ . L'amplitude d'oscillation du premier cantilever est donc  $A_0^{(1)} = 15 \text{ mV}_{\text{rms}} = 15 \times \alpha_1 = 21 \text{ nm}_{\text{rms}}$ , celle du second  $A_0^{(2)} = 10 \text{ mV}_{\text{rms}} = 10 \times \alpha_2 \simeq 11 \text{ nm}_{\text{rms}}$ .

Le problème est qu'en nc-AFM, la non-linéarité de l'interaction rend la dépendance du  $\Delta f(z_\mu)$ , donc de la distance pointe-surface, également non linéaire en amplitude :

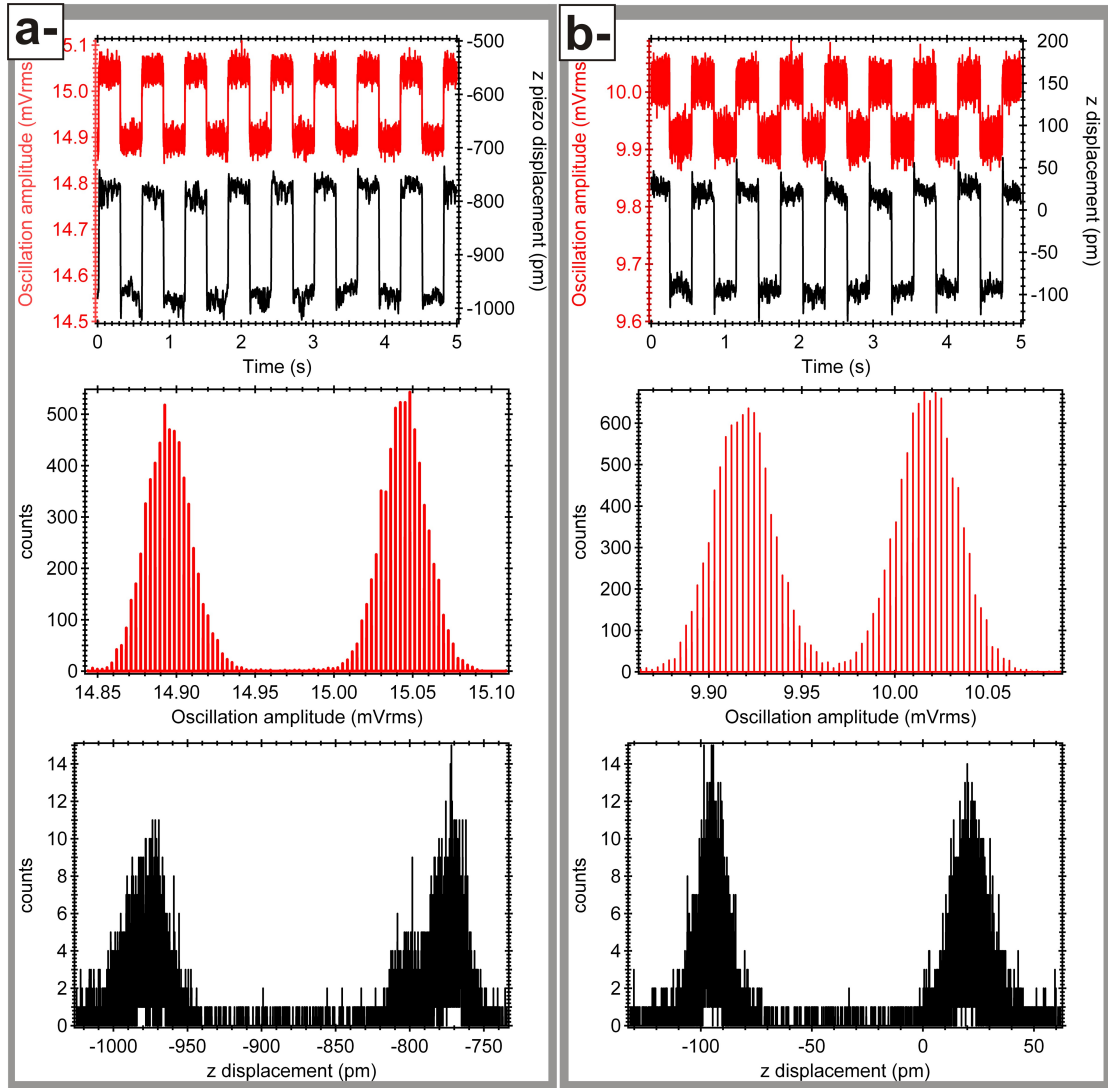


FIGURE 17: Illustration de la première méthode de calibration d'amplitude. L'amplitude de consigne est variée périodiquement et l'on mesure le déplacement vertical induit pour une valeur donnée de  $\Delta f$ . Les histogrammes permettent de déduire la constante de calibration, ou sensibilité,  $\alpha$ . On a utilisé deux cantilevers différents (a- et b-). Ces mesures ont été faites avec le préamplificateur in situ. En a-,  $\alpha_1 = 14 \text{ \AA}/mV_{rms}$  et en b-  $\alpha_2 = 11,5 \text{ \AA}/mV_{rms}$ . Cette méthode est rapide mais pas précise car elle suppose une relation linéaire entre l'amplitude et le déplacement vertical, ce qui est faux.

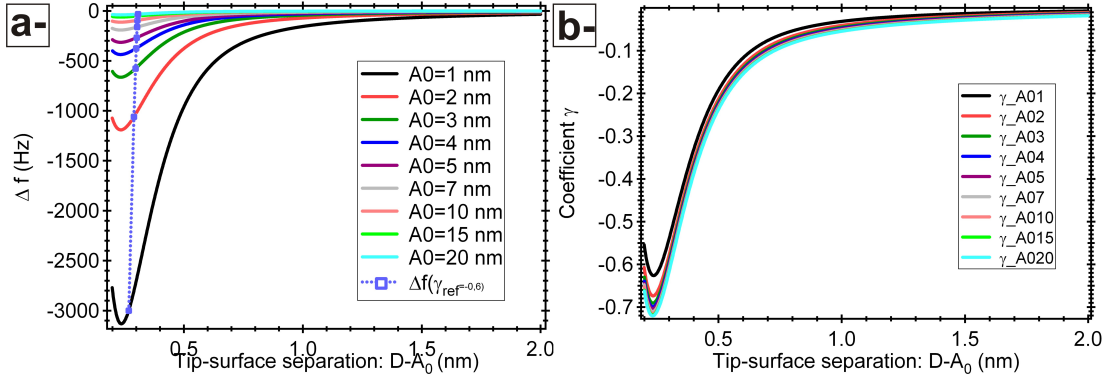


FIGURE 18: a-Courbes spectroscopiques  $\Delta f(z_\mu)$  analytiques (équation 15) pour plusieurs valeurs de  $A_0$ . Les autres paramètres numériques sont les mêmes qu'en figure 16b-. La droite verticale en pointillés indique la trace des couples  $[\Delta f(\gamma_{ref}, A_0); z_\mu]$  tels que  $\gamma = \gamma_{ref} = Cte$ , ici  $\gamma_{ref} = -0,6$ , arbitrairement. Le fait que le coefficient  $\gamma$  ne soit pas amplitude-dépendant permet de calibrer l'amplitude de l'oscillation du cantilever (cf. texte). b-Coefficient  $\gamma$  associé aux courbes de  $\Delta f$  précédentes et calculé d'après l'équation 17. On obtient une seule courbe maîtresse qui ne dépend plus de l'amplitude d'oscillation.

pratiquement, 1 nm de réduction d'amplitude ne conduit pas à un déplacement vertical de 1 nm pour récupérer  $\Delta f_{ref}$ . La seconde méthode de calibration tient compte de cet aspect.

Le paramètre  $\gamma$  de Giessibl permet de s'affranchir de l'inter-dépendance entre  $A_0$  et  $\Delta f$ , ce qui va permettre la calibration. L'approche analytique est encore utile pour comprendre son principe. On a reporté en figure 18a- les courbes spectroscopiques  $\Delta f(z_\mu)$  calculées pour plusieurs amplitudes d'oscillation (1 à 20 nm crête) avec les mêmes paramètres que précédemment. Pour chacune d'elle, on calcule aussi la courbe  $\gamma(z_\mu, A_0)$  (cf. fig.18b-).

A part à petites amplitudes (1 nm), les courbes forment un faisceau quasi-unique qui n'est que distance-dépendant,  $\gamma(z_\mu, A_0) \rightarrow \gamma(z_\mu)$ , ce que l'on cherchait. On choisit alors une valeur arbitraire de  $\gamma = \gamma_{ref}$ , proche du contact. On a pris ici  $\gamma_{ref} = -0,6$ . Pour chaque valeur d'amplitude, on calcule la valeur de  $\Delta f(\gamma_{ref}) = f_0 \gamma_{ref} / (k_0 A_0^{3/2})$  dont on déduit la valeur de  $z_\mu$  associée à partir de la courbe  $\Delta f(z_\mu)$ . La trace des couples  $[\Delta f(\gamma_{ref}); z_\mu]$  est reportée sur la figure 18a-. Les points s'alignent sur une verticale quelle que soit la valeur de l'amplitude, la calibration est alors possible.

Au niveau expérimental, les données sont le  $\Delta f$  et l'amplitude d'oscillation (en Volts). On pré-calculer donc la table de valeurs  $[\Delta f(\gamma_{ref}); A_0]$  pour une valeur de  $\gamma_{ref}$  arbitraire. On mesure ensuite pour chacun des couples les positions verticales du piézo,  $z_\mu$ . La caractéristique  $A_0$  vs.  $z_\mu$  donne à la conversion V/nm voulue. Cela suppose de s'assurer que la dérive verticale est suffisamment faible.

On a représenté sur la figure 19 quelques courbes de calibration pour diverses valeurs de  $\gamma_{ref}$ . Ces mesures ont été faites avec un même levier sur un échantillon de KBr(001), mais alors que le préamplificateur *in situ* n'était pas encore installé. Les courbes présentent des caractéristiques linéaires, mais selon la valeur de  $\gamma_{ref}$ , la calibration n'est pas la même. On trouve<sup>14</sup>  $\alpha \simeq 25 \text{ \AA}/mV_{rms}$ . Il faut donc veiller à ce que la calibration soit faite pour une valeur de  $\gamma_{ref}$  correspondant à une distance de la surface caractéristique du régime courte-portée, elle doit donc être « assez grande » (en valeur absolue).

<sup>14</sup> On note donc un facteur 2 en sensibilité lié à la présence du préamplificateur *in situ*.

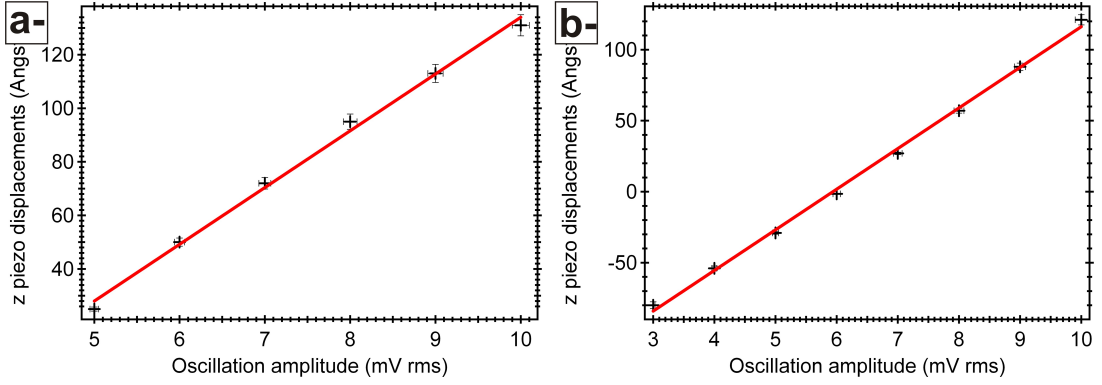


FIGURE 19: Évolution de l'amplitude d'oscillation du cantilever en fonction des déplacements verticaux du piézo assurant une valeur constante de  $\gamma$ . La pente de la droite donne la calibration de l'oscillation. a- On a utilisé :  $\tilde{\gamma}_{ref} = \Delta f A_0^{3/2} = -158 \text{ Hz} \cdot \text{mV}_{rms}^{1,5}$ , ce qui correspondait à un régime plutôt longue portée. La calibration donne  $21,2 \text{ \AA/mV}_{rms}$ . b- On a utilisé  $\tilde{\gamma}_{ref} = \Delta f A_0^{3/2} = -221 \text{ Hz} \cdot \text{mV}_{rms}^{1,5}$ , correspondant donc à un régime plus courte portée que précédemment. La calibration donne  $28,6 \text{ \AA/mV}_{rms}$ .

### 2.2.6 Le problème inverse : $F_{int}(\Delta f)$

Ainsi la mesure expérimentale est le décalage de la fréquence de résonance du cantilever et pas directement la force d'interaction entre la pointe et la surface. Or, la connaissance de la force d'interaction entre la pointe et la surface reste une finalité. Mais le fait que la dynamique du cantilever, à cause de sa trop grande amplitude d'oscillation, soit non-linéaire rend le problème inverse, *i.e.* la déduction de la force à partir de la donnée du  $\Delta f$ , compliqué.

Plusieurs algorithmes d'inversion ont été proposés [45, 61, 176], tous ne traitant que des composantes de forces conservatives. Parmi ceux-là, celui de Sader et Jarvis [176], bien qu'également imparfait, généralise la résolution du problème inverse à n'importe quelle amplitude d'oscillation. C'est celui que nous utilisons, au besoin. La force est donnée, avec nos conventions de notations, par l'équation :

$$F_{int}^c(z_\mu) = 2k_0 \int_{z_\mu}^{\infty} \left\{ \left( 1 + \frac{A_0^{1/2}}{8\sqrt{\pi(z-z_\mu)}} \right) \frac{\Delta f(z)}{f_0} - \frac{A_0^{3/2}}{\sqrt{2(z-z_\mu)}} \frac{d}{dz} \left( \frac{\Delta f(z)}{f_0} \right) \right\} dz \quad (18)$$

Nous illustrons ceci en figure 20 à partir de l'approche analytique, encore utile ici. Nous repartons du  $\Delta f$  de la figure 16b- calculé à partir d'une force combinant des interactions longue (vdW dispersif, géométrie sphère-plan) et courte portée (Morse) pour les trois amplitudes  $A_0 = 5, 1$  et  $0,5 \text{ nm}$  (*cf.* fig.20a-). La force déduite à partir de l'équation 18 pour chacune des courbes de  $\Delta f$  est reportée sur la figure 20b-. La force originale (cercles rouges) est également reportée.

Si les trois forces reconstruites à partir des  $\Delta f$  forment bien une seule courbe maîtresse, validant le caractère générique de l'algorithme d'inversion quelle que soit la valeur de  $A_0$ , cette dernière ne se superpose pas très exactement sur la force originale. On note un décalage vertical (environ 6% d'erreur dans la partie attractive, davantage dans la partie répulsive) et latéral (environ  $2 \text{ \AA}$ ). Ces observations sont compatibles avec le commentaire de Sader et Jarvis sur la précision de leur algorithme dans leur article.

Une fois la force totale reconstruite, il est possible de lui soustraire la composante longue portée, la plupart du temps modélisée par une interaction de van der Waals

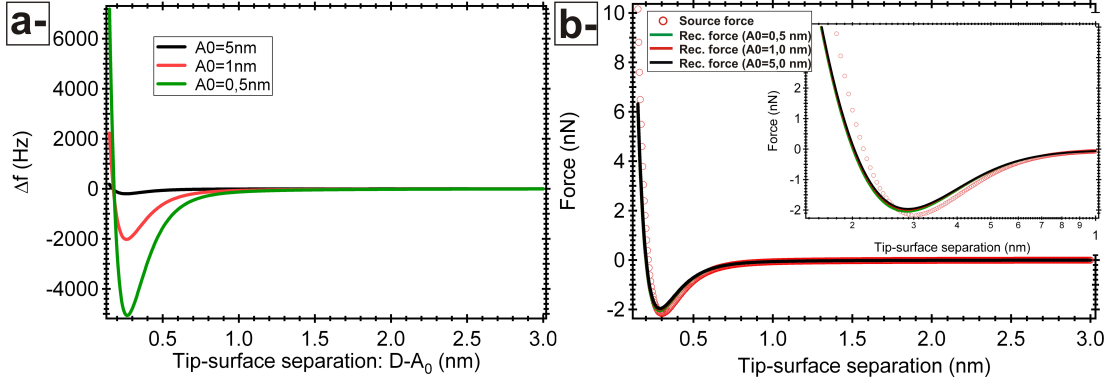


FIGURE 20: *a*-Décalage en fréquence en fonction de la distance pour plusieurs amplitudes, courbe analogue à celle de la figure 16b-. *b*-Reconstruction de la force à partir du  $\Delta f$  montré en *a*. Quelle que soit l'amplitude, on obtient une seule courbe qui montre la robustesse de l'algorithme à l'amplitude d'oscillation. En revanche, la comparaison quantitative entre la force reconstruite et la force utilisée pour déterminer le  $\Delta f$  n'est pas parfaite.

dispersive dans le cadre d'une géométrie sphère-plan, pour ne récupérer et travailler quantitativement que sur la composante courte portée (type de loi de puissance, profondeur de puits...).

### 2.2.7 Petites amplitudes d'oscillation

Cette section constitue la dernière illustration de l'utilisation de l'approche analytique appliquée au cas du nc-AFM. La modélisation repose sur le fait que l'amplitude des oscillations rend le cantilever sensible à une composante de force non-linéaire. Ce faisant, le  $\Delta f$  résultant est un mélange de composantes de force. A chaque oscillation, la pointe passe un long moment de son oscillation dans un régime d'interaction longue portée et seulement un court instant dans le régime d'interaction courte portée, quand elle est autour de son point de rebroussement le plus proche de la surface (cf. fig.15).

On peut simplifier l'approche en considérant une amplitude d'oscillation de l'ordre de, ou inférieure à, la portée des interactions courte portée attractives ou répulsives, donc typiquement  $A_0 = 20..100$  pm [62]. Cela permet de linéariser la force d'interaction, rendant ainsi le cantilever sensible aux seules interactions courte portée. En faisant un développement au premier ordre de  $F_{\text{int}}(z_\mu)$  autour d'une position  $z_m$ , alors la fréquence effective d'oscillation de l'oscillateur devient (dérivable de l'équation 7) :

$$f_0 \rightarrow \tilde{f}_0(z_\mu) = f_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k_0} \frac{\partial F_{\text{int}}(z_\mu)}{\partial z_\mu} \Big|_{z_\mu=z_m}} \simeq f_0 \left( 1 - \frac{1}{2k_0} \frac{\partial F_{\text{int}}(z_\mu)}{\partial z_\mu} \Big|_{z_\mu=z_m} \right) \quad (19)$$

C'est pourquoi on retient en général :

$$\frac{\Delta f(z_\mu)}{f_0} = -\frac{1}{2k_0} \frac{\partial F_{\text{int}}(z_\mu)}{\partial z_\mu} \quad (20)$$

Cette approche permet de remonter facilement à la valeur de la force depuis la mesure du  $\Delta f$ . Mais il faut pouvoir réduire l'amplitude de l'oscillation significativement.

L'implémentation expérimentale des très petites amplitudes d'oscillation s'est faite grâce à F.Giessibl avec le tuning fork déjà évoqué. Le tuning fork est un cristal de

quartz de montre dont une des pattes est maintenue fixe et l'autre oscille (cf. fig.21a-). Sa fréquence d'oscillation est de l'ordre de 32 kHz. Une pointe de tungstène préparée selon les méthodes usuelles pour le STM est collée à l'extrémité de la patte libre. Le collage est fait au moyen de colle isolante pour découpler électriquement la pointe du quartz (piézoélectrique) et un câble indépendant est utilisé pour collecter le courant tunnel. Ceci permet de découpler au mieux le courant tunnel du signal d'excitation du tuning fork. Sa raideur importante ( $\simeq 1800$  N/m) permet d'atteindre des amplitudes d'oscillation de l'ordre de 20 pm seulement. C'est ce type de sonde qui est à l'origine des derniers développements expérimentaux les plus impressionnants en termes de résolution verticale et latérale (cf. section 2.2.1 et figs.13c- et d-).

La société SPECS commercialise aujourd'hui une alternative au tuning fork avec une sonde très raide qui permet également d'atteindre de très petites amplitudes d'oscillation : le KolibriSensor<sup>15</sup>. Il est représenté sur la figure 21b-. Sa raideur annoncée est de 540000 N/m, donc plus raide que le tuning fork, mais son intérêt réside surtout dans sa grande fréquence de résonance,  $f_0 = 1$  MHz, qui devrait permettre de s'affranchir de la constante de temps lente du tuning fork. A ce jour, peu de résultats sont parus avec un KolibriSensor, il faudra donc attendre encore avant d'évaluer la validité de ce type de sonde.

Afin de faire un comparatif des caractéristiques et performances des diverses sondes évoquées (cantilevers, tuning fork et KolibriSensor), la table 1 reporte la force minimale détectable, le gradient de force minimal détectable (équations 1 et 2), ainsi que le décalage en fréquence minimal détectable donné par la relation [4] :

$$\Delta f_{\min} = f_0 \sqrt{\frac{k_B T B}{\pi k_0 A_0^2 Q_0 f_0}} \quad (21)$$

Nous avons pris une bande passante de mesure unique  $B = 100$  Hz. Les résultats montrent qu'à basse température et petite amplitude, les cantilevers sont les plus sensibles. Pour ces conditions, le tuning fork est deux fois plus sensible que le KolibriSensor au gradient de force, mais il faut noter l'avantage de ce dernier en terme de bande passante. Le fait que peu de mesures à basse température avec des cantilevers aient été publiées à ce jour tient du fait que l'implémentation expérimentale d'une machine basse température en méthode de détection optique est délicate, notamment à cause de l'incompatibilité première entre la basse température et l'injection de lumière dans l'enceinte. Ceci impose un design soigné du chemin optique et requiert l'emploi de méthodes de détection interférométrique de l'oscillation du cantilever avec un laser entièrement focalisé sur l'extrémité du cantilever. Peu de microscopes basés sur ce concept existent dans le monde.

En face de ce constat, le tuning fork est implémenté dans un instrument commercial et la preuve de sa sensibilité n'est plus à faire. Si sur le plan théorique le KolibriSensor présente des performances peu éloignées du tuning fork, quoique un peu moins bonnes, il aura à démontrer son potentiel expérimental, peut-être grâce à sa fréquence de résonance élevée permettant de réduire le temps d'acquisition des images à basse température, avant d'être démocratisé.

<sup>15</sup> <http://www.specs-zurich.com/>



Sonde	$f_0$ (kHz)	$k_0$ (N/m)	$Q_0$	$F_{\min}$ (fN)	$\delta F_{\min}$	$\Delta f_{\min}$
					(fN/pm)	(mHz)
					$A_0=10\text{pm} - 3\text{nm}$	$A_0=10\text{pm} - 3\text{nm}$
Tuning fork (298 K)	32	1800	5000	1700	240 - 0,80	2100 - 7,1
Tuning fork (4 K)	32	1800	50000	62	8,80 - 0,03	78 - 0,3
Cantilever (298 K)	150	40	40000	41	5,80 - 0,02	11000 - 36
Cantilever (4 K)	150	40	500000	1,4	0,19 - 0,006	360 - 1,2
KolibriSensor (298 K)	1000	540000	30000	2100	300 - 1,00	280 - 0,9
KolibriSensor (4 K)	1000	540000	100000	140	19 - 0,064	18 - 0,6

TABLE 1: Force, gradient de force et  $\Delta f$  minimal détectables pour différents types de sondes et conditions d'utilisation (équations 1, 2 et 21). On a pris une bande passante de mesure unique,  $B = 100$  Hz. Les cantilevers à basse température restent les sondes les plus sensibles.

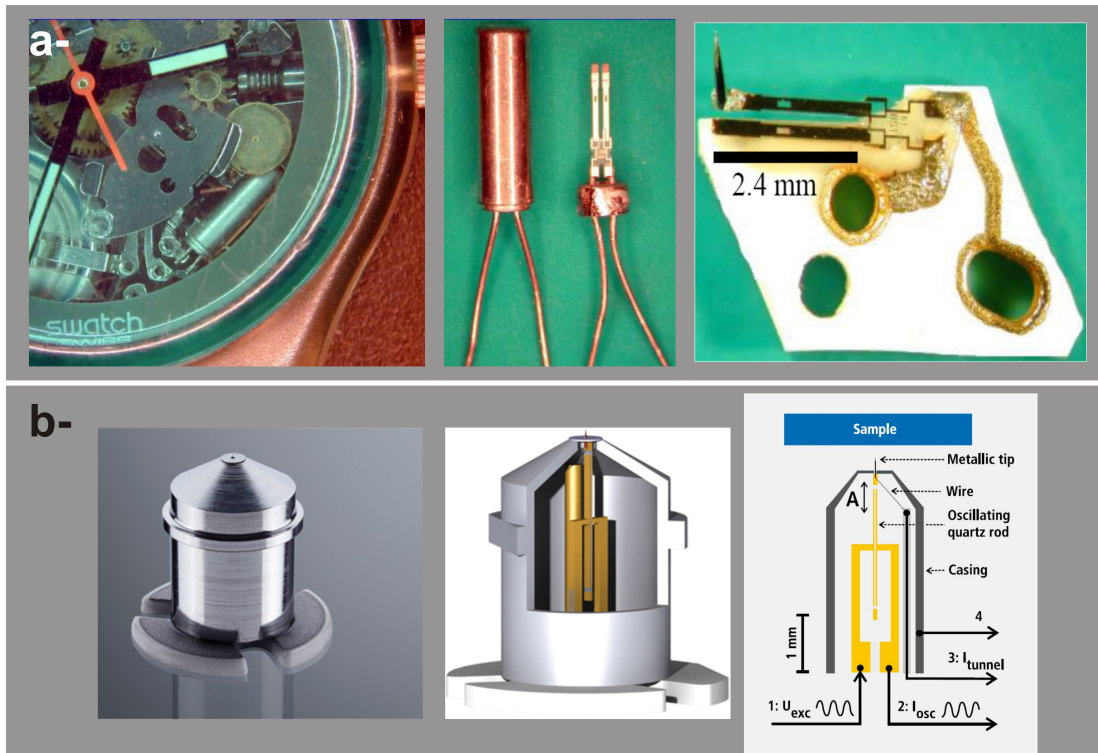


FIGURE 21: a- Tuning fork. Il s'agit d'un cristal de quartz utilisé en horlogerie. Sa fréquence de résonance et sa raideur sont de l'ordre de  $f_0 = 32$  kHz et  $k_0 = 1800$  N/m, respectivement. Le tuning fork une fois extrait de son enveloppe est fixé par l'une de ses branches sur un support adapté et une pointe en tungstène est collée sur la patte libre. b-KolibriSensor, d'après SPECS. Le KolibriSensor est également une sonde piézoélectrique mais dont les propriétés dynamiques sont très différentes du tuning fork avec  $f_0 = 1$  MHz et  $k_0 = 540000$  N/m.

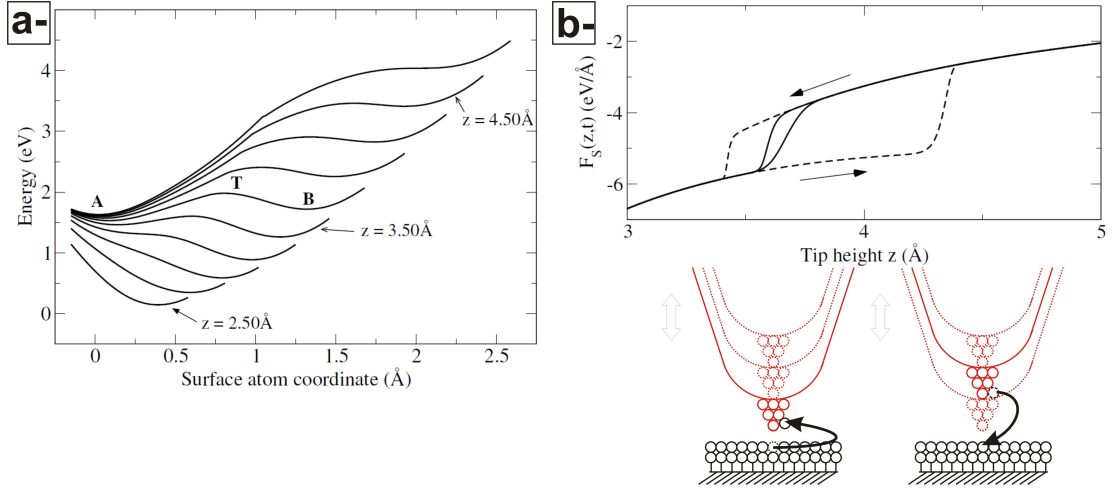


FIGURE 22: *a*-Illustration du processus de dissipation par hystérésis d'adhésion. Configuration énergétique de l'interface pointe-surface pour plusieurs distances, d'après [99]. Un atome piégé dans un puits sur la surface ou la pointe peut basculer sur la pointe ou la surface pour une distance plus proche. *b*-Force en fonction de la distance, d'après [99], et schéma d'illustration du processus. Le cycle d'hystérésis résultant est lié à la dissipation mesurée en nc-AFM. Ces processus sont stochastiques et température-dépendants.

### 2.2.8 Processus dissipatifs

Le signal de dissipation rend compte de l'énergie perdue par la pointe pendant son oscillation à cause de l'occurrence de processus dissipatifs avec la surface. Ces processus peuvent avoir plusieurs origines : mouvement brownien [43], processus stochastiques de friction [97, 98, 99, 202], processus viscoélastiques sur lesquels nous avons travaillé [151, 168, 38], influence de l'instrumentation, question sur laquelle nous avons également travaillé [154, 204], hystérésis d'adhésion [201, 202, 55, 204, 88, 57, 39], magnétisme [206]... Il n'est pas question de tous les détailler ici. Nous nous focaliserons sur les processus de dissipation par hystérésis d'adhésion et d'origine instrumentale.

Les ordres de grandeur sont à estimer à partir de l'énergie intrinsèque moyenne par oscillation dissipée par le cantilever. Cette dernière est donnée par la relation déjà donnée en section 2.2.2 :

$$\langle E_d^0 \rangle = \pi k_0 A_0 A_x = \pi k_0 \frac{A_0^2}{Q_0} = \pi k_0 A_0^2 \frac{\Gamma_0}{f_0} \quad (22)$$

On a reporté dans la table 2 les valeurs de  $\langle E_d^0 \rangle$  pour les différents types de sondes évoqués en fonction de leur environnement (basse température ou température ambiante). Le tuning fork à basse température est la sonde la plus sensible. Pour ce qui est des cantilevers, il faut s'attendre à mesurer des processus dans le domaine de l'eV/cycle.

En approchant la pointe de la surface, s'ajoute à la composante précédente, la composante dissipative propre à l'interaction pointe-surface. L'énergie dissipée devient distance-dépendante et, appliquée au cas du nc-AFM, s'écrit :

$$\langle E_d \rangle(z_\mu) = \langle E_d^0 \rangle + \langle E_d^{\text{int}} \rangle(z_\mu) = \pi k_0 A_0 A_x(z_\mu) \quad (23)$$

Ainsi la mesure de  $A_x(z_\mu)$  permet de remonter quantitativement à  $\langle E_d \rangle(z_\mu)$ .



Le processus d'hystérésis d'adhésion est celui le plus à même d'être mesuré en nc-AFM. Il a été observé et reporté expérimentalement [88, 39]. Son principe repose sur le fait qu'un déplacement d'un atome de pointe (surface) faiblement lié peut être induit pendant un cycle d'oscillation de la pointe au-dessus de la surface de manière hystérique puisque la configuration énergétique de l'interface évolue dynamiquement avec l'oscillation. C'est le problème du double puits illustré en figure 22, d'après [99]. Dans le régime des interactions courte portée, l'atome de pointe (surface) peut sauter sur la surface (pointe), puis revenir sur la pointe (surface), mais pour une autre distance de la pointe à la surface, formant ainsi un hystérésis d'adhésion dans la force, donc à de la dissipation [34]. Ce processus est par nature stochastique dans ce sens qu'il est fortement dépendant de la température [99]. La taille du cycle d'hystérésis s'agrandit à basse température et se réduit à température ambiante. Les processus dissipatifs de ce type sont donc moins à même d'être mesurés à température ambiante.

La difficulté de l'interprétation des processus dissipatifs en nc-AFM est qu'ils sont influencés par l'interaction pointe-surface. L'hystérésis d'adhésion en est un exemple éloquent. Nous sommes donc prudents avec leur interprétation. En ce qui concerne notre cadre expérimental et les couples molécules/surfaces que nous étudions, nous estimons que nos mesures de dissipation ne sont pas significatives. Sur un même couple surface/molécules, certaines pointes vont donner du signal de dissipation, d'autres non. C'est la raison pour laquelle nous ne présentons ni ne discutons ci-après aucun résultat de ce type. Nous sommes donc dans un cadre différent de celui, par exemple, des élégants résultats de B.Grévin et al.[70, 184, 185] pour lesquels les systèmes se comportent comme des vrais viscoélastiques.

L'autre aspect de la mesure des processus dissipatifs en nc-AFM concerne l'influence de l'instrumentation. Comme cela sera introduit en section 2.2.9, la chaîne d'acquisition contient plusieurs blocs fonctionnels dont l'interdépendance rend conditionnellement possible le mauvais maintien des conditions de résonance (phase et amplitude) du cantilever. Dans ce cas, de la dissipation peut être générée, qui ne résulte pas de l'occurrence de processus dissipatifs pointe-surface, mais de la mauvaise gestion par l'électronique de la résonance. Nous avons montré que cette « dissipation apparente » n'a pas lieu d'être si certaines conditions sont respectées au niveau instrumental [154]. Nous revenons sur ces éléments au chapitre 4.

### 2.2.9 Implémentation expérimentale

La chaîne d'acquisition expérimentale simplifiée est représentée sur la figure 23. Nous l'avons décomposée en deux parties. En nc-AFM, il faut garder à l'esprit que la phase de l'oscillateur ainsi que son amplitude sont maintenues à des valeurs égales à celles de la résonance de l'oscillateur libre, soit  $\varphi = -\pi/2$  et  $A = A_0$ .

Considérons d'abord  $\varphi = -\pi/2$ . Cette condition impose de fait que le cantilever oscille toujours à sa fréquence de résonance, que celle-ci soit ou non décalée par rapport à  $f_0$  sous l'influence de l'interaction avec la surface. C'est une boucle à verrouillage de phase (« Phase Locked Loop », PLL) digitale<sup>16</sup> qui assure cette fonction. Le schéma de principe du maintien de l'oscillation à la résonance est représenté sur la figure 23a-. Il n'est pas question de détailler le principe de fonctionnement et les performances d'une PLL. Pour plus de détails, on peut se reporter à [154]. Nous introduisons ici

<sup>16</sup> dans quasiment toutes les électroniques commerciales du marché

$Q_0$	Sonde	$(A_0, k_0)$ (nm, N/m)	$\langle E_d^0 \rangle$ (eV/cycle)
5000 (298K)	Tuning fork	$(20 \cdot 10^{-3}, 1800)$	$2, 8 \cdot 10^{-3}$
50000 (4K)	Tuning fork	$(20 \cdot 10^{-3}, 1800)$	$2, 8 \cdot 10^{-4}$
40000 (298K)	Cantilever	$(1, 40)$	$2, 6 \cdot 10^{-2}$
500000 (4K)	Cantilever	$(1, 40)$	$1, 6 \cdot 10^{-3}$
30000 (298K)	KolibriSensor	$(20 \cdot 10^{-3}, 540000)$	$1, 4 \cdot 10^{-1}$
100000 (4K)	KolibriSensor	$(20 \cdot 10^{-3}, 540000)$	$4, 2 \cdot 10^{-2}$

TABLE 2: Énergie intrinsèque dissipée par cycle en fonction du type de sonde et de son utilisation (température ambiante, basse température), d'après 22. Les paramètres  $Q_0$ ,  $A_0$  et  $k_0$  ont été choisis d'après les données de la littérature. On a arbitrairement conservé la même amplitude à température ambiante et à basse température, ce qui n'est pas rigoureux puisqu'on s'attend à être plus sensible à basse température, mais nous nous attachons ici aux ordres de grandeur. Le tuning fork à basse température reste la sonde la plus sensible pour la mesure de processus dissipatifs.

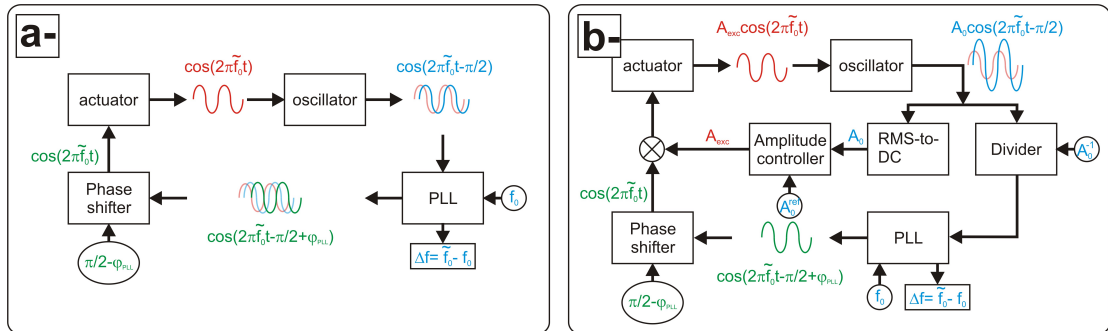


FIGURE 23: a-Schéma d'illustration du maintien de l'excitation à la fréquence de résonance du cantilever en nc-AFM. Le piézo exciteur fournit une excitation à la fréquence de résonance décalée par l'interaction  $\tilde{f}_0$ , que l'oscillateur déphase de  $-\pi/2$ . La PLL est verrouillée sur cette fréquence et reçoit, comme référence, la fréquence de résonance de l'oscillateur libre  $f_0$ . Elle fournit donc d'une part le décalage en fréquence  $\Delta f = \tilde{f}_0 - f_0$  et d'autre part le signal dynamique de l'oscillation déphasé d'une phase statique propre à la PLL. Le déphaseur déphase ce signal afin de reconstruire l'excitation à  $\tilde{f}_0$ . b-Schéma d'illustration du maintien de l'amplitude d'oscillation en nc-AFM. Le schéma complète le précédent et inclut la boucle de régulation de l'amplitude (contrôleur d'amplitude). Le diviseur qui normalise l'amplitude du signal avant de l'envoyer vers la PLL lui permet de fonctionner identiquement quelle que soit l'amplitude du signal.

schématiquement son rôle dans la chaîne d'acquisition. Dans des applications RF, le rôle premier d'une PLL est de se verrouiller sur une porteuse et de la démoduler dans une bande de fréquences compatible avec la plage de verrouillage de la PLL contrôlée par ses propriétés internes (gains, fréquence de coupure de son filtre passe-bas...). En nc-AFM, l'idée est la même. La PLL suit continûment, *i.e.* en fonction de la distance pointe-surface, la fréquence de résonance du cantilever, dont la valeur initiale (*i.e.* loin de la surface) est égale à celle de sa fréquence centrale,  $f_0$ . La fréquence de cette « porteuse » se décale vers les plus faibles valeurs à l'approche de la surface sous l'influence des forces d'interaction attractive :  $\tilde{f}_0 = f_0 + \Delta f < f_0$  (avec  $\Delta f < 0$ , *cf.* équations 11 et 20). Le premier rôle de la PLL est donc de détecter  $\Delta f$ , *i.e.* de démoduler l'oscillation du cantilever autour de  $f_0$ , d'où le nom de « Frequency Modulation AFM » également donné à la technique<sup>17</sup>.

Son second rôle, et là on s'écarte des applications RF, est de générer la phase dynamique qui va exciter le cantilever :  $\varphi(t) = 2\pi\tilde{f}_0 t - \pi/2 + \varphi_{PLL}$ . En anglais, on parle de « PLL-excitation scheme », par opposition au « self-excitation scheme » (*cf.* ci-après). Cette phase est verrouillée sur la phase de l'oscillation du cantilever, mais déphasée d'une valeur statique  $\varphi_{PLL}$  qui dépend des paramètres et réglages de la PLL. La PLL génère ensuite les fonctions circulaires  $\cos(\varphi(t))$  et  $\sin(\varphi(t))$  utilisées pour le suivi de la résonance et le verrouillage se poursuit ainsi. Un déphaseur, inclus dans la PLL, déphase l'une des fonctions circulaires d'un terme statique, qui peut être calculé automatiquement ou ajusté par l'utilisateur, pour que le signal d'excitation du cantilever reste en quadrature avance par rapport à celui-ci, préservant ainsi la condition d'excitation à la résonance. Dans les premières électroniques, l'excitation n'était pas générée par la PLL, mais par l'oscillation du cantilever lui-même, également déphasé et ajusté en gain par Contrôle Automatique de Gain (CAG). Dans ce cas, on parle de « self-excitation scheme » parce que c'est le cantilever lui-même qui entretient sa propre excitation. Ce mode a peu à peu été abandonné au profit du « PLL-excitation scheme » pour tirer parti du bas niveau de bruit des PLL digitales. La PLL constitue la première boucle de régulation de la chaîne d'acquisition.

Le contraste « topographique » des images est alors obtenu en utilisant le signal de  $\Delta f$  comme signal de consigne ( $\Delta f^{\text{set}}$ ) dans un régulateur proportionnel/intégral (PI) qui va asservir la distance pointe-surface (contrôleur de distance). Une image topographique de la surface, donc en fait « iso- $\Delta f$  », ou encore « iso-force d'interaction moyenne », est obtenue en la balayant avec la pointe (cas du VT-AFM), ou réciproquement. Choisir une valeur de consigne  $\Delta f^{\text{set}} < 0$  assure que l'image est obtenue dans un régime d'interaction attractive de la pointe avec la surface, *i.e.* en non-contact<sup>18</sup>. On a vu que la rapide variation de  $\Delta f$  avec la distance rend la technique très sensible et non destructive, donc bien adaptée à la caractérisation des systèmes mécaniquement fragiles comme des molécules. Le contrôleur de distance constitue la deuxième boucle de régulation de la chaîne d'acquisition.

Néanmoins, la seule condition d'asservir les positions verticales de la surface pour maintenir une valeur de  $\Delta f$  constante serait insuffisante pour obtenir une imagerie stable. Dans le cas d'une surface qui présenterait des marches monoatomiques par

<sup>17</sup> Bien que très répandue, je n'aime pas cette appellation qui suppose d'avoir préalablement compris que le signal du cantilever est modulé en fréquence par l'interaction de la surface. Or, ce n'est pas trivial. En outre, la PLL fait un travail de démodulation et non de modulation. Donc, en toute logique, il aurait fallu parler de « Frequency Demodulation AFM ».

<sup>18</sup> à la remarque sur la notion de non-contact, section 2.2.3, près.

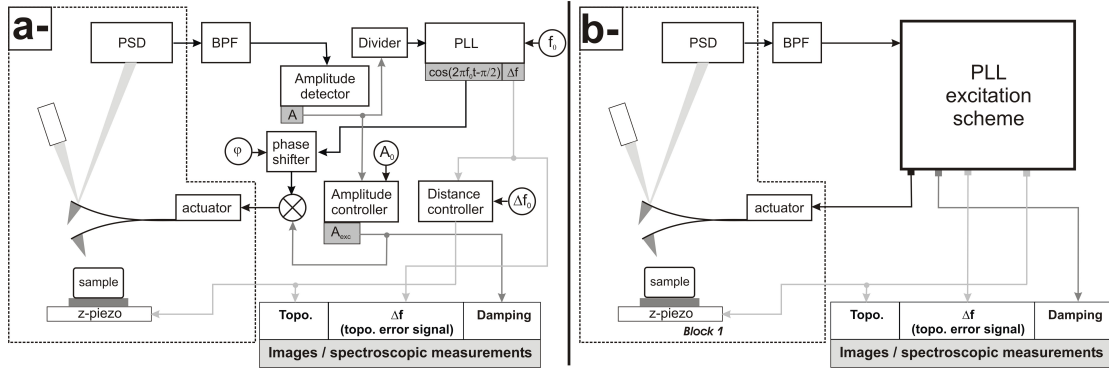


FIGURE 24: *a*-Schéma de synthèse du fonctionnement du nc-AFM. Le schéma reprend synthétiquement celui de la figure 23b- et le complète avec le contrôleur de distance. Les signaux de mesure sont indiqués. La PLL étant à l'origine du maintien de l'excitation à la résonance, on parle de « PLL-excitation scheme ». *b*-Schéma équivalent du « PLL-excitation scheme » qui sera utilisé par la suite.

exemple, le passage d'une marche pourrait induire une variation de l'amplitude d'oscillation, donc de la distance pointe-surface et donc du  $\Delta f$  résultant, introduisant dans le contraste un artefact rendant compte du fait que la surface n'est plus imagée à « iso-force moyenne d'interaction ». Il faut donc considérer la deuxième condition évoquée plus haut concernant le maintien de l'amplitude d'oscillation à sa valeur à la résonance,  $A = A_0$ . Un nouveau régulateur PI est utilisé pour ça (contrôleur d'amplitude). Le principe de la régulation d'amplitude est représenté sur la figure 23b-, qui s'appuie sur les éléments discutés sur la figure 23a-. La sortie du régulateur est la partie DC du signal d'excitation requis pour maintenir la condition  $A = A_0 = A_0^{\text{set}}$ , i.e. le signal  $A_x$ . Ce signal est finalement multiplié par la partie AC en sortie du déphaseur pour reconstituer le signal d'excitation total assurant le maintien de l'oscillation à la résonance du cantilever. Le contrôleur d'amplitude constitue la troisième boucle de régulation de la chaîne d'acquisition.

L'ensemble complet de la chaîne d'acquisition en mode PLL-excitation est schématisé sous la forme de blocs fonctionnels sur la figure 24a-. Dans la présentation à venir des autres chaînes d'acquisition (KPFM, cf. section 2.3), tous les blocs fonctionnels seront englobés en un seul bloc référencé en tant que « PLL-excitation scheme » afin d'alléger les figures (cf. fig.24b-).

Une acquisition en nc-AFM donne ainsi accès en même temps à deux canaux de mesure : le signal topographique et le signal d'excitation requis pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante. Pour ce dernier, on a vu comment il était couplé à la mesure des forces dissipatives. On parle donc également de signal de dissipation (« damping » en anglais).

#### 2.2.10 Considérations temporelles et réglages des blocs

Ce qui vient d'être introduit suppose un fonctionnement optimal de tous les blocs de la chaîne d'acquisition (PLL, détecteur d'amplitude, déphaseur, contrôleurs...). Dans la pratique, chacun d'eux a ses gains propres qu'il s'agit d'ajuster de façon à contrôler son temps caractéristique de réponse. Une hiérarchie des constantes de temps existe donc, qu'il faut respecter. Les éléments détaillés ci-après sont vrais au sens large,

néanmoins les valeurs numériques données sont celles issues de notre dispositif expérimental, donc appliquées au cas des cantilevers de type PPP-NCL ( $f_0 = 150$  kHz) utilisés sous UHV et à température ambiante.

L'extraction de la constante de temps de chaque bloc peut se faire en mesurant sa réponse impulsionnelle à un échelon du signal de consigne. La réponse harmonique (fonction de transfert) que l'on en déduit par transformée de Fourier donne la fréquence de coupure à -3 dB du bloc, dont l'inverse donne une estimation de sa constante de temps. C'est ce qui est illustré en figure 25 avec la réponse impulsionnelle du contrôleur d'amplitude à un échelon de  $A_0^{\text{set}}$  et sa réponse harmonique pour plusieurs couples de gains. Pour les contrôleurs de distance, d'amplitude et la PLL, La constante de temps la plus courte qui assure une réponse linéaire du contrôleur est obtenue dans le régime d'amortissement critique (courbe noire sur la figure 25a- ou b-). Leurs gains sont donc systématiquement ajustés pour être dans cette configuration [154].

La constante de temps la plus courte de la chaîne est celle de l'oscillation du cantilever. Nos cantilevers oscillent autour de  $f_0 = 150$  kHz, donc  $T_0^{\text{osc}} = 7 \mu\text{s}$ .

Viennent ensuite la PLL, puis le contrôleur d'amplitude. En général, les PLL digitales commerciales utilisées en nc-AFM ont des fréquences d'horloge interne de quelques dizaines de MHz (50 MHz pour la HF2PLL de Zürich Instruments<sup>19</sup>, 40 MHz pour la PLL OC4 de SPECS/Nanonis<sup>20</sup>, 100 MHz pour la PLLProII de RHK que nous utilisons). Le temps de verrouillage de la PLL dépend énormément de ses paramètres internes : gains et bande passante de démodulation (*i.e.* fréquence de coupure de son filtre passe-bas). Si on veut que la PLL soit rapide, il faut augmenter sa bande passante de démodulation. Zürich Instruments est leader dans ce domaine puisque la société propose dans leur modèle une bande passante de démodulation de 50 kHz quand la PLL de SPECS/Nanonis est « limitée » à 5 kHz et celle de RHK à 4 kHz. Plus cette bande est grande, plus la mesure du  $\Delta f$  sera bruitée. Pratiquement, rien ne sert d'adopter une bande trop large. Mais il ne faut pas trop la réduire non plus et tenir compte de la constante de temps du contrôleur d'amplitude. Dans nos conditions de mesures, 1000 ou 500 Hz suffisent, soit  $T^{\text{PLL}} = 1 - 2$  ms. La PLL produit donc une mesure de  $\Delta f$  toutes les  $T^{\text{PLL}}/T_0^{\text{osc}} \simeq 300$  périodes d'oscillation du cantilever.

Le contrôleur d'amplitude est contraint par le détecteur d'amplitude et ne peut être plus rapide que lui. Il est difficile d'obtenir des données constructeurs sur cet élément. Sur l'électronique « home-made » utilisée à Bâle, il s'agissait d'un RMS-to-DC de constante de temps  $T^{\text{RMS}} = 400 \mu\text{s}$ . Le contrôleur d'amplitude pouvait alors être réglé tel que  $T^{\text{AC}} \gtrsim 2$  ms [154]. Ce dernier intègre donc sur 5 valeurs de  $A_0$  avant de corriger l'amplitude d'excitation et sa bande passante est de l'ordre de celle de la PLL. En toute rigueur, on doit avoir :  $T^{\text{PLL}} < T^{\text{AC}}$ , de façon à assurer que la PLL suive la fréquence de résonance plus rapidement que le contrôleur d'amplitude ne détecte une variation d'amplitude. Dans le cas contraire (la PLL n'est pas verrouillée sur la résonance, mais un peu en-dessous ou au-dessus), alors une réduction d'amplitude doit survenir<sup>21</sup>. Le contrôleur d'amplitude compenserait cette réduction qui ne serait pas la conséquence d'un processus dissipatif entre la pointe et la surface, mais la trace d'un mauvais verrouillage de la PLL.

<sup>19</sup> <http://www.zhinst.com/products/hf2pll>

<sup>20</sup> <http://www.specs-zurich.com/>

<sup>21</sup> cf. courbe lorentzienne de l'oscillateur harmonique.

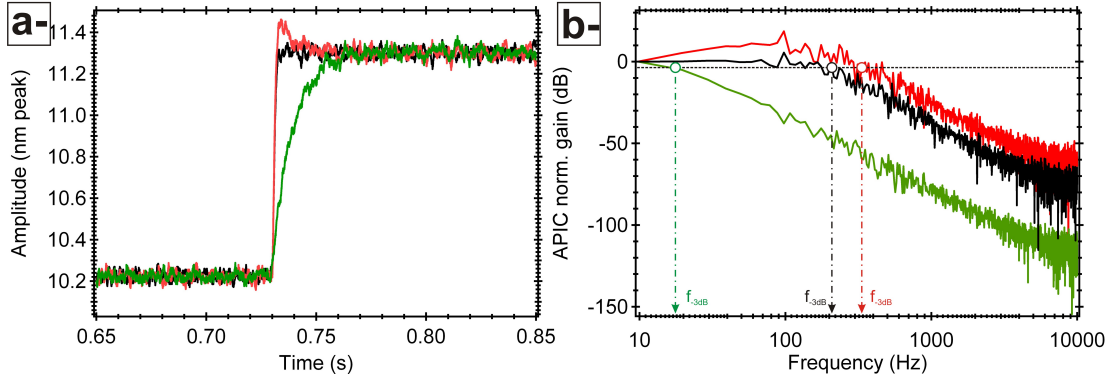


FIGURE 25: *a*-Réponse impulsionnelle du contrôleur d'amplitude à un échelon d'amplitude de consigne pour plusieurs couples de gains (P,I) caractéristiques des régimes d'amortissement sous-critique, critique et sur-critique (respectivement courbes rouge, noire et verte). Les gains du contrôleur sont toujours ajustés pour obtenir un régime d'amortissement critique (courbe noire). Le temps de réponse du contrôleur est alors de l'ordre de 2 ms. *b*-Réponse harmonique associée (module de la transformée de Fourier normalisée de la réponse impulsionnelle), en représentation monolatérale. On n'a pas reporté la phase de la transformée de Fourier. L'inverse de la fréquence de coupure à -3 dB donne aussi une estimation du temps de réponse du contrôleur. Dans le régime d'amortissement critique (courbe noire)  $f_{-3dB} \simeq 200$  ms, on a la réponse la plus rapide qui assure le fonctionnement linéaire du contrôleur.

Il faut encore introduire la constante de temps du contrôleur de distance,  $T^{DC}$ . C'est le bloc le plus lent de la chaîne d'acquisition. La distance pointe-surface ne peut être correctement réglée que si la double condition de maintien de la résonance ( $\varphi = -\pi/2$  et  $A = A_0$ ) est satisfaite. Donc  $T^{DC} \gg T^{AC}$ . Prenons donc  $T^{DC} = 10$  ms. Dans ces conditions, la bande passante de la mesure ne peut excéder  $B_{max} = 100$  Hz. Une ligne d'acquisition de 256 points durera alors 2,5 s et une image de 256 lignes durera un peu moins de quinze minutes.

Une autre façon de raisonner qui introduit la vitesse et la taille de balayage est la suivante. Considérons une vitesse de balayage  $v_b$  (nm/s) par ligne et supposons que l'on souhaite résoudre sur une ligne de balayage de taille  $b$  (nm), des structures de période  $p$  (nm), à raison de  $N_p$  pixels par période et  $N$  pixels par ligne. On a :  $b = N/N_p \times p$ . La bande passante  $B$  de la mesure est immédiatement déduite :  $B = v_b/b$ . Appliqué à la résolution atomique sur un sel alcalin tel que KCl(001) que nous connaissons bien par exemple, la demi-période de la maille élémentaire est  $p = 0,315$  nm. Considérant une résolution  $N_p = 20$  pixels par demi-période, et une ligne d'acquisition de  $N = 512$  pixels ( $b = 8$  nm), chaque ligne ne devra pas être acquise plus vite que  $v_b^{max} = B_{max}/b = 12,5$  nm/s, soit pratiquement 1 s par ligne.

Dans tous les cas, il est important de retenir :

$$T_0^{osc.} \ll T^{PLL} \lesssim T^{AC} \ll T^{DC} = B_{max}^{-1}, \quad (24)$$

Ces considérations seront à reprendre avec le mode KPFM qui introduit de nouvelles constantes de temps en modifiant la chaîne d'acquisition (cf. section 2.3).

### 2.2.11 Résumé des points clés de l'AFM non-contact

Les points clés de la technique peuvent finalement se résumer ainsi :



- Le nc-AFM est une technique de (dé-)modulation de fréquence basée sur une boucle à verrouillage de phase. La porteuse est le signal d'oscillation du cantilever modulé par l'interaction pointe-surface (fréquence  $\tilde{f}_0$ ). La démodulation est faite autour de la fréquence de résonance du cantilever libre  $f_0$ , produisant ainsi la mesure de  $\Delta f = \tilde{f}_0 - f_0$ .
- Le  $\Delta f$  trouve son origine dans les forces d'interaction attractive de la pointe avec la surface ( $\Delta f < 0$ ). C'est ce signal qui sert d'entrée au contrôleur de distance. Choisir un point de fonctionnement  $\Delta f^{\text{set}} < 0$  revient donc à forcer le cantilever à n'être sensible qu'à une force attractive. En ce sens, la technique permet de sonder la surface en « non-contact ».
- La phase et l'amplitude d'oscillation du cantilever sont maintenues constantes à leurs valeurs à la résonance par la PLL et le contrôleur d'amplitude.
- La sensibilité aux forces d'interaction courte portée induit une sensibilité en  $z$  élevée. La mesure fine de  $\Delta f$  par la PLL permet des contrastes verticaux et latéraux élevés.
- Le nc-AFM est une méthode de découplage efficace des forces conservatives et dissipatives pourvu que la phase du cantilever soit continuellement maintenue à la résonance. Ce point impose que la hiérarchie des constantes de temps de la chaîne d'acquisition soit respectée.
- La régulation de l'amplitude d'oscillation permet de s'affranchir de la constante de temps liée au facteur de qualité du cantilever (critique sous UHV). Le temps d'acquisition des images est ainsi comparable à celui en AM-AFM, de l'ordre de quinze minutes.

## 2.3 MICROSCOPIE DE SONDE DE KELVIN

Le concept de la sonde de Kelvin a été développé en 1898 [111, 48], et adapté à l'AFM en 1991 [148] pour devenir la microscopie de sonde de Kelvin (« Kelvin Probe Force Microscopy », KPFM). Récemment, un livre [187] et un article de revue [142] sont parus, qui dressent un tableau des principaux résultats et acteurs du domaine. Des problématiques récentes, comme le contraste KPFM à l'échelle atomique y sont discutés. Nous ferons un tour d'horizon de ces résultats, dont certains ont motivé nos travaux, dans cette partie, au chapitre 5.

### 2.3.1 Principe général

L'idée de base de la technique KPFM repose sur la compensation dynamique, *i.e.* pendant le balayage, des forces d'origine électrostatique qui se développent entre la pointe et la surface. Ces forces, pour la plupart longue portée, perturbent le régime d'interaction courte portée, donc limitent l'imagerie haute résolution.

Les forces électrostatiques dont il est question ici sont issues d'une vision macroscopique de l'interface pointe-surface et sont liées d'une part aux différences de travaux de sortie entre la pointe,  $\phi_p$ , et la surface,  $\phi_s$ , (*i.e.* les électrodes de l'interface) et d'autre part aux charges éventuellement piégées dans cette interface. Pour comprendre comment ces forces influencent l'interface, on peut raisonner avec un schéma de principe en termes de structure de bandes (*cf.* fig.26). Si les électrodes ne sont pas

électriquement connectées, ces forces se développent sous la forme de composantes coulombiennes<sup>22</sup> auxquelles s'ajoute une composante capacitive dès que les électrodes sont connectées. Cette dernière dépend de la géométrie globale de l'interface (forme de la pointe, mais aussi du cantilever [46, 175]). Pour deux électrodes formant une capacité  $C_{ps}$  polarisées l'une par rapport à l'autre sous un potentiel  $V_b$ , la force s'écrit comme la dérivée de l'énergie électrostatique de l'interface en fonction de la distance :

$$F_{ps}^{el}(z_\mu) = -\frac{\partial}{\partial z_\mu} \left( \frac{1}{2} C_{ps}(z_\mu) V_b^2 \right) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{ps}(z_\mu)}{\partial z_\mu} V_b^2 \quad (25)$$

La figure 26 montre que l'application du potentiel qui compense la différence de travaux de sortie entre la pointe et la surface permet de compenser la force électrostatique.

Par extension, la technique KPFM est devenue une méthode de champ proche pour la cartographie à l'échelle locale de la différence de travail de sortie entre la pointe et la surface, ce que l'on nomme : « différence de potentiel de contact<sup>23</sup> »,  $V_{CPD}$  (pour « Contact Potential Difference », CPD). Cette quantité peut s'apparenter au travail de sortie de la surface référencé à celui de la pointe<sup>24</sup> :

$$V_{CPD} = \frac{\phi_s - \phi_p}{|e|} \quad (26)$$

La connaissance de  $\phi_p$  et la mesure expérimentale de  $V_{CPD}$  donnent ainsi accès à  $\phi_s$ . En d'autres termes, les forces électrostatiques qui se développent entre la pointe et la surface sont des fonctions du CPD. La question est donc finalement de savoir comment la force électrostatique conduisant à la compensation du CPD est détectée par l'instrumentation.

Ce glissement de notion de « compensation de force électrostatique » à celle de « compensation du CPD » est un peu abusive, puisque construite sur une vision macroscopique de la description de la technique. En effet, à l'instar du nc-AFM, le KPFM une technique versatile qui peut être appliquée sur des échantillons métalliques, semi-conducteurs et isolants. Or, avec ces derniers, la notion de travail de sortie est peu claire, tandis que celle de force électrostatique a tout son sens.

### 2.3.2 Implémentation(s) expérimentale(s)

L'implémentation de la technique KPFM se fait en parallèle de la chaîne d'acquisition nc-AFM. L'idée consiste à moduler le potentiel appliqué sur la pointe ou la surface sous la forme :  $V_b = V_{dc} + V_{ac} \sin(2\pi f_{\kappa} t)$ . Le potentiel pointe-surface effectif s'écrit alors :

$$V_b = (V_{dc} \pm V_{CPD}) + V_{ac} \sin(2\pi f_{\kappa} t) \quad (27)$$

Le signe  $\pm$  dépend de l'électrode sur laquelle le potentiel est appliqué. Avec la convention de définition du CPD retenue, il faut retenir  $+$  s'il est appliqué sur la

<sup>22</sup> si des charges sont présentes/piégées dans l'interface.

<sup>23</sup> à la charge élémentaire  $e = -1,60219 \cdot 10^{-19}$  C près.

<sup>24</sup> Cette définition est arbitraire. Bien que peut-être moins intuitive, on pourrait aussi utiliser celle-ci :  $V_{CPD} = (\phi_p - \phi_s)/|e|$ . Mais dans ce cas, tous les signes des grandeurs discutées ci-après seraient à inverser.



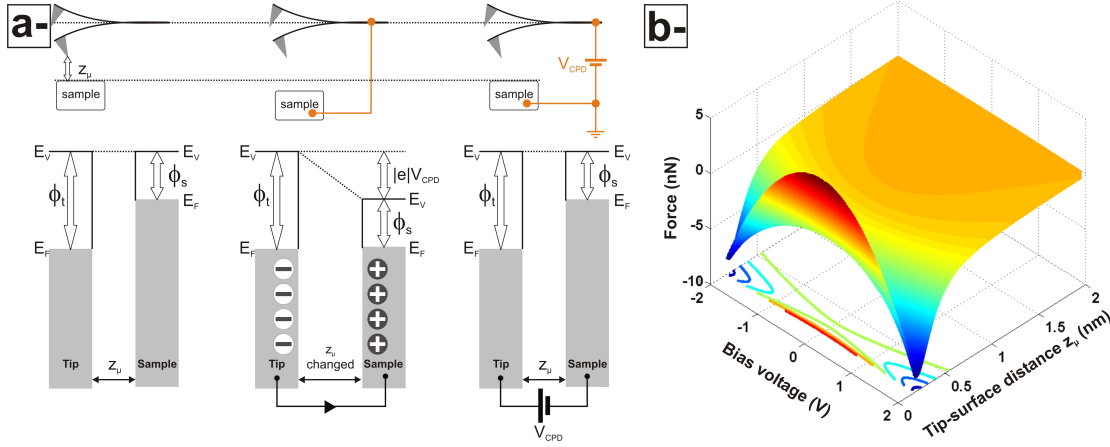


FIGURE 26: a-Schéma de principe de fonctionnement du KPFM. La mise en contact électrique des deux électrodes développe un courant de charges qui permet à leurs niveaux de Fermi de s'aligner, induisant une composante capacitive de force. L'application du potentiel qui réaligne leurs niveaux du vide permet de compenser cette force, c'est le potentiel de contact. b-Force d'interaction pointe-surface représentée en figure 16a à laquelle on a rajouté la composante capacitive (équation 25) en fonction de la distance et du potentiel. On reconnaît la forme parabolique caractéristique en potentiel.

pointe, — s'il l'est sur la surface. La force électrostatique de l'équation 25 présente alors trois composantes spectrales, l'une à fréquence nulle, l'autre à  $f_K$  et la dernière à  $2f_K$ . La composante continue ( $\propto V_{ac}^2$ ) induit une faible déflexion statique du cantilever. Celle à  $2f_K$  (également  $\propto V_{ac}^2$ ) peut être utilisée pour faire de la détection de gradient de capacité [139, 96, 187]. La composante à  $f_K$ , elle, s'écrit :

$$F_{f_K}^{el}(z_{\mu}) = \frac{\partial C_{ps}(z_{\mu})}{\partial z_{\mu}} (V_{dc} \pm V_{CPD}) V_{ac} \sin(2\pi f_K t) \quad (28)$$

La détection de cette composante va permettre de compenser le CPD, et donc paradoxalement d'annuler cette composante (cf. ci-après).

*Cette équation n'est valide que si on envisage la dépendance quadratique en bias dans l'équation 25. Toute autre loi de puissance modifie cette écriture. La technique repose donc sur l'idée implicite que la force électrostatique dépend quadratiquement du bias appliqué.*

Deux implémentations expérimentales du mode KPFM existent, qui se couplent au mode nc-AFM sous ultra-vide : l'une dite de modulation d'amplitude (« Amplitude modulation-KPFM », AM-KPFM), l'autre dite de modulation de fréquence (« Frequency modulation-KPFM », FM-KPFM). Chacune d'elle dépend :

- de la valeur de la fréquence de modulation du bias,  $f_K$ .
- de la façon dont la composante de force électrostatique modulée est détectée.

Dans l'une ou l'autre des implémentations, la détection de l'amplitude de la composante modulée se fait par une détection synchrone dont la composante en phase (signal X, « in-phase component », cf. section 2.4) est injectée dans un quatrième régulateur PI de la chaîne d'acquisition. Le régulateur applique entre la pointe et la surface la partie dc adéquate du potentiel permettant de minimiser la composante de

la force électrostatique à  $f_K$ , *i.e.* le CPD<sup>25</sup>. La pointe redevient alors sensible aux seules interactions courte portée, non biais-dépendantes.

Un schéma de synthèse de la chaîne d'acquisition associée aux deux techniques est représenté sur les figures 27 et 28. Pour le FM-KPFM, deux implémentations sont possibles, bien que l'une soit préférable à l'autre, ce que l'on discute ci-après.

Au niveau expérimental, l'image du CPD est obtenue en même temps que celles du signal de topographie et de dissipation.

Le CPD peut aussi être mesuré indépendamment par l'intermédiaire de courbes spectroscopiques  $\Delta f = f(V_b)$ , qui sont les homologues des courbes  $\Delta f = f(z_\mu)$ , mais pour la mesure des forces d'origine électrostatique. Dans ce cas, la pointe est positionnée à l'endroit et à la hauteur voulue, la régulation en  $z$  coupée, puis la partie dc du bias est variée<sup>26</sup> et les changements de  $\Delta f$  mesurés. La courbe globale présente l'allure d'une parabole, donnée par la contribution capacitive de la force ( $\propto V_b^2$ , *cf.* équ.25). Le CPD est la valeur du potentiel qui minimise le  $\Delta f$  (maximum de la parabole), *i.e.* aussi la force. Nous illustrons ce type de mesure en section 2.4. En reproduisant ces mesures à intervalles réguliers sur la surface, il est possible d'obtenir une cartographie du CPD à l'échelle locale. Un exemple éloquent de ce type d'expérience a été publié en 2012 par le groupe d'IBM Zürich [144].

Dès que l'on cherche à sonder le régime courte portée avec la surface, ce type d'expérience est plus pertinent que l'imagerie topographie+CPD car le fait que la régulation en  $z$  soit coupée permet de s'affranchir d'un couplage potentiel entre les forces à l'origine du signal de topographie et celles à l'origine du CPD. Or, ce couplage est effectif dès que la pointe est suffisamment proche de la surface, ce que nous illustrerons au chapitre 5 [155].

#### → **Signe de la charge/orientation du dipôle de surface en fonction du signe du CPD :**

Il faut pouvoir corrélérer simplement le signe du CPD mesuré à celui de la charge locale ou à l'orientation du dipôle qui l'induit. La confusion peut venir de l'équation 27, qui montre que le signe du CPD dépend de l'électrode sur laquelle la modulation est appliquée : pointe ou surface. *Si le potentiel est appliqué sur la pointe, on mesure l'inverse du CPD*, ce qui est le cas dans notre dispositif expérimental. L'analyse des données doit donc être faite de manière consistante. *Dans la suite, les données seront présentées de telle façon que l'interprétation puisse être faite comme si l'échantillon était polarisé et la pointe à la masse, donnant par là le vrai signe du CPD.*

Considérons un échantillon avec un CPD de référence,  $CPD_{ref}$ . A sa surface on place une charge locale  $q$  et un dipôle  $\vec{p}$  dont la direction est normale au plan de surface et l'orientation symbolisée par une flèche ( $\uparrow, \downarrow$ ). Selon les interprétations classiques des variations du CPD [198, 189, 8, 143, 72, 155, 14, 144], on attribue :

- un décalage négatif (positif) du CPD par rapport à  $CPD_{ref}$  pour un dipôle de surface  $\vec{p}$  pointant vers la surface,  $\downarrow$  (à l'extérieur de la surface,  $\uparrow$ ), donc conduisant à une réduction (augmentation) du dipôle d'interface.
- un décalage négatif (positif) du CPD par rapport à  $CPD_{ref}$  pour une charge locale  $q$  positive (négative).

<sup>25</sup> au signe près selon l'électrode sur laquelle est appliqué le potentiel.

<sup>26</sup> Il n'y a pas besoin de modulation ac pour ces courbes.

### 2.3.3 « Amplitude Modulation-KPFM »

En AM-KPFM,  $f_K$  est fixée égale à la fréquence propre du deuxième mode propre d'oscillation du cantilever (première harmonique au-dessus de la fondamentale à  $f_0$ , cf. fig.27a-), ce qui requiert de l'instrumentation qu'elle puisse le détecter. Le mode nc-AFM assure l'oscillation du cantilever dans son mode propre fondamental à  $f_0$ , alors que la modulation du bias à  $f_K$  développe des forces électrostatiques qui induisent l'oscillation à la résonance dans son deuxième mode propre. Pour un cantilever à la forme d'une poutre encastrée à une extrémité, on sait que [177] :  $f_K \simeq 6,3f_0$ . Cette technique est donc une technique « haute fréquence ». Le signal d'oscillation du deuxième mode propre est envoyé à la détection synchrone après filtrage de la composante d'oscillation à  $f_0$  par un filtre passe-haut (cf. fig.27b-).

La difficulté de cette technique est liée au fait que les interactions électrostatiques étant  $z$  dépendantes,  $f_K$  se décale à mesure que la pointe est approchée de la surface, identiquement à  $f_0$  pour le mode fondamental. Sans précaution, l'excitation à la résonance du deuxième mode propre peut donc être perdue. Pratiquement, cela requiert de régler à nouveau  $f_K$  une fois la pointe approchée de la surface, mais cette nouvelle valeur risque encore d'être perdue pendant le balayage dès qu'une variation d'interaction surviendra, induisant un artefact dans le CPD.

Il faut donc être capable de suivre l'évolution dynamique de  $f_K$ . L'alternative consiste à utiliser une seconde PLL ainsi qu'un déphaseur pour dupliquer le « PLL-excitation scheme » à  $f_K$  et ainsi générer continûment la partie AC de la modulation du bias à la résonance du deuxième mode propre du cantilever (cf. fig.27b-).

### 2.3.4 « Frequency Modulation-KPFM »

En FM-KPFM,  $f_K$  est fixée à une valeur arbitraire, mais faible devant  $f_0$ , de 1 à quelques kHz. En ce sens, c'est une technique « basse fréquence ». La modulation du bias à  $f_K$  déclenche la modulation de la force électrostatique à  $f_K$  et  $2f_K$ . Cette modulation induit celle du décalage en fréquence  $\Delta f$  à  $f_K$  et  $2f_K$  (cf. équ.20) et fait apparaître dans le spectre de Fourier du signal d'oscillation du cantilever des bandes latérales à  $\tilde{f}_0 \pm f_K$  et  $\tilde{f}_0 \pm 2f_K$  (cf. fig.28a-, adapté d'après [211]).

L'implémentation de la technique FM-KPFM consiste à utiliser soit le signal  $\Delta f$  modulé à  $f_K$ , soit la composante d'oscillation du cantilever à  $\tilde{f}_0 \pm f_K$  à l'entrée de la détection synchrone. Par la suite on distinguera ainsi le  $\Delta f$ -FM-KPFM et le  $F_N$ -FM-KPFM,  $F_N$  étant la dénomination de l'oscillation du cantilever à  $\tilde{f}_0$  que nous utilisons (pour « Normal Force »). Chacun de ces signaux provenant de la modulation du potentiel pointe-surface, ils sont reliés à la force d'interaction électrostatique. Compenser la modulation du  $\Delta f$  ou annuler la composante d'oscillation du cantilever à  $\tilde{f}_0 \pm f_K$  revient donc à compenser la force électrostatique, donc le CPD (cf. équ.28).

Si à ce niveau, utiliser l'un ou l'autre de ces signaux dans la détection synchrone peut sembler identique (pourvu que la fréquence de référence de la détection synchrone soit adaptée, i.e.  $f_K$  ou  $\tilde{f}_0 + f_K$ ), il n'en est rien du point de vue des considérations temporelles de la chaîne d'acquisition, ce que nous discutons dans la section suivante.

→ **AM-KPFM vs. FM-KPFM :**



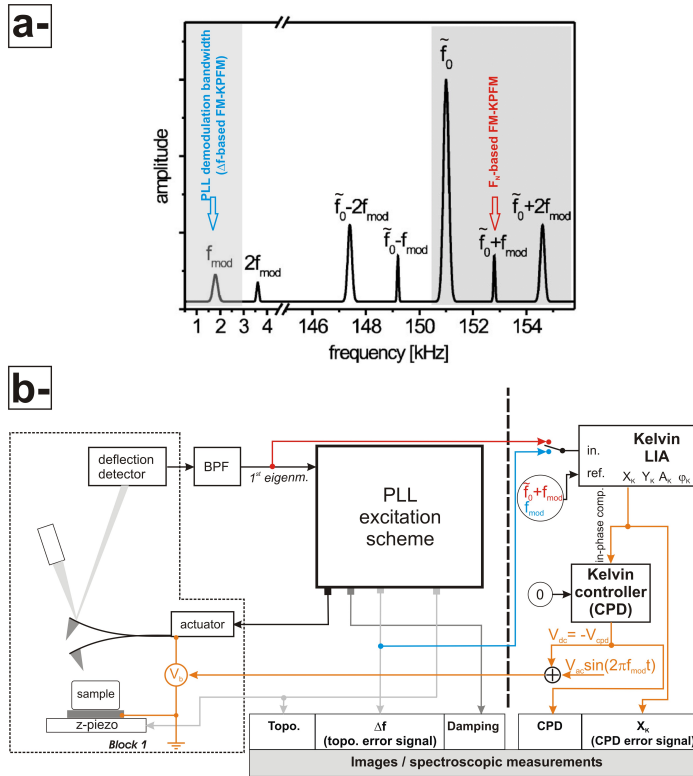


FIGURE 28: *a*- Spectre des composantes de Fourier du cantilever, adapté d'après [211]. Outre l'oscillation à  $f_0$ , la modulation électrostatique à  $f_{mod} = f_K$  induit l'apparition de bandes spectrales autour de  $f_0$  (side-bands). En FM-KPFM, il est possible d'utiliser comme fréquence de référence de la détection synchrone soit  $f_{mod}$ , mais la contrainte est de restreindre cette valeur dans la bande passante de démodulation de la PLL (bleu), soit  $f_0 \pm f_{mod}$  (rouge). *b*- Schéma de principe du FM-KPFM. La fonctionnalité KPFM vient se greffer en plus du schéma PLL-excitation. En FM-KPFM, la composante modulée est le  $\Delta f$ . Il faut adapter le signal d'entrée et la fréquence de référence de la détection synchrone selon que l'on module dans la bande passante de démodulation de la PLL (en bleu, entrée= $\Delta f$ ,  $f_{ref} = f_{mod}$ ) ou sur une side-band de l'oscillation (en rouge, entrée=signal d'oscillation,  $f_{ref} = f_0 + f_{mod}$ ).

Dans le courant des années 2000, une polémique s'est développée pour savoir laquelle des deux techniques était la plus sensible au CPD. Certains vantaient la sensibilité de l'AM-KPFM car liée à la mesure d'une résonance du cantilever [67], les autres celle du FM-KPFM car sensible au gradient de la force électrostatique [211]. Récemment, un travail théorique complet est paru qui fait un bilan des deux techniques et montre qu'en FM-KPFM, l'amplitude du contraste est plus importante qu'en AM-KPFM, alors que le rapport signal sur bruit est favorable en AM-KPFM [175]. Mais nous ne détaillerons pas davantage ces éléments.

### 2.3.5 Considérations temporelles

L'introduction dans la nouvelle chaîne d'acquisition des constantes de temps liées 1-à la modulation du bias (fréquence  $f_K$ ), 2-à la détection synchrone et 3-au régulateur Kelvin requiert de considérer à nouveau la hiérarchie des constantes de temps discutée précédemment (cf. équation 24). Soit donc  $T_K = f_K^{-1}$ ,  $T_K^{LIA}$  et  $T_K^{KC}$ , les constantes de temps associées respectivement à la modulation du bias, à la détection synchrone et au régulateur PI (contrôleur Kelvin).

→ **AM-KPFM :**

En AM-KPFM, la modulation se fait sur le deuxième mode propre d'oscillation du cantilever, donc telle que  $T_K \ll T_0$ . Il suffit de régler la bande passante de la détection synchrone pour qu'elle autorise une bande passante du contrôleur Kelvin de l'ordre de celle du contrôleur d'amplitude du premier mode propre. Dans ces conditions, la condition 24 devient :

$$T_K \ll T_0^{\text{osc.}} \ll T^{\text{PLL}} \simeq T_K^{\text{LIA}} \lesssim T^{\text{AC}} \simeq T_K^{\text{KC}} \ll T^{\text{DC}} = B_{\text{max}}^{-1} \quad (29)$$

→ **FM-KPFM :**

Considérons d'abord le cas du FM-KPFM pour lequel le  $\Delta f$  modulé à  $f_K$  est utilisé à l'entrée de la détection synchrone. Afin que le  $\Delta f$  reste correctement détecté, la modulation doit rester contenue dans la bande passante de démodulation de la PLL, soit 500 Hz-2 kHz si on ne veut pas augmenter trop le bruit de détection du  $\Delta f$ , soit  $T^{\text{PLL}} \lesssim T_K$  (cf. fig.28a-). Mais il faut aussi assurer que le contrôleur de distance ne voit jamais la modulation, ce qui impose  $T_K \ll T^{\text{DC}}$ . Cela a donc pour conséquence d'augmenter un peu les constantes de temps du système. La hiérarchie est donc modifiée :

$$T_0^{\text{osc.}} \ll T^{\text{PLL}} \lesssim T_K \lesssim T^{\text{AC}} \simeq T_K^{\text{LIA}} \ll T_K^{\text{KC}} \ll T^{\text{DC}} = B_{\text{max}}^{-1} \quad (30)$$

Au contraire, en  $F_N$ -FM-KPFM, on s'affranchit de la bande passante de démodulation de la PLL. Il n'y a donc pas de limitation à  $f_K$  puisque la constante de temps de la composante modulée est maintenant  $(f_0 + f_K)^{-1}$ . La constantes de temps de la détection synchrone peut être fixée plus ou moins égale à celle du régulateur d'amplitude. La hiérarchie des constantes de temps reste alors quasiment inchangée par rapport à celle du nc-AFM :

$$(f_0 + f_K)^{-1} \lesssim T_0^{\text{osc.}} \ll T^{\text{PLL}} \simeq T_K^{\text{LIA}} \lesssim T^{\text{AC}} \ll T_K^{\text{KC}} \lesssim T^{\text{DC}} = B_{\text{max}}^{-1} \quad (31)$$

## 2.4 ILLUSTRATIONS EXPÉRIMENTALES

Nous illustrons dans cette section quelques-uns des points évoqués précédemment concernant l'imagerie et les mesures spectroscopiques en nc-AFM et KPFM. Ces mesures ont été effectuées avec notre instrument à température ambiante.

→ **AFM non-contact :**

Nous commençons par présenter quelques images caractéristiques de mono-cristaux d'halogénures d'alcalins de NaCl(001), KCl(001) et RbCl(001) qui sont nos échantillons de prédilection. Ce sont des cristaux ioniques de symétrie cfc. Les échantillons sont clivés à l'air sur une épaisseur de l'ordre de trois millimètres, montés sur leur support (cf. fig. 9c-), et introduits sous vide. Là, ils sont recuits pendant deux heures entre 170°C et 250°C selon la morphologie de surface souhaitée. Cela permet d'éliminer les contaminants adsorbés pendant la phase de montage, de réduire au minimum la quantité de défauts de surface et d'évacuer les charges créées par le clivage, et ainsi d'obtenir un cristal à l'équilibre thermodynamique.

Les images sont reportées sur la figure 29. Les conditions expérimentales sont indiquées dans la légende en termes de facteur  $\gamma$ . Les amplitudes d'oscillation sont dans la



gamme de 4-10 nm. Les données expérimentales reportées sont peu traitées. Elles ont subi un processus de « planefit » (soustraction du plan moyen de l'image) et ont été corrigées de la dérive. D'autres outils comme la transformée de Fourier rapide<sup>27</sup> (FFT) et l'autocorrélation sont utilisés pour l'analyse quantitative des périodicités, mais pas pour faire du filtrage.

Quand le clivage est réussi, les échantillons présentent de grandes terrasses séparées par des marches monoatomiques sur lesquelles la résolution atomique peut être obtenue sans difficulté, après une phase de « travail » de la pointe. Cela requiert que l'apex de la pointe et/ou les atomes de surfaces soient stables dans une gamme de distance compatible avec le développement d'interactions courte portée sans que celles-ci soient trop fortes pour induire des instabilités atomiques de la surface vers la pointe ou réciproquement. Dans la grande majorité des cas, on s'accorde à dire que cela est obtenu quand un petit cluster du même matériau que la surface se stabilise à l'apex de la pointe<sup>28</sup>. La pointe a donc collecté du matériau de la surface qui s'est spontanément réorganisé et qui stabilise l'imagerie sur un laps de temps suffisamment long. Avec les pointes commerciales, la couche d'oxyde native rend cette étape plus ou moins longue, d'où l'intérêt de notre protocole de nettoyage au HF.

L'obtention de la résolution atomique sur l'échantillon est une étape nécessaire qui permet, outre la calibration ( $x, y, z$ ) absolue du scanner, de connaître les axes cristallographiques de l'échantillon précisément. Cette étape est cruciale pour l'établissement des relations d'épitaxie une fois des molécules déposées sur la surface (cf. chapitre 3). Les signaux d'erreur (amplitude d'excitation et décalage en fréquence) ont été reportés pour certaines images qui attestent de la bonne régulation par les contrôleurs.

Le recuit des échantillons à des températures suffisamment élevées (environ 250°C pour KCl) permet de créer des structures spirales perpendiculaires à des dislocations vis du cristal sur de grandes échelles (cf. fig.29b-). L'intérêt de cette préparation est d'obtenir des terrasses équidistantes séparées par des marches monoatomiques.

Les halogénures d'alcalins constituent donc des échantillons faciles à préparer et dont la caractérisation en nc-AFM est relativement aisée.

Avec nos échantillons, nous avons rarement observé de défauts de surface homologues à ceux connus en volume (type Shottky : lacune d'une molécule, ou Frenkel : ion en position interstitielle) stables à température ambiante. Sur la statistique d'échantillons avec lesquels nous avons travaillé, les défauts les plus nombreux et fréquents ont été observés sur NaCl(001). S'ils sont présents sur les autres surfaces utilisées (KCl(001), KBr(001), RbCl(001), LiF(001)), alors ils diffusent plus rapidement que la constante de temps caractéristique d'acquisition de nos images.

L'étude des défauts de surface dans les halogénures d'alcalins est pourtant un sujet intrinsèquement intéressant pour nous. Il a été abordé en KPFM en 2007 par C.Barth et C.Henry [10], mais les premières images KPFM sur des halogénures d'alcalins ont été produites en 2006, par le même groupe [9]. Ils ont notamment montré l'effet de « double » couche prédit par Frenkel dès 1946, qui résulte de la formation d'une couche de charges, en général des lacunes cationiques, opposées à celles d'une couche d'accumulation de défauts divalents sous la surface, ces contaminants étant présents

<sup>27</sup> que nous utilisons également pour la correction de dérive, le cas échéant.

<sup>28</sup> récemment, l'article de G.Teobaldi et al. [196] infirme cette hypothèse puisque les auteurs montrent que des pointes terminées par du chrome permettent d'obtenir la résolution atomique voire même de faire de la discrimination chimique puisque l'interaction entre les ions de la surface et le chrome est toujours plus importante sur des anions, quelle que soit la configuration de la pointe, mais ce résultat est spécifique à ce type de pointe.



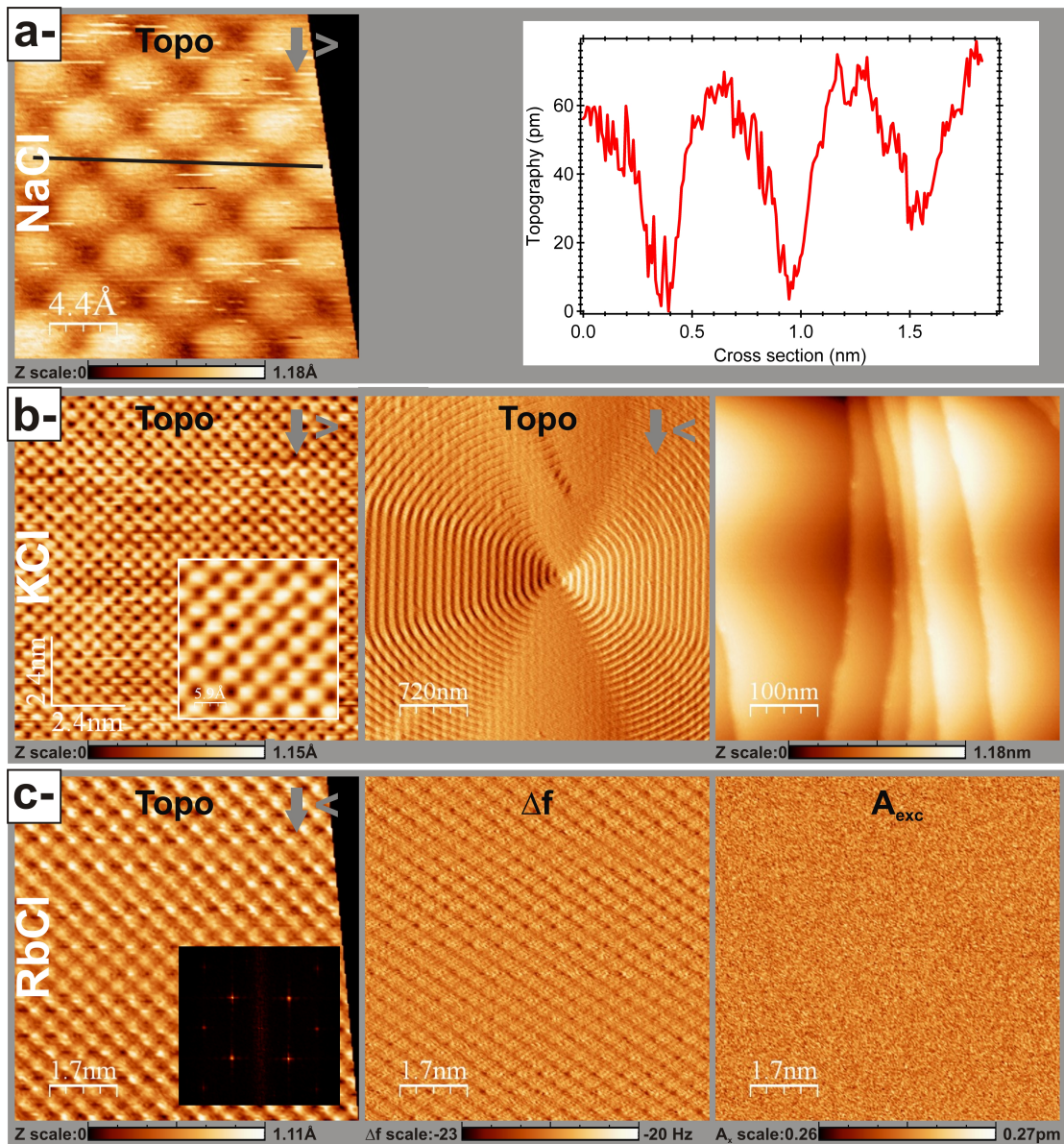


FIGURE 29: Images topographiques sur des cristaux ioniques. Les flèches grises indiquent le sens d'acquisition (du haut vers le bas ou réciproquement, et de la droite vers la gauche ou réciproquement). a-NaCl(001).  $A_0 = 4,2 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -0,022 \text{ nN}\cdot\sqrt{\text{nm}}$ . L'image est corrigée de la dérive et présente une corrugation de 60 pm. b-KCl(001). Image avec la résolution atomique :  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ .  $A_0 = 5,4 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -0,058 \text{ nN}\cdot\sqrt{\text{nm}}$ . L'inset est l'image moyenne résultante si on moyenne des zones de taille identique depuis l'image originale (fonction « mesh averaging » avec WsXM). Elle est corrigée de la dérive. Image centrale :  $3,7 \times 3,7 \mu\text{m}^2$ .  $A_0 = 8,0 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -0,034 \text{ nN}\cdot\sqrt{\text{nm}}$ . Image grande échelle d'une spirale autour d'une dislocation vis. Elles sont visibles après des recuits de l'échantillon autour de  $250^\circ\text{C}$ . Pour rendre le contraste plus visible, on a pris ici la dérivée de l'image topographique brute. Image de droite :  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ .  $A_0 = 5,2 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -0,051 \text{ nN}\cdot\sqrt{\text{nm}}$ . Marches et terrasses caractéristiques des échantillons clivés à l'air, introduits sous vide et recuits. c-RbCl(001).  $9 \times 9 \text{ nm}^2$ .  $A_0 = 10,6 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -0,15 \text{ nN}\cdot\sqrt{\text{nm}}$ . De gauche à droite. Topographie,  $\Delta f$ , et signal d'excitation (damping). Le contraste vertical de l'image topographique est 80 pm, celui du signal d'erreur  $\Delta f$  est de 1 Hz pour une valeur de consigne  $\Delta f = -21,5 \text{ Hz}$ . Les signaux  $\Delta f$  et de damping ne sont pas corrigés de la dérive.

dans le cristal au moment de sa formation.

★ **Remarque sur les mesures KPFM avec des cristaux ioniques :**

*Ces résultats, importants pour comprendre l'influence possible des défauts de surface sur l'adsorption des molécules, nous ont incité à reproduire ces expériences. Nous avons ainsi tenté à de nombreuses reprises des mesures FM-KPFM avec notre instrument sur nos cristaux ioniques massifs. Or, nous n'avons jamais pu obtenir de signal CPD significatif. Il semble que le problème vienne de nos pointes et de la façon dont nous les travaillons pour imager. L'imagerie haute résolution repose sur la formation d'un cluster ionique en bout de pointe. Ce faisant, la pointe perd en conductivité, ce qui limite le développement d'un bon signal de modulation du  $\Delta f$ , donc la sensibilité au CPD en KPFM. Nous faisons donc face à un problème qui met en balance la sensibilité des pointes en KPFM et la résolution spatiale. Nous n'avons pas encore assez de recul expérimental pour voir comment contourner cette problématique, mais pensons que le traitement HF pourrait permettre de palier cette difficulté. Par défaut, dans toutes nos mesures, le potentiel de contact est préalablement compensé (cf. section 2.3), mais la régulation KPFM non engagée.*

Nous reportons maintenant sur la figure 30 un exemple de courbe spectroscopique expérimentale (de a- à c-,  $\Delta f$ , amplitude d'excitation et amplitude d'oscillation) mesurée sur un cristal ionique de NaCl(001). Les conditions expérimentales sont reportées dans la légende. Le  $\Delta f$  a été ajusté par la formule 15 incluant un terme longue-portée (Hamaker sphère-plan) et un terme courte portée (Morse). On a fixé la valeur de la constante de Hamaker,  $H = 7,2 \cdot 10^{-20}$  J, caractéristique des cristaux ioniques, et cherché à optimiser le rayon de pointe ainsi que les paramètres du potentiel courte portée. Le rayon de pointe optimal ainsi déduit est  $R = 5$  nm, valeur raisonnable, et les paramètres du potentiel de Morse sont  $U_0 = 8 \cdot 10^{-19}$  J,  $r_c = 0,265$  nm,  $\lambda = 0,08 \cdot 10^{-9}$  nm. Le régime longue portée a été matérialisé par un trait continu bleu. Sur cette gamme de distance, les données ne peuvent être traitées uniquement par ce dernier, il faut un terme courte portée pour reproduire au mieux le  $\Delta f$  expérimental. Sous 0,45 nm, le modèle ne décrit plus raisonnablement les données. Dans le même temps, le signal de dissipation augmente, traduisant vraisemblablement des effets de déformation de l'interface à l'échelle atomique. Dans le régime 0,46-0,6 nm courte portée, on mesure une sensibilité de l'ordre de 23 pm/Hz. Sur l'ensemble de la courbe, l'amplitude d'oscillation reste constante (stabilité meilleure qu'un angström).

→ **KPFM :**

Nous reportons ci-après quelques mesures illustratives en KPFM. Les figures 32a- et b- représentent les images de topographie et CPD mesurées sur une surface de HOPG avec des molécules d'hexahydroxytriphénylène (HHTP) déposées dessus (cf. chapitre 3, quantité déposée :  $\simeq 1/3$  monocouche). Pour les mesures KPFM, on a utilisé le mode  $F_N$ -FM-KPFM avec  $f_K = 3456$  Hz et  $V_{ac} = 0,5$  V. Les domaines moléculaires sont visibles dans la topographie, mais ne conduisent qu'à un signal CPD faible (contraste vertical de l'image : 150 mV). L'analyse de l'histogramme de l'image CPD indique deux pics de contraste séparés de 8 mV seulement autour de la valeur moyenne de -90 mV. La pointe présentait donc un apex chargé négativement. Le CPD mesuré sur les couches moléculaires (flèche bleue) est -85 mV et est plus important

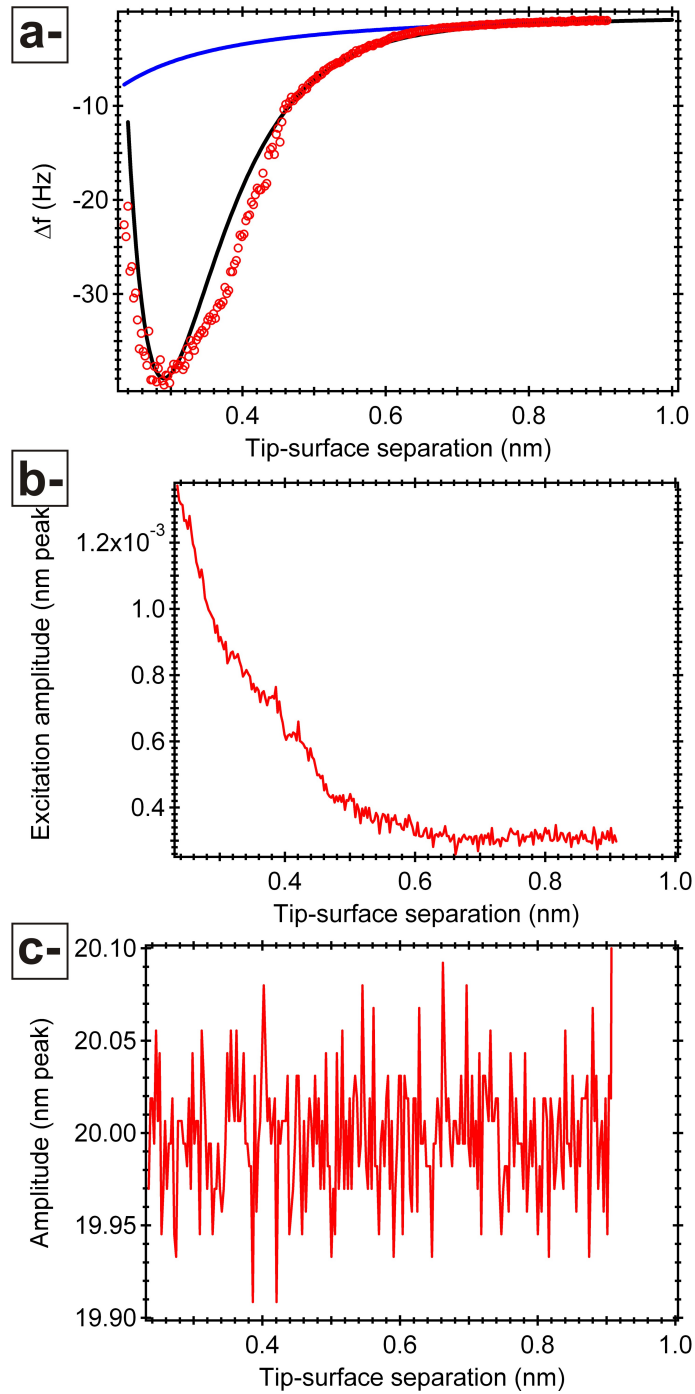


FIGURE 30: Courbe spectroscopique mesurée sur NaCl(001). L'extension verticale est de 650 pm, et la courbe acquise en 15 s. Les paramètres expérimentaux sont  $A_0 = 20$  nm,  $f_0 = 156287$  Hz,  $Q = 39800$  et  $\kappa_0 = 40$  N/m. a-  $\Delta f$ . La courbe expérimentale est ajustée avec la formule 15 (courbe noire). Les paramètres de l'ajustement sont indiqués dans le texte. La courbe bleue représente la partie longue portée de l'ajustement. b-Amplitude d'excitation. Sous 0,6 nm, la dissipation augmente, traduisant une déformation de l'interface à l'échelle atomique ou un apex de pointe contaminé. c-Amplitude d'oscillation. Elle reste correctement compensée par le contrôleur d'amplitude.

que sur le substrat (flèches vertes),  $CPD_{ref} = -93$  mV. Compte tenu des éléments évoqués précédemment sur le signe du CPD, le décalage positif du CPD sur les couches moléculaires par rapport à  $CPD_{ref}$  montre qu'elles augmentent le dipôle d'interface en prenant de la charge au substrat. A petite échelle, ce contraste disparaît, alors que par ailleurs les structures moléculaires sont résolues (cf. fig. 32d-, e-).

L'origine du contraste haute résolution en KPFM, *i.e.* pour des objets plus petits que la taille caractéristique de la pointe, est à l'origine de controverses dans le domaine. Nous aborderons ce point au chapitre 5 puisque cette problématique a motivé un certain nombre de travaux de notre part. L'une des motivations de ces controverses est qu'à l'échelle atomique, les forces électrostatiques et non bias-dépendantes se couplent et induisent donc un couplage entre le signal de topographie et le signal KPFM [155]. Dès lors, envisager des mesures quantitatives du CPD ne peut se faire qu'en mode « hauteur constante » (boucle de régulation en  $z$  ouverte), ou en mode spectroscopique avec des courbes  $\Delta f = f(V_b)$  pour lesquelles la régulation en  $z$  est également coupée. Dans un cas comme dans l'autre, ces mesures sont, pour les raisons déjà évoquées, délicates à mettre en oeuvre à température ambiante.

Sur les figures 32a-h sont reportées les courbes spectroscopiques de bias mesurées sur HOPG (a-d) et sur NaCl (e-h). A chaque fois, nous avons reporté respectivement, le  $\Delta f$ , le signal X (in-phase) ou R (amplitude) de la détection synchrone, le signal d'excitation et le signal d'amplitude. Puisqu'il s'agissait de montrer comment variait les signaux de la détection synchrone, les courbes ont été acquises en modulant le bias avec  $V_{ac} = 0,5$  V pour HOPG et  $V_{ac} = 2$  V pour NaCl, ce qui est usuel avec les cristaux ioniques. Pour chaque courbe, le balayage aller (rouge) et retour (noir) du bias est reporté. Les courbes couvrent un balayage en volts de l'ordre de  $-3$  V à  $+3$  V et sont acquises en 20 s. On s'assure que la dérive en  $z$  est minimisée sur cet intervalle de mesure. Les courbes de  $\Delta f$  sont ajustées avec une fonction parabolique qui donne la mesure du CPD (maximum de la parabole symbolisé par une croix correspondant au  $\Delta f$  minimum). Avec les pointes utilisées, sur HOPG,  $V_{CPD}^{HOPG} = +0,77$  V et sur NaCl(001),  $V_{CPD}^{NaCl} = +0,16$  V. Ces valeurs traduisent donc l'existence de charges localement négatives en surface, ou de pointes chargées positivement, cette situation étant la plus probable pour les mesures HOPG.

On a choisi de faire figurer à la fois le signal X et l'amplitude de la détection synchrone afin de montrer la différence entre ces signaux. Le signal X s'annule au CPD et varie linéairement autour de cette valeur. L'amplitude y est également nulle, mais varie symétriquement autour du CPD. C'est pour cette raison que l'entrée du régulateur KPFM doit être le signal X et non l'amplitude puisque sinon, le régulateur voyant systématiquement un signal d'entrée positif ne pourrait pas réguler.

On note aussi que l'amplitude d'excitation et l'amplitude d'oscillation restent constantes, comme attendu.

Ces courbes illustratives sont pédagogiquement intéressantes, mais n'apportent pas d'information quantitative sur le plan scientifique. A cause de nos limitations expérimentales (température ambiante, dérive), nous ne maîtrisons précisément ni l'apex de notre pointe, ni le site sur lequel ces courbes sont faites, ni la hauteur à laquelle elles sont réalisées.

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'extraction de données quantitatives de forces et de CPD fiables en nc-AFM et KPFM, est délicate et requiert, la plupart du temps, de travailler à basse température en mode spectroscopique. Aussi, nos analyses traitent essentiellement des propriétés structurales de nos échantillons. Si des courbes spec-



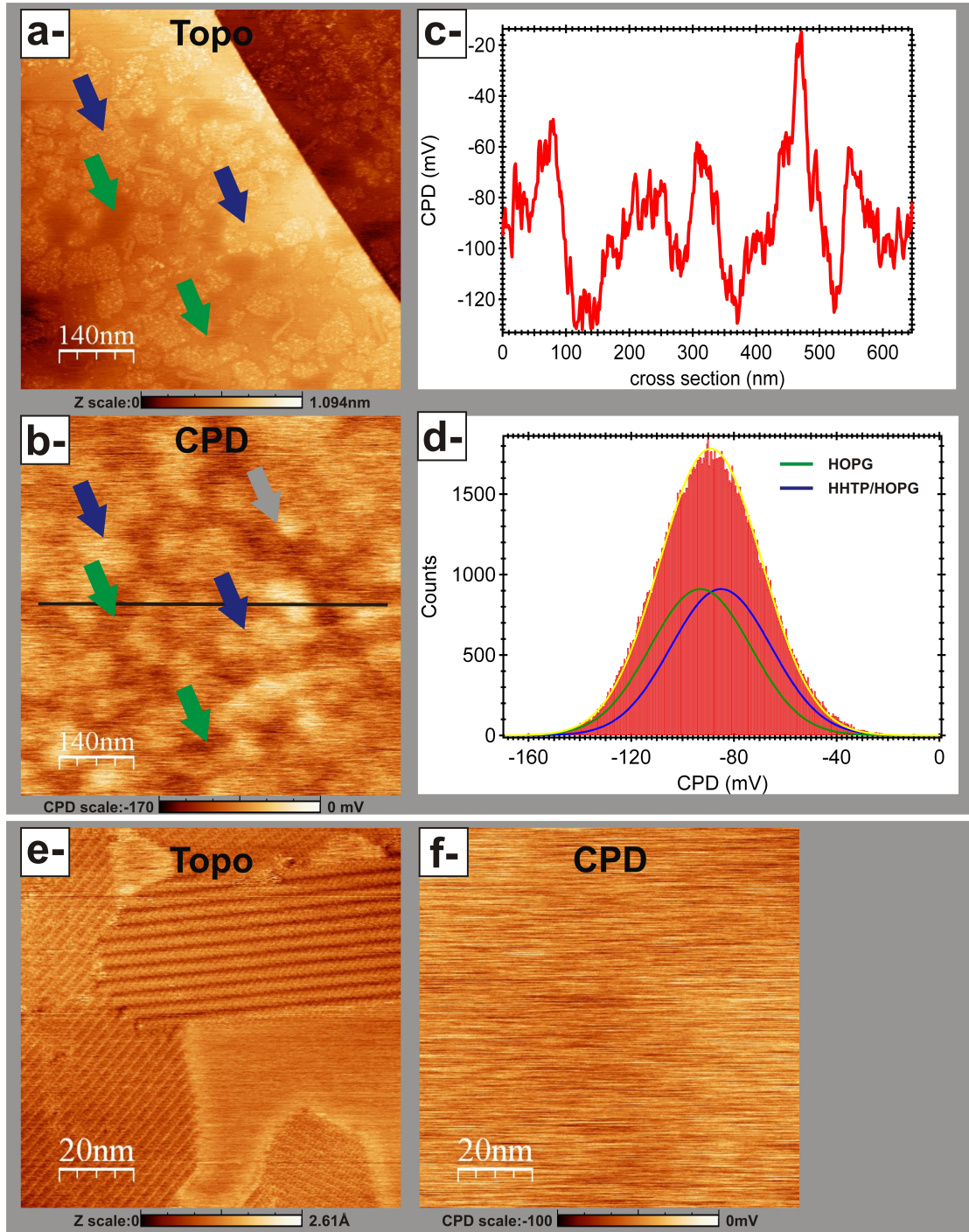


FIGURE 31: *a- & b-Images topographique et CPD ( $F_N$ -FM-KPFM,  $f_K = 3456$  Hz,  $V_{ac} = 0,5$  V) de HOPG avec  $1/3$  de monocouche de molécules d'HHTP dessus :  $700 \times 700$  nm<sup>2</sup>,  $A_0 = 2,4$  nm,  $\gamma = -0,016$  nN. $\sqrt{\text{nm}}$ . Le contraste vertical de CPD est de 150 mV. La marche du substrat est un peu visible dans le CPD (flèche grise). Les domaines moléculaires présentent un CPD plus faible que celui mesuré sur le substrat (flèches bleues vs. vertes). *c*-Section le long de la ligne en *b*. *d*-Histogramme de l'image CPD et ajustement gaussien (courbe jaune). Les deux types de contrastes (domaines moléculaires/substrat) peuvent être ajustés avec deux gaussiennes (courbes bleue et verte, respectivement) indiquant une CPD de l'ordre de -85 mV pour les molécules et -93 mV pour le substrat. La courbe jaune est la superposition des courbes gaussiennes précédentes. *e- & f*-Images topographique et CPD du même échantillon :  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>,  $A_0 = 2,4$  nm,  $\gamma = -0,028$  nN. $\sqrt{\text{nm}}$ .*

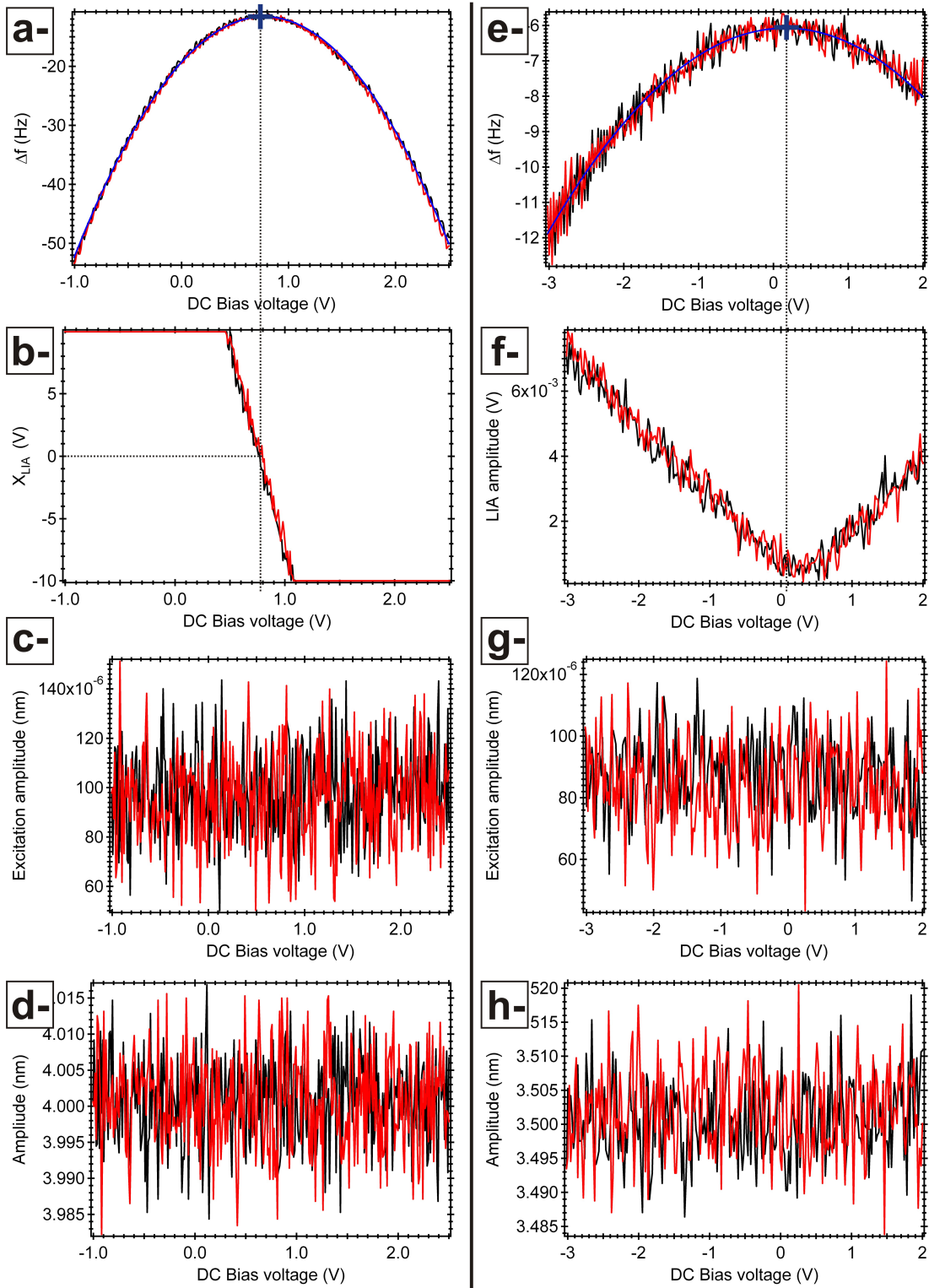


FIGURE 32: Courbes spectroscopiques de bias mesurées sur HOPG (a- à d-) et NaCl (e- à h-). On a reporté,  $\Delta f$  (a-, e-), le signal X (b-) et R (f-) de la détection synchrone, l'amplitude d'excitation (c-, g-) et l'amplitude d'oscillation (d-, h-). Les courbes de  $\Delta f$  sont ajustées avec une fonction parabolique (courbe bleue) dont le maximum donne la valeur du CPD. Pour HOPG, on a +0,77 V, pour NaCl, +0,16V.

troscopiques sont systématiquement faites pour estimer le  $\Delta f$  optimal d'imagerie et compenser le CPD, nous n'avons pas encore suffisamment investi au niveau expérimental pour envisager de travailler en mode spectroscopique ( $x, y, z$  et  $V_b$ ) de manière pertinente. Ce travail sera long, mais néanmoins nécessaire.



## ASSEMBLAGES MOLÉCULAIRES SUR HALOGÉNURES D'ALCALINS

---

### 3.1 CONTEXTE

Beaucoup d'acteurs scientifiques évoquent aujourd'hui les difficultés auxquelles l'électronique du silicium va devoir faire face à court terme. Au-delà des efforts d'ingéniosité de la part des chercheurs et des ingénieurs dans une approche classique de miniaturisation des dispositifs dite « top-down » (littéralement « du haut vers le bas »), un engouement, teinté de nécessité, pour d'autres approches ou technologies alternatives s'est développé rapidement, et plusieurs solutions se sont faites jour. Ainsi, des espoirs sérieux reposent aujourd'hui sur l'électronique moléculaire [7, 95] qui ouvre des perspectives prometteuses permettant d'anticiper le développement de dispositifs minces, légers, faibles consommateurs d'énergie et à faible coût, accomplissant non seulement des fonctions jusqu'ici réservées à des composants traditionnels, mais également capables d'étendre leurs capacités (dispositifs flexibles). Le concept central de l'électronique moléculaire consiste à remplacer les fonctionnalités du semi-conducteur massif par celles d'un film de molécules à la surface d'un substrat ou, à l'extrême, par celles d'une molécule individuelle fonctionnalisée. Les techniques top-down jusque-là utilisées avec des semi-conducteurs traditionnels se sont ainsi adaptées aux systèmes organiques qui sont maintenant répandus dans des applications commerciales, relevant notamment de l'affichage (OLED, organic light-emitting diode), de l'énergie photovoltaïque ou du stockage d'information dans le cadre des mémoires moléculaires haute densité à stockage de charges.

Mais le développement de composants organiques fonctionnels passe par une compréhension fondamentale du processus de croissance du film moléculaire et du comportement de molécules isolées. Par exemple, l'un des problèmes majeurs des dispositifs photovoltaïques basés sur les semi-conducteurs classiques reste leur prix élevé. Leur rendement, quant à lui, est sans cesse croissant et a atteint récemment (en laboratoire) 40 % pour les meilleurs d'entre eux, alors que les meilleurs dispositifs organiques sont autour de 10 % (cf. fig.33). Cette limitation est liée, en plus des pertes optiques par réflexion, à la plage réduite de longueurs d'onde impliquées dans le processus de création des paires électrons-trous, mais surtout à l'efficacité du processus lui-même, limitée par les recombinaisons électroniques rapides. Cela pose donc le problème de la qualité cristalline du matériau semi-conducteur organique à l'échelle atomique puisque les processus de recombinaison sont en général favorisés par la présence locale de défauts dans la structure cristalline du matériau [42].

En ce qui concerne les mémoires moléculaires, la question des défauts est plus cruciale encore puisqu'il s'agit de piéger localement des charges. La qualité de la couche moléculaire doit être tout à fait contrôlée sans quoi, la multiplicité des erreurs de lecture/écriture rendrait le dispositif non fonctionnel. La croissance de couches moléculaires exemptes de défauts serait donc, à plus d'un titre, un atout majeur pour les composants organiques.

Parallèlement aux techniques top-down doivent donc se développer des approches de type « bottom-up » (du « bas vers le haut ») pour lesquelles il s'agit de contrôler

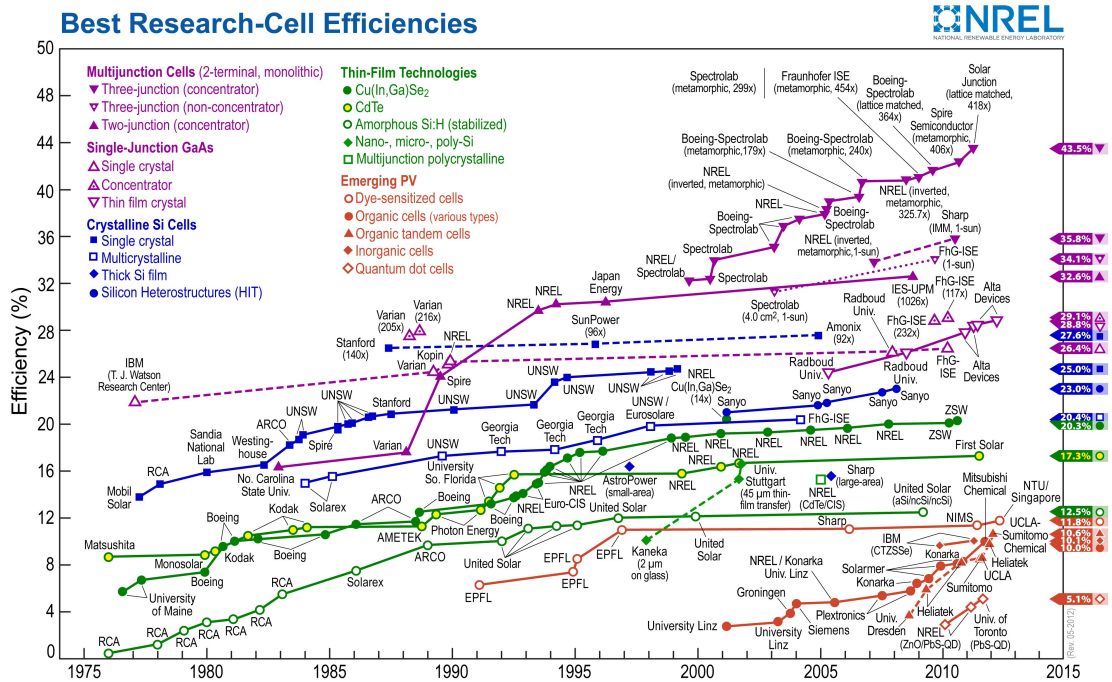


FIGURE 33: Rendements des meilleures cellules photovoltaïques (silicium et autres) depuis 1975, d'après le « National renewable energy laboratory », <http://www.nrel.gov/ncpv/index.html>.

le matériau et sa fonctionnalité à l'échelle atomique, avant d'envisager de l'intégrer dans un dispositif abouti. Les systèmes moléculaires sont à ce titre d'excellents candidats. Outre leurs dimensions nanométriques, ils possèdent une grande faculté d'auto-organisation que l'on peut exploiter pour former des assemblages moléculaires nanostructurés, réguliers sur de grandes échelles. A l'échelle de la molécule unique, des perspectives intéressantes concernant le contrôle des propriétés électroniques sont à la portée des techniques expérimentales actuelles, même si de nombreux verrous restent encore à lever. La chimie organique supramoléculaire [125] a ainsi exploré quantité de nanostructures qui fournissent un socle de connaissances important, pour peu que s'opère un transfert dans le domaine des matériaux pour la microélectronique [36, 93]. Il faut ainsi distinguer deux voies de l'électronique à base de molécules selon le nombre de constituants moléculaires. D'un côté, les molécules sont envisagées pour former un film mince auto-assemblé, soit en remplacement du matériau silicium, soit comme élément protecteur de surface ou encore comme une nouvelle surface hôte pour recevoir d'autres adsorbats. De l'autre côté, une molécule individuelle comme composant actif est visée dans laquelle la fonction électronique recherchée est intégrée. Dans le premier cas, on parle de « dispositif hybride » (HME, pour « Hybrid Molecular Electronic » device), dans le second de « dispositif mono-moléculaire » (MME, pour « Mono-molecular Electronic » device). Un exemple éloquent de dispositif MME est celui des « cascades moléculaires » [80].

Le projet BUN qui a initié mon post-doctorat se positionnait dans le contexte des dispositifs mono-moléculaires pour l'électronique moléculaire, donc dans une approche « Bottom Up ». Il n'est pas possible de résumer l'ensemble des résultats de BUN ici. Le rapport final peut être fourni à la demande au lecteur intéressé. Néanmoins, il est intéressant de retenir les verrous scientifiques et technologiques que BUN

aura permis de lever. BUN aura montré que l'électronique moléculaire a aujourd'hui à relever deux défis majeurs : la maîtrise du positionnement des structures/objets/-molécules individuels à l'échelle atomique et l'architecture d'adressage des circuits à cette échelle. BUN aura également montré que pour dépasser la loi de Moore, l'électronique moléculaire devra abandonner la voie des dispositifs HME pour se focaliser sur les MME. L'approche MME suppose un nouveau paradigme pour l'architecture de ces circuits car une molécule est un objet quantique. Il faudra donc à la fois garder la possibilité d'adresser la molécule isolée et tenir compte des processus quantiques à l'intérieur de cet objet. En d'autres termes, le problème n'est pas de maîtriser la connexion entre une électrode métallique « parfaite » et une molécule isolée, mais plutôt de passer l'information voulue par cette connexion pour qu'elle soit traitée correctement, *i.e.* avec la fonctionnalité attendue, par le dispositif MME, ce qui reste encore un challenge pour la science et la technologie.

Concernant les interfaces organiques/inorganiques hétéroépitaxiées types HME qui restent néanmoins très étudiées, l'adsorption de petites molécules organiques (<100 atomes) dans le régime mono-couche sur des **substrats isolants** tels que des cristaux ioniques constitue un champ à part. Ces interfaces résultent de processus complexes de croissance mettant en balance les interactions intermoléculaires et molécules-substrat et ne sont que peu comprises parce qu'encore peu étudiées à l'échelle de la molécule individuelle. Les raisons de ce constat sont certainement à chercher dans les points suivants. D'une part, ces études requièrent l'utilisation de la technique d'AFM non-contact sous ultra-vide. Si elle a aujourd'hui atteint son stade de maturité, la technique reste délicate de mise en oeuvre et requiert un investissement humain conséquent. D'autre part, peu de systèmes ont encore été étudiés alors qu'ils sont pléthoriques en STM et permettent d'aborder beaucoup de champs de la chimie organique en surface : phases supramoléculaires [16, 161], complexes métal-ligands [16], polymérisation en surface [213, 162, 49]...

Sur isolants, on compte les molécules prototypiques de C<sub>60</sub> [25, 26] et de pérylène [152, 27, 40] sur NaCl(001), KCl(001) et KBr(001). Les autres études restent peu nombreuses et les processus à l'origine de la croissance sur des sels ioniques pas bien compris. La revue bibliographique présentée en section 3.3 va dresser un bilan assez exhaustif des études des couches organiques en nc-AFM sur isolants massifs.

On s'attend pourtant à ce que ce type d'interfaces présente des propriétés électroniques et/ou optiques originales pour les dispositifs de l'optoélectronique ou du photovoltaïque organique [40]. Celles-ci doivent être liées à la qualité de la monocouche moléculaire (cristallinité, caractère bidimensionnel étendu) sur le substrat. Or, les conditions d'épitaxie du film organique sur le substrat n'ont été considérées finement que dans de rares cas [27, 40, 166, 24].

Dans la catégorie des substrats isolants, on a vu dans le chapitre précédent que des candidats de choix sont les cristaux ioniques de type halogénures d'alcalins (RbCl, KCl, NaCl, KBr, LiF...) : faciles à se procurer commercialement sous la forme de monocristaux, structurellement connus et leurs surfaces sont faciles à préparer pour être utilisées sous ultra-vide. Enfin, leur qualité cristalline est suffisamment bonne pour l'obtention de terrasses corruguées atomiquement sur plusieurs centaines de nanomètres. Pour les cristaux cités précédemment qui sont tous de type cfc, les faces (001) sont donc des candidates naturelles pour l'étude de l'adsorption de molécules organiques.

D'autres candidats « naturels » pourraient être des surfaces d'oxydes. Toutefois ces dernières sont délicates à préparer pour obtenir des surfaces reconstruites à l'échelle

atomique sur de grandes terrasses. La balance entre investissement et gain scientifique est donc défavorable a priori. Mais elles sont plus réactives que celles des sels ioniques et donc plus à même d'initier des modes de croissance originaux que nous évoquerons dans la revue bibliographique présentée en section 3.3.

Nous n'avons à ce jour pas encore investi le champ des surfaces d'oxydes. Nous nous sommes plutôt focalisés sur les mécanismes de croissance et l'épitaxie des films organiques sur des surfaces d'halogénures d'alcalins. Ceci passe par une compréhension fondamentale de l'adsorption à l'échelle de la molécule individuelle afin de dépasser le critère énergétique classique d'adsorption de E. Bauer [17, 18, 172] et la catégorisation de la croissance selon les modes Volmer-Weber (îlots 3D), Frank-van der Merwe (couche par couche) ou Stranski-Krastanov (mono-couche+îlots).

Ce chapitre est organisé de la manière suivante. Nous commençons par introduire les grands types d'épitaxie pour les systèmes hétéroépitaxiés. Une revue bibliographique des principaux résultats traitant de l'étude en nc-AFM de l'adsorption de molécules organiques sur des substrats isolants est ensuite donnée, qui situe le cadre de nos propres recherches dans le contexte international. Nous montrons enfin à travers trois exemples de couples molécule-substrat ionique qu'il est conditionnellement possible de faire croître des couches organiques 2D étendues sur ces substrats et comment les sels ioniques influencent la croissance de la couche.

### 3.2 TYPES D'ÉPITAXIE POUR LES SYSTÈMES ORGANIQUES-INORGANIQUES

L'extension spatiale des molécules, supérieure à la maille cristalline des substrats sur lesquels elles sont adsorbées, impose des relations d'épitaxie au substrat plus riches et complexes que dans le cas des systèmes métalliques ou semi-conducteurs homo- ou hétéro-épitaxiés. Dans un article de 2001, D.E. Hooks et al. [91] proposent un catalogue des types d'épitaxie pour des systèmes hétéroépitaxiés (organiques-inorganiques et organiques-organiques). Nous utilisons leur nomenclature pour la suite. Mais avant d'introduire ces éléments, nous introduisons nos conventions de notations cristallographiques.

Nous considérerons la maille centrée du cristal cfc comme référence. Nous noterons alors (cf. fig.34) :

- $(hkm)$ , les plans nodaux du cristal.
- $[hkm]$ , la trace dans le plan  $(001)$  du substrat de la famille de plans réticulaires  $(hkm)$  du cristal, *i.e.* la famille de rangées réticulaires  $[hkm]$ .
- $\langle hkm \rangle$ , les directions des rangées du cristal (ex :  $\langle 2\bar{1}0 \rangle$ ).
- nous utiliserons les indices  $_m$  ou  $_s$  pour préciser que l'élément cristallographique dont il est question est associé respectivement au cristal moléculaire ou au substrat (ex :  $\langle 2\bar{1}0 \rangle_m$ ). Pour une maille orthorhombique ou cubique comme celle des cristaux ioniques, la rangée réticulaire  $[hkm]$  est perpendiculaire à la direction  $\langle hkm \rangle$ .
- Pour les rangées et les directions, nous omettrons le troisième indice dans les notations (ex :  $\langle 2\bar{1} \rangle_s$ )



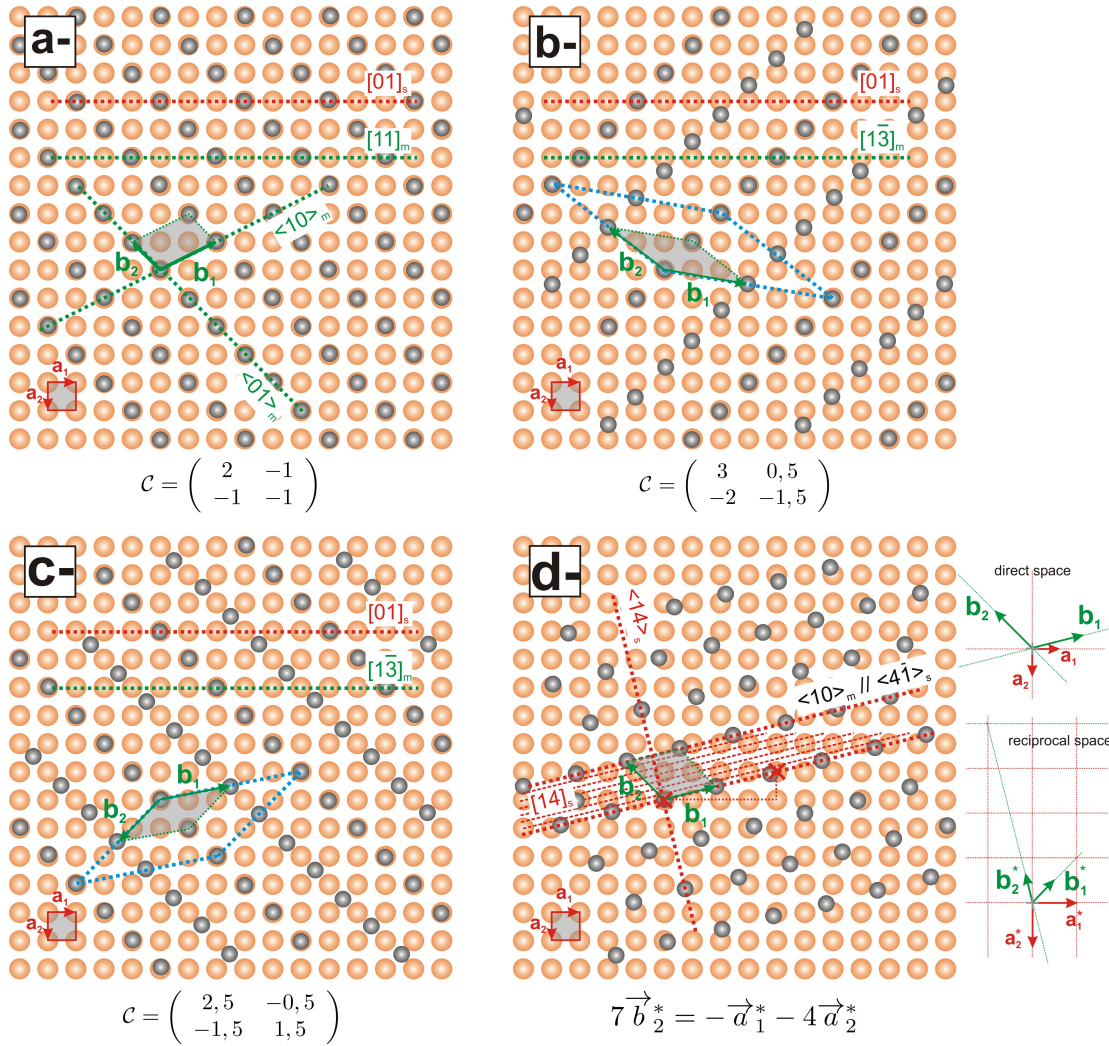


FIGURE 34: Relations d'épitaxie pour une couche moléculaire (vecteurs de maille  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ) adsorbée sur un substrat (vecteurs de maille  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ) de structure cfc type cristal ionique. Pour la surface, on a fait figurer un seul type d'atomes. On distingue : a-l'épitaxie type point-sur-point (POP), b-l'épitaxie point-sur-ligne de type I (POL-I), c-l'épitaxie POL de type II (POL-II) et d- l'épitaxie type ligne-sur ligne (LOL) qui résulte d'une relation de coïncidence entre points du réseau réciproque uniquement (cf. texte). Dans ce dernier cas, aucune commensurabilité au substrat ne peut être trouvée, au moins à petite échelle.

Considérons maintenant une couche organique décrite par ses vecteurs de maille ( $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$ ) épitaxiée sur un substrat, lui-même décrit par ses vecteurs de maille ( $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ). Le lien entre les vecteurs de maille est obtenu par la matrice d'épitaxie  $\mathcal{C}$  :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \mathcal{C} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} \quad (32)$$

D.E.Hooks et al. distinguent alors :

- **la commensurabilité ou l'épitaxie de type point-sur-point** (« point on point », POP) : les paramètres  $p$ ,  $q$ ,  $r$  et  $s$  sont tous entiers. Chaque vecteur de maille du réseau moléculaire est un multiple d'un vecteur du substrat qui a même orientation. Chaque noeud du réseau moléculaire coïncide avec un noeud du réseau du substrat. La couche moléculaire est commensurable au substrat. Les

rangées réticulaires du réseau moléculaire  $[hk]_m$  sont alignées avec celles des plans réticulaires primitifs du substrat  $[01]_s$  ou  $[10]_s$  (cf. fig.34a-).

- ***l'épitaxie de type coïncidence I ou point-sur-ligne I (« point on line », POL) :*** deux des quatre paramètres  $p$ ,  $q$ ,  $r$  et  $s$  doivent être entiers et confinés dans une colonne. Dans ce cas, seulement certaines rangées réticulaires du réseau moléculaire sont alignées avec les rangées réticulaires primitives du substrat (cf. fig.34b-). Une supermaille moléculaire pour laquelle toutes les molécules sont en coïncidence avec les noeuds du substrat peut être définie (dans la figure une  $2 \times 2$  en pointillés bleus). Il existe donc une commensurabilité entre le réseau moléculaire et celui du substrat le long des rangées réticulaires  $[10]_s$  ou  $[01]_s$ . Ce cadre constitue la coïncidence de type IA. Dans la coïncidence de type IB, l'un des quatre paramètres est irrationnel. Dans ce cas, aucune supermaille ne peut être définie et il n'existe pas de commensurabilité le long des rangées  $[10]_s$  ou  $[01]_s$ , mais les éléments précédents restent vrais.
- ***l'épitaxie de type coïncidence II ou point-sur-ligne II (« point on line », POL) :*** tous les paramètres sont rationnels, mais aucune colonne de la matrice ne contient d'entiers (cf. fig.34c-). Une supermaille peut être également définie.
- ***l'épitaxie de type ligne sur ligne (« line on line », LOL) :*** c'est le cas le plus générique d'épitaxie. Elle n'a été mise en évidence expérimentalement qu'en 2005 [138]. Pour elle, on ne peut pas définir de matrice d'épitaxie, mais elle correspond à une relation de commensurabilité entre certains vecteurs du réseau moléculaire et du substrat *dans l'espace réciproque*. Sa caractéristique principale est que des rangées primitives du réseau moléculaire (e.g.  $\langle 10 \rangle_m$ ) sont alignées sur des rangées non primitives ( $\langle hk \rangle_s$ ,  $h$  et  $k \neq 1$  ou  $0$ ) du substrat. On est donc dans un cadre différent de l'épitaxie POL. L'angle entre les rangées  $\langle 10 \rangle_m$  et la rangée  $\langle 10 \rangle_s$  donne la direction de la LOL :  $\alpha = \arctan(k/h)$ . On illustre ceci en figure 34d-. Ici, la direction  $\langle 10 \rangle_m$  est parallèle à la direction  $\langle 4\bar{1} \rangle_s$  du substrat (cf. croix rouges). Cette rangée moléculaire est donc alignée avec un angle  $\alpha = \arctan(1/4) \simeq 14^\circ$  par rapport à la  $\langle 10 \rangle_s$ .

Dans l'espace réciproque, on trouve la relation<sup>1</sup> le long de la direction  $\vec{b}_2^*$  qui est celle de la direction  $\langle 14 \rangle_s$  :  $7\vec{b}_2^* = -\vec{a}_1^* - 4\vec{a}_2^*$ . En effet, considérons  $a_1 = a_2 = 1$ , d'où  $a_1^* = a_2^* = 1$ , puisque le substrat est de symétrie cfc. Nous avons fixé arbitrairement :  $b_1 = 1,9317$ ,  $b_2 = 1,9608$  et  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2) = 120^\circ$ . Ceci impose :  $b_2^* = 1/[b_2 \cos(\vec{b}_2, \vec{b}_2^*)] = 1/[1,9608 \cos(120^\circ - 90^\circ)] = 0,5889$ . La relation  $\alpha \vec{b}_2^* = -\vec{a}_1^* - 4\vec{a}_2^*$  donne alors  $\alpha = \sqrt{17}a_1^*/b_2^* = 7,001$ . Cette équation traduit que 7 distances inter-rangées réticulaires  $[14]_s$ , soit  $d_m = 7a_1/\sqrt{1^2 + 4^2} = 1,698$ , correspondent à une distance inter-rangées  $\langle 10 \rangle_m$ , soit  $b_2 \cos(30^\circ) = 1,698$ .

- ***l'incommensurabilité :*** il y a incommensurabilité lorsque les paramètres  $p$ ,  $q$ ,  $r$  et  $s$  sont irrationnels. Dans ce cas, même l'épitaxie LOL est insuffisante à décrire le degré d'alignement du réseau moléculaire sur le substrat.

### 3.3 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude de l'adsorption de molécules organiques sur des substrats isolants en nc-AFM a été initiée en 2003-2004 par le groupe de Bâle [152, 153]. Nous reviendrons sur ces

<sup>1</sup> On rappelle les relations suivantes :  $\mathbf{b}_{2,1} \cdot \mathbf{b}_{2,1}^* = 1$  et  $\mathbf{b}_{2,1} \cdot \mathbf{b}_{1,2}^* = 0$ .

éléments en section 3.4. Cette revue est organisée autour des résultats publiés par les principaux groupes de recherche internationaux impliqués dans cette thématique. Nous excluons de cette revue les résultats de molécules adsorbées sur des films isolants minces sur substrats métalliques.

Le groupe de P.Grütter de l'université de Mac Gill au Canada a publié un important ensemble de résultats focalisés sur l'étude de la croissance et du démouillage d'essentiellement trois types de molécules sur sels ioniques :  $C_{60}$ , 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) et 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide (PTCDI) [25, 26, 140, 27, 31, 28, 30, 29, 199, 200]. Quelques images de ces travaux sont reportées dans la figure 35. Ces travaux ont commencé à être publiés à partir de 2005. Les auteurs ont commencé à étudier l'adsorption de  $C_{60}$  sur KBr(001) et NaCl(001) [25, 26]. Au-delà d'une certaine quantité déposée, les molécules forment des îlots de morphologie dendritique sur les deux surfaces (cf. fig.35a-). Cette croissance est limitée par un processus de démouillage des molécules situées à la périphérie de l'îlot qui sautent en deuxième couche, stabilisant alors sa forme. Ces morphologies ne sont pas affectées par la relation d'épitaxie des molécules de première couche qui diffère sur les deux substrats.

Dans la prospective d'obtenir des dispositifs électroniques fonctionnels et adressables par des électrodes, le groupe publie en 2007 une étude sur l'adsorption de PTCDA sur KBr(001), préalablement irradiée sous faisceau électronique afin de créer des lacunes étendues et régulières [140]. Les dépôts moléculaires sont précédés d'un dépôt d'atomes d'or, qui figurent les électrodes de contact des structures moléculaires. Les résultats montrent que les atomes d'or nucléent aux coins des lacunes. Les molécules s'agencent régulièrement dans les lacunes en multicouches et semblent venir au contact des îlots métalliques (cf. fig.35b-).

La molécule de PTCDA a aussi été étudiée en détail dans le régime monocouche sur NaCl(001) par S.Burke et al. [27]. Les auteurs montrent qu'elle forme deux types de couches sur la surface caractérisées par deux supermailles distinctes : une  $p2 \times 3$  et une  $p3 \times 3$  avec des énergies d'adsorption (molécule-molécule et molécule-substrat) respectivement égales à 1,31 eV et 1,21 eV (cf. fig.35c-). La  $3 \times 3$  est donc *a priori* moins favorable. Pourtant, au-delà de 0,85 mono-couche, l'adjonction de molécules supplémentaires conduit à une coexistence de phases avec des zones  $3 \times 3$  intactes et une transition de démouillage des zones  $p2 \times 3$  qui initient une croissance sous forme d'îlots 3D. Sur ces zones, les molécules de dernière couche adoptent la configuration du cristal moléculaire type chevrons.

Dans la continuité de ce travail, S.Burke publie en 2009 des mesures de potentiel de contact local sur PTCDA/NaCl(001) et KBr(001) sous illumination [28, 30, 29]. Les mesures sur NaCl(001) sont corrélées à l'éclairement de l'échantillon à des longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorption des molécules en solution. Sur NaCl(001), les auteurs montrent que le décalage du CPD diffère selon la longueur d'onde utilisée, mais aussi selon le type de structure ( $p3 \times 3$ , chevrons, cf. fig.35d-). Les auteurs concluent que, malgré sa métastabilité, la phase  $p3 \times 3$  présente une susceptibilité optique proche de celle de la molécule isolée. Ce travail, avec celui de T. Dienel et al.[40] sur lequel nous reviendrons ci-après, reste l'un des rares de ce type sur ces systèmes.

Les résultats avec PTCDI sur NaCl(001) montrent que les molécules tendent également à démouiller en augmentant le taux de couverture avec une transition structurale des îlots initialement de forme carrée vers des îlots en forme d'aiguilles [199, 200] (cf. fig.35e-). La cinétique du processus dépend de la quantité initiale de molécules.



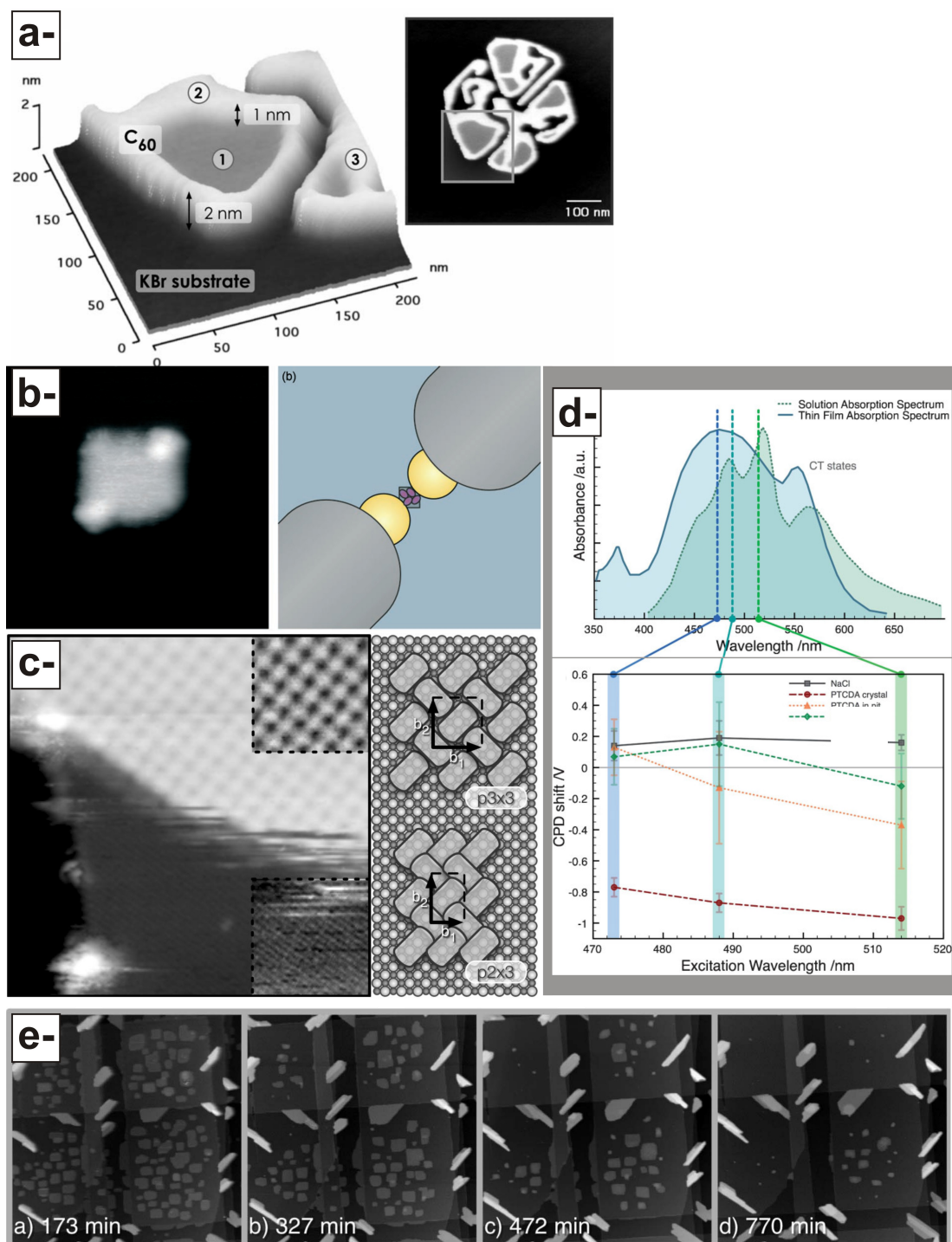


FIGURE 35: Figures extraites des articles du groupe de P.Grütter au Canada (cf. texte pour détails). a- D'après S.Burke et al. [26]. b- D'après J.Matvietsky et al. [140]. c- D'après S.Burke et al. [27]. d- D'après S.Burke et al. [29]. e- D'après J.Topple et al. [199].

Pour les plus faibles taux de couverture, celle-ci se fait en une douzaine d'heures.

Le groupe de A.Kühnle de l'université de Mayence en Allemagne, en collaboration avec celui de M.Reichling de l'université d'Osnabrück, a publié un important ensemble de résultats sur l'adsorption de divers types de molécules, dont également  $C_{60}$ , sur des oxydes ( $TiO_2$ ,  $CaCO_3$ ) et sur le cristal ionique de  $CaF_2$  [181, 180, 133, 132, 134, 115, 118, 182, 116, 172]. Quelques images de ces travaux sont reportées dans les figures 36 et 37. Ces travaux ont été publiés à partir de 2009. Leur travail est motivé par les propriétés catalytiques de  $TiO_2$  et plus généralement par la réactivité accrue des surfaces d'oxydes par rapport à celles des cristaux ioniques. Leurs travaux avec  $C_{60}$  sur  $TiO_2$  ont montré que les molécules diffusent sur la surface à température ambiante, mais que des défauts peuvent les faire nucléer [133] (cf. fig.36a-). Les molécules s'adsorbent alors préférentiellement dans les creux formés par les rangées d'oxygène et une supermaille moléculaire  $c5 \times 2$  est observée (cf. fig.36a-). Ces molécules peuvent conditionnellement être manipulées par la pointe de l'AFM [132].

En 2009, J.Schütte et al. reportent l'étude de la croissance de PTCDI substituées sur  $TiO_2$ . Ils montrent que les molécules s'adsorbent avec leur grand axe orienté le long des rangées d'oxygène et sur des défauts hydroxyles de surface [180] (cf. fig.36b-). L'énergie d'adsorption de la molécule seule y est de l'ordre de 1 eV. Les auteurs reportent aussi un changement de contraste moléculaire selon que la pointe est chargée positivement ou négativement. Avec ce système, ils reportent aussi la manipulation contrôlée des molécules [182].

Dans un autre travail, les mêmes auteurs étudient l'adsorption d'une molécule polaire de cytosine sur  $CaF_2(111)$  [181] (cf. fig.36c-). Pour cette molécule, ils estiment l'énergie d'adsorption entre 0,6 et 1 eV. Les molécules diffusent à température ambiante et sont piégées en bords de marche. Là, elles s'adsorbent sur les atomes de fluor de première couche. Elles interagissent ensuite entre elles via des liaisons hydrogène et forment préférentiellement des trimères.

Sur la même surface de  $CaF_2$ , M.Körner et al. confirment le processus de démouillage de  $C_{60}$  reporté par S.Burke précédemment sur  $NaCl(001)$  [118] (cf. fig.36d-). Ils complètent l'approche expérimentale par des simulations du processus cinétique à l'oeuvre dans le démouillage des molécules.

Dans un travail récent, P.Rahe et al. présentent l'étude de mono-couches étendues de  $C_{60}$  sur une surface de calcite ( $CaCO_3(10\bar{1}4)$ ) [172] (cf. fig.36e-). Les arguments qu'ils avancent pour justifier la croissance de la mono-couche sont : 1- la grande tension de surface du substrat ( $590 \text{ mJ/m}^2$ ) par rapport aux cristaux ioniques ( $\approx 200 \text{ mJ/m}^2$ ) qui doit excéder celle de la couche moléculaire et donc favoriser la croissance type Franck-van der Merve et 2-la commensurabilité de la maille moléculaire le long de la direction  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ . Dans la direction orthogonale, le léger désaccord de maille produit une figure de Moiré à grande échelle. Une supermaille moléculaire  $2 \times 15$  est ainsi obtenue. Les auteurs valident donc le critère énergétique d'adsorption de E.Bauer pour ce type d'interfaces.

La part la plus originale du travail de ce groupe réside dans deux articles récents qui reportent la formation de réseaux organiques covalents sur la même surface de calcite ( $10\bar{1}4$ ) [115, 116]. Ce type de réseaux n'avait été reporté jusque-là que sur des surfaces métalliques [213, 162, 49, 122]. M.Kittelmann et al. ont ainsi reporté l'étude de l'adsorption d'un ensemble de dérivés d'acide benzoïque mono- ou di-halogéno-substitués (iode, chlore) [115] (cf. fig.37a-). Déposées à température ambiante, les molécules s'adsorbent en configuration quasi-verticale avec le groupement carboxylique, déprotoné à température ambiante, en interaction avec les cations de la surface pour

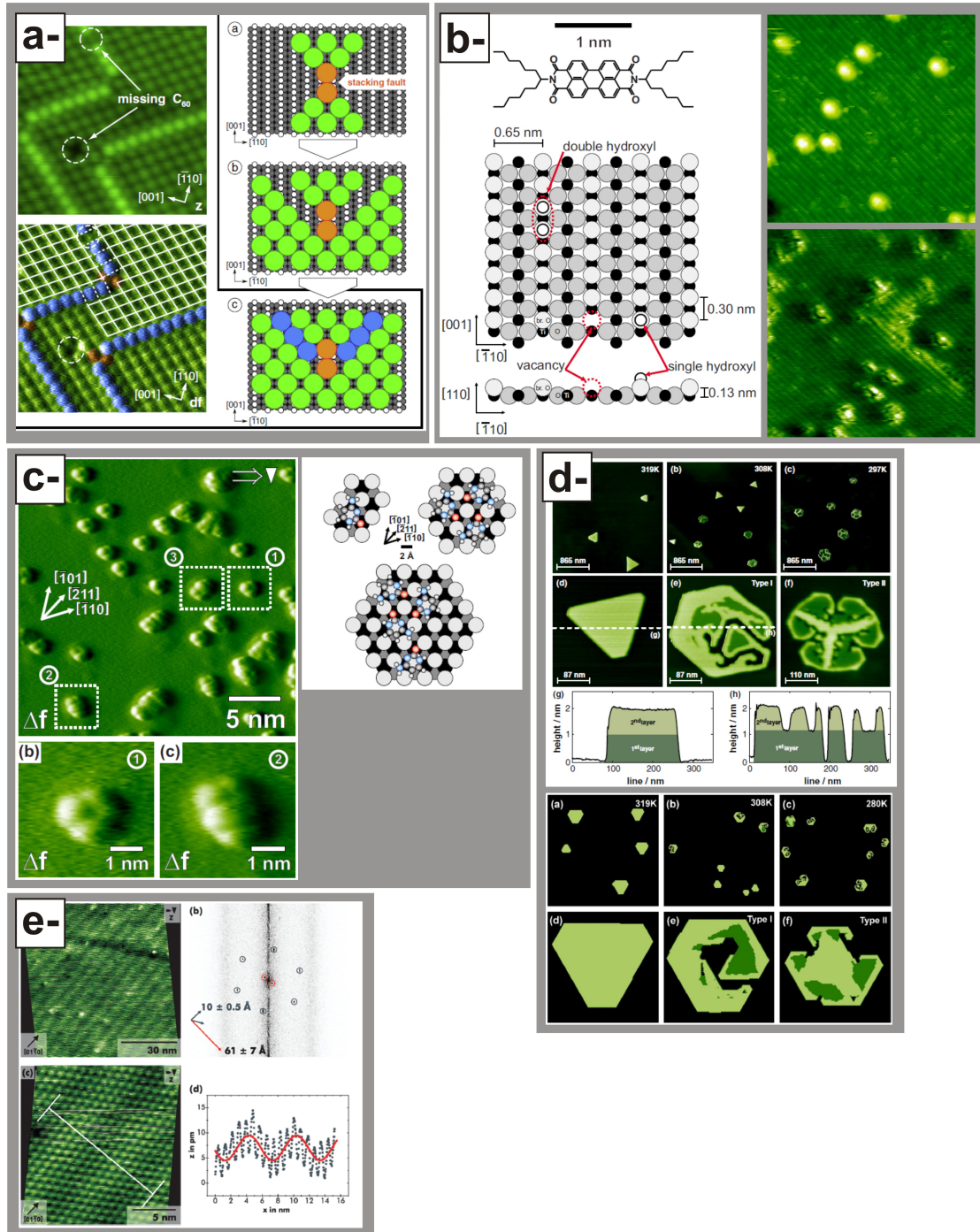


FIGURE 36: Figures extraites des articles du groupe de A.Kühnle en Allemagne (cf. texte pour détails). a-D'après F.Loske et al. [133]. b-D'après J.Schuette et al. [180]. c-D'après J.Schuette et al. [181]. d-D'après M.Korner et al. [118]. e-D'après P.Rahe et al. [172].



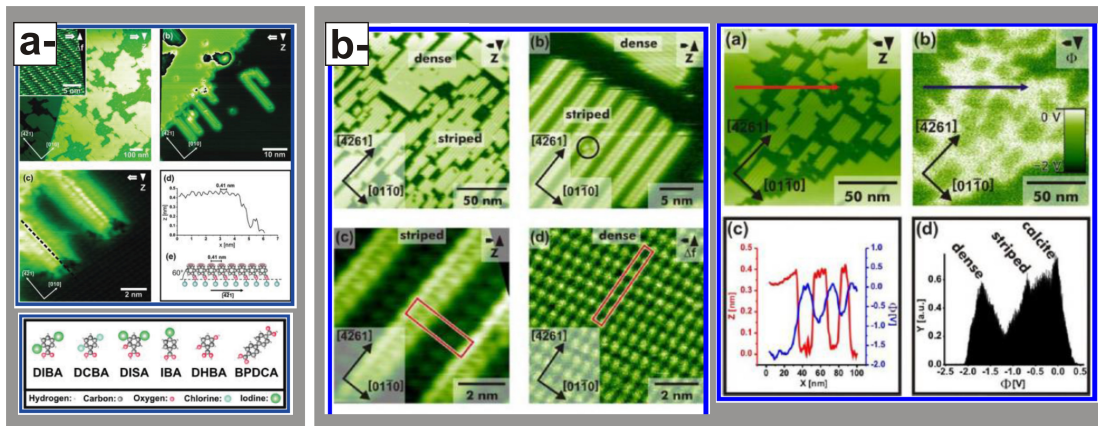


FIGURE 37: Figures extraites des articles du groupe de A.Kühnle en Allemagne (cf. texte pour détails). a- D'après M.Kittlmann et al. [115]. b-D'après M.Kittlmann et al. [116].

former des mono-couches orientées le long de la direction  $\langle 010 \rangle$  de la surface. Un recuit de la surface au-delà de 550 K conduit à des chaînes moléculaires orientées uniquement dans la direction perpendiculaire  $\langle \bar{4}21 \rangle$ . L'analyse montre que le recuit conduit à la perte par chaque molécule de ses substituants halogénés et à la formation de liaisons covalentes entre molécules par polymérisation radicalaire. Le même processus est à l'oeuvre avec les autres dérivés qui polymérisent en formant des structures géométriques compatibles avec la position du substituant dans la molécule.

Ces auteurs ont étudié plus récemment les mêmes molécules, mais non halogéno-substituées afin d'évaluer l'hypothèse d'adsorption verticale des entités carboxyliques déprotonées (carboxylates) [116] (cf. fig.37b-). L'étude est conduite sur la même surface. Elle montre que les molécules s'adsorbent spontanément dans deux phases distinctes, l'une dite en rainures, l'autre dite dense, caractérisée par une supermaille moléculaire  $1 \times 5$ . Ces phases sont supramoléculaires (liaisons H pour la phase rainures, interactions van der Waals  $\pi - \pi$  pour la phase dense), donc non covalentes. La phase « rainures » présente une évolution cinétique et se transforme au bout de quelques heures en phase dense. Les auteurs montrent que c'est la conséquence d'une déprotonation du groupement carboxylique des molécules. La configuration d'adsorption est alors changée. Les molécules s'orientent avec l'oxygène déprotoné du groupement carboxylate sur les cations de la surface. Le plan moyen de la molécule est alors relevé d'environ  $40^\circ$  par rapport au plan de surface et la cohésion du film moléculaire dans le plan assurée par des interactions  $\pi - \pi$  entre cycles phényles. L'hypothèse de la déprotonation est validée par des images KPFM qui montrent que le potentiel à appliquer à la pointe<sup>2</sup> est plus négatif sur les phases denses, validant ainsi le fait que les molécules déprotonées sont plus négatives.

Le groupe de E.Meyer à l'institut de physique de Bâle a initié l'étude de l'adsorption de molécules sur isolants depuis 2004 [152, 153, 136, 69, 105, 191]. Quelques-uns de ces résultats sont reportés sur la figure 38. En 2008, S.Maier et al. reportent des structures supramoléculaires (par interactions  $\pi - \pi$ ) pseudo-1D et étendues sur KBr(001). Les molécules sont des porphyrines substituées [136]. Les structures croissent à partir des bords de marche du substrat (cf. fig.38a-).

Dans la même problématique de contacter électriquement les structures, T.Glatzel et al. reportent en 2009 la co-déposition des mêmes molécules sur la même surface

<sup>2</sup> donc l'inverse du CPD

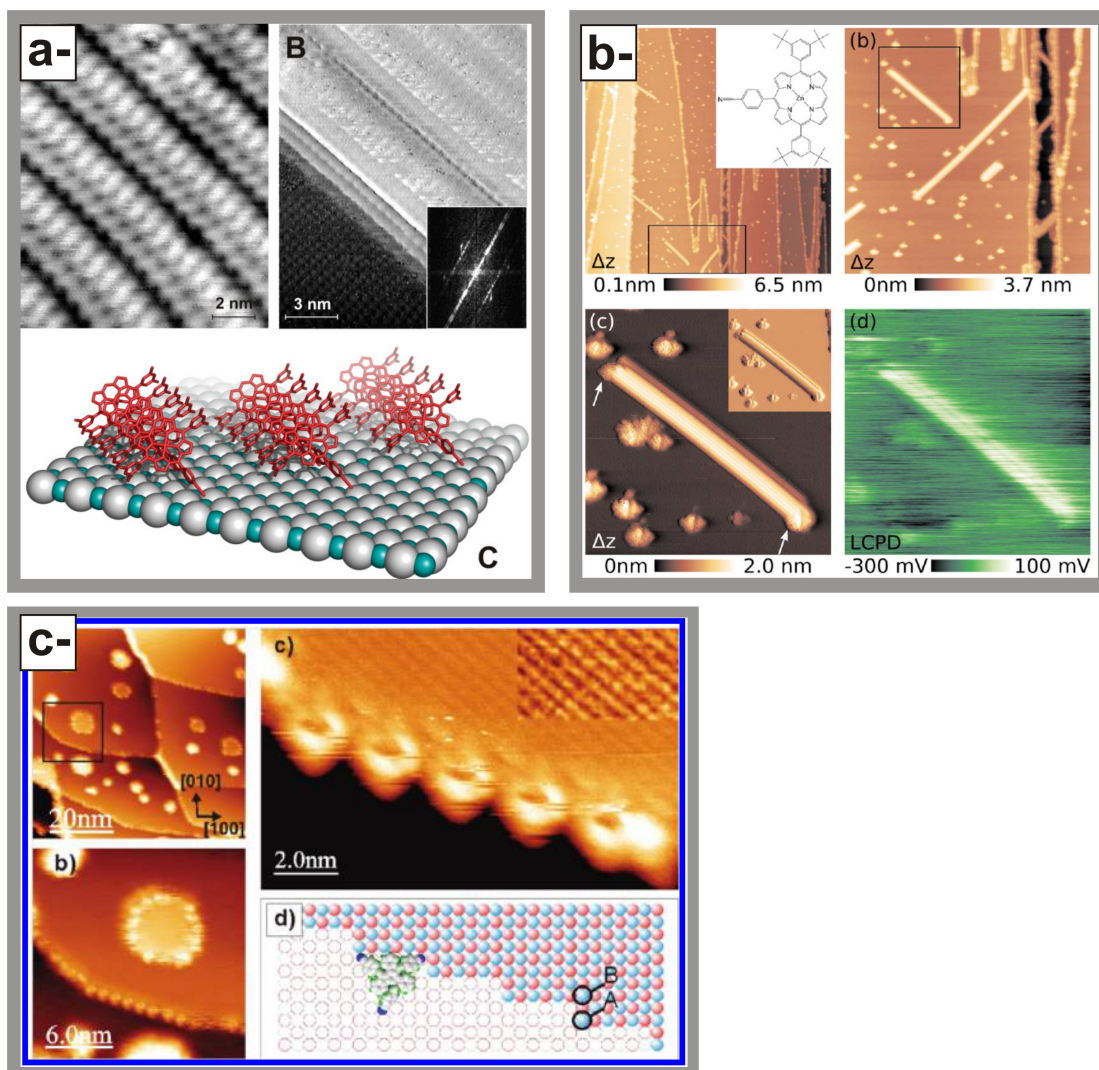


FIGURE 38: Figures extraites des articles du groupe de E.Meyer en Suisse (cf. texte pour détails). a- D'après S.Maier et al. [136]. b-D'après B.Such et al. [191]. c-D'après T.Glatzel et al. [69].

avec des atomes d'or. Ils montrent, en couplant leurs mesures structurales avec des mesures KPFM que les structures moléculaires croissent aussi depuis et entre les clusters d'or [69] (cf. fig.38b-). Un autre effet reporté avec ce système moléculaire est sa grande plasticité mécanique. S.Kawai et al. ont reporté l'observation de la reformation spontanée des structures moléculaires intentionnellement dégradées par la pointe de l'AFM [105].

En 2010, le groupe publie un étude expérimentale et théorique complète sur les processus de diffusion d'une molécule substituée de truxène sur KBr(001) à température ambiante [191] (cf. fig.38c-). La molécule est fonctionnalisée avec des chaînes alkyles flexibles et des groupements carbonitriles terminaux polaires qui facilitent son ancrage sur la surface. Les travaux de B.Such et al. montrent en particulier que les molécules s'adsorbent le long des bords et coins de marches. Dans les coins de marche, elles sont piégées efficacement, ce qui permet de les résoudre. Au contraire, les directions  $\langle 10 \rangle_s$  ou  $\langle 01 \rangle_s$  des bords de marche sont bruitées par la diffusion des molécules. L'analyse statistique du bruit des images permet de remonter à un temps caractéristique de diffusion des molécules de l'ordre de 200 ms. Des calculs *ab initio* complètent les mesures expérimentales et montrent que les groupements carbonitriles s'adsorbent sur les ions potassium de la surface et confèrent à la molécule une éner-

gie d'adsorption de 0,23 eV. Des calculs de dynamique et mécanique moléculaire expliquent en détail le mécanisme de diffusion de la molécule sur les bords de marche et son piégeage dans les coins de marche. Les résultats pointent l'influence combinée des groupes carbonitriles et la flexibilité des chaînes alkyles pour optimiser l'ancrage des molécules.

Des travaux plus récents du groupe reprennent les résultats avec les porphyrines substituées sur KBr(001), mais cette fois sur un échantillon constitué d'un film mince de KBr (deux mono-couches) sur Cu(111). Les résultats tendent à montrer que la couche diélectrique n'est pas suffisante pour initier une croissance des molécules comparable à celle observée sur l'échantillon massif [69].

Parmi les groupes impliqués dans le domaine, il faut encore citer le travail du groupe de R.Möller de l'université de Duisburg en Allemagne. Le groupe s'est focalisé sur des molécules de PTCDA et de PTCDI substituées [121, 51, 50, 52]. En 2005, le groupe reporte la croissance en îlots 3D type Volmer Weber de PTCDA sur KBr(001) à température ambiante [121]. La résolution moléculaire est obtenue sur les îlots qui confirme que les molécules adoptent la structure en chevrons du cristal moléculaire.

En 2007, ils complètent l'analyse du même système avec des mesures de dissipation qui présentent deux types de contrastes sur les couches moléculaires [51]. Les auteurs proposent ainsi la coexistence de deux phases : la première pourrait résulter de molécules de couche supérieure décalées par rapport à la couche inférieure le long du petit axe de la molécule, la deuxième résulterait de molécules de couche supérieure décalées le long du grand axe de la molécule.

La même année, le groupe publie un autre travail sur des PTCDI substituées sur KBr(001) [50]. Les molécules ne forment pas de mono-couche étendue, mais croissent sous la forme de deux couches qui s'alignent le long des rangées  $\langle 11 \rangle_s$  et  $\langle 1\bar{1} \rangle_s$  du substrat, *i.e.* les rangées chargées, formant ainsi des structures linéaires pseudo-1D étendues. Ces résultats sont repris et étayés en 2009 [52].

Le groupe Nanosciences du CEMES à Toulouse a initié depuis 2011 un travail de synthèse de dérivés de triphénylènes en vue de l'optimisation de leur adsorption sur KBr(001) à température ambiante [82, 83, 84]. En 2011, A.Hinaut et al. publient un premier travail sur l'étude de la croissance de triphénylènes avec six substituants périphériques  $\text{CH}_3$  [82]. A bas taux de couverture, les molécules forment des doubles couches de structure hexagonale. A plus fort taux, des cristallites 3D résultant d'une transition de démouillage sont observées. Ils retrouvent le résultat caractéristique que dans ces structures, la maille moléculaire est celle du cristal moléculaire massif.

En 2012, A.Hinaut et al. reportent une étude couplée nc-AFM/KPFM avec des molécules substituées avec six chaînes périphériques alkyles terminées par des groupes carbonitriles [83] (*cf.* fig.39), dont les travaux de B.Such et al. [191] ont montré qu'ils étaient efficaces pour limiter la diffusion à température ambiante. L'énergie d'adsorption calculée pour une molécule isolée est de 1,8 eV, mais cette valeur ne suffit pas à empêcher sa diffusion sur la surface, validant la conclusion générale selon laquelle la maximisation de l'énergie d'adsorption n'assure pas nécessairement celle de l'énergie de diffusion [203]. A plus fort taux de couverture, les molécules s'agencent sous forme de deux phases supramoléculaires distinctes, non résolues structuralement. Dans la première, les molécules s'adsorbent à plat (*cf.* fig.39, images du haut, MLh). L'analyse des images KPFM (*cf.* fig.39, images du bas) couplées à des calculs de champ de force permettent de conclure que cette croissance est liée à l'interaction électrostatique entre la molécule et le substrat. L'interaction résulte de la polarisation de la molécule par



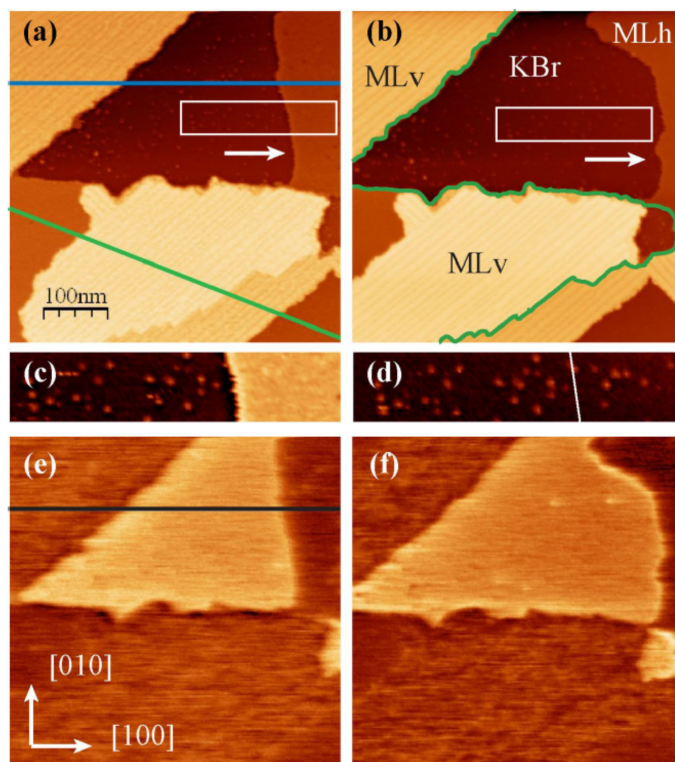


FIGURE 39: Figures extraites des articles du groupe de S.Gauthier du CEMES en France (cf. texte pour détails). D'après A.Hinaut et al. [83].

ses groupes carbonitriles en interaction avec les cations du substrat. Dans la seconde, les molécules s'adsorbent verticalement (cf. fig.39, images du haut, MLv). Là, la croissance est liée à l'interaction  $\pi - \pi$  entre molécules (cf. fig.39).

Il faut finalement citer deux travaux importants. En 2008, T.Dienel et al. de l'université de Dresde en Allemagne, présentent un travail expérimental et théorique de l'adsorption de PTCDA sur KCl(001) [40]. Ce travail constitue, avec celui de S.Burke, l'une des rares études du couplage entre propriétés structurales et optiques d'une couche organique sur un sel ionique massif. Les auteurs montrent que les molécules s'adsorbent dans le régime monocouche dans une phase carrée formant une supermaille  $2 \times 2$  (cf. fig.40a-). L'énergie d'adsorption des molécules dans la couche est estimée à 1,8 eV/mol. Dans ce régime, les spectres d'absorption présentent une raie extrêmement fine caractéristique d'une transition entre états vibroniques de PTCDA ( $S_0 \rightarrow S_1$ ). La finesse de la raie est inhabituelle comparée aux spectres en solution ou sur une autre surface (mica). L'interprétation de ces mesures est que la relation d'épitaxie de type point-sur-point de PTCDA sur KCl impose que chaque molécule présente un site d'absorption équivalent à celui de toutes les autres. Le pic d'absorption est donc celui d'une seule molécule équivalente. Les transitions optiques se font sans l'élargissement inhomogène qui peut se produire en solution à cause des interactions molécules-solvants ou dans une phase désordonnée comme sur mica. Cette approche originale permet donc de tirer des informations quant aux propriétés optiques des molécules en relation avec leur épitaxie au substrat.

En 2012, C.Barth et al. au Cinam à Marseille publient un article sur l'étude de l'adsorption d'une molécule substituée d'hélicène sur une phase de Suzuki de NaCl(001), NaCl :Cd<sup>2+</sup> [15] (cf. fig.40b-). L'étude est complétée par la co-déposition d'atomes



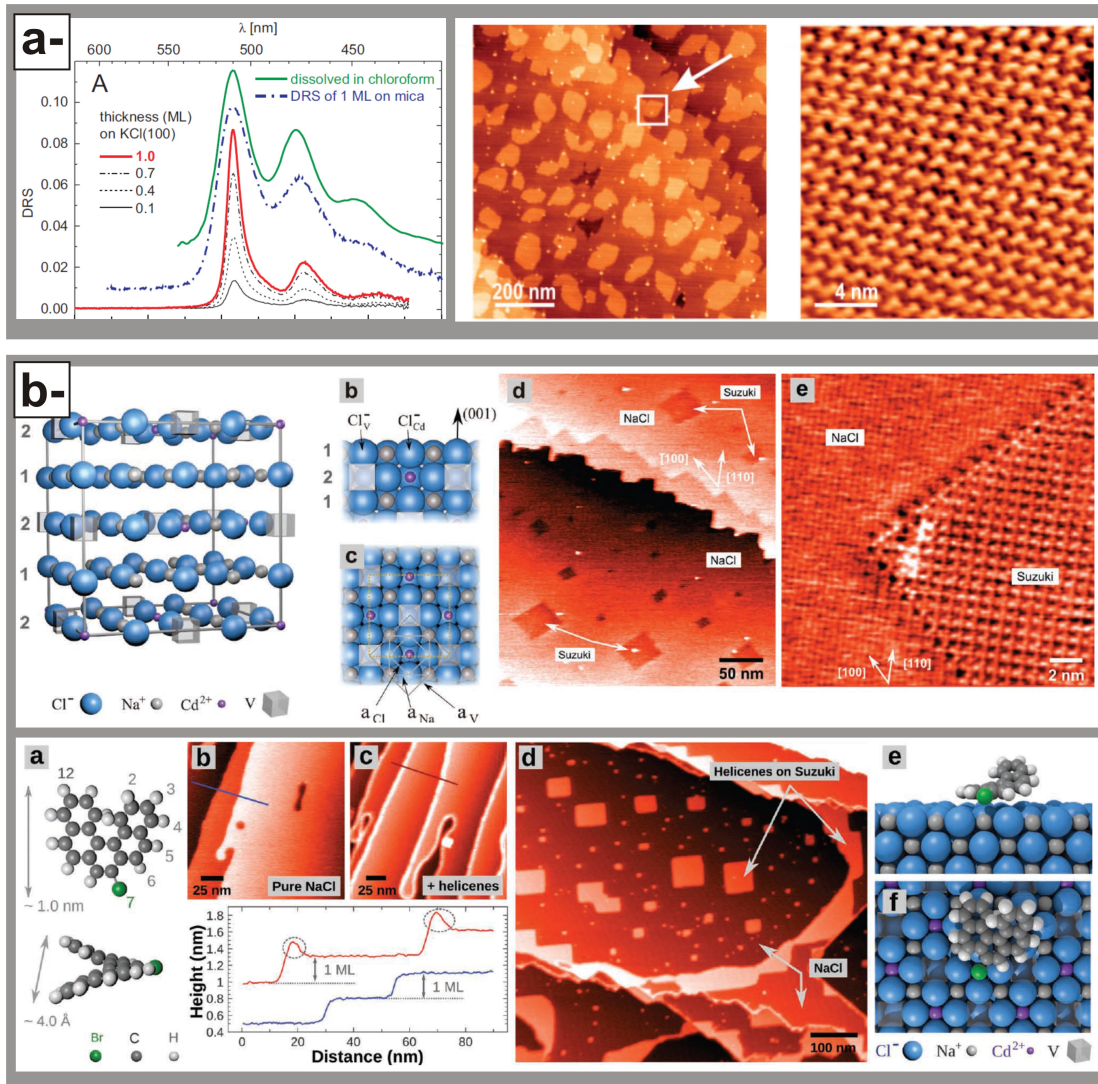


FIGURE 40: Figures extraites des articles de T.Dienel et al. [40] (a-) et C.Barth et al. [15] (b-).

de palladium, avec toujours en point de mire l'idée de contacter les molécules à des pseudo-électrodes métalliques. Les phases de Suzuki dans les cristaux ioniques dopés par des cations divalents ont été préalablement étudiées par ce groupe [11, 12]. Ces phases cristallines se forment sur la surface et sont constituées d'atomes dopants ségrégués qui modifient localement la structure cfc du cristal ionique hôte. Leur densité accrue en cations divalents les rendent électrostatiquement chargées, donc plus réactives que le reste de la surface. Les auteurs montrent que les molécules d'hélicène ainsi que les atomes de palladium sont confinés sur ces phases alors que les deux espèces diffusent en dehors des phases de Suzuki.

### 3.4 QUELQUES RÉSULTATS

Les trois molécules dont nous allons présenter les résultats sont représentées en figure 41. Leurs caractéristiques complémentaires en termes de symétrie, groupements fonctionnels périphériques et présence/absence de moment dipolaire permanent ou de charges partielles en font des systèmes modèles pour étudier leur adsorption sur des sels ioniques.

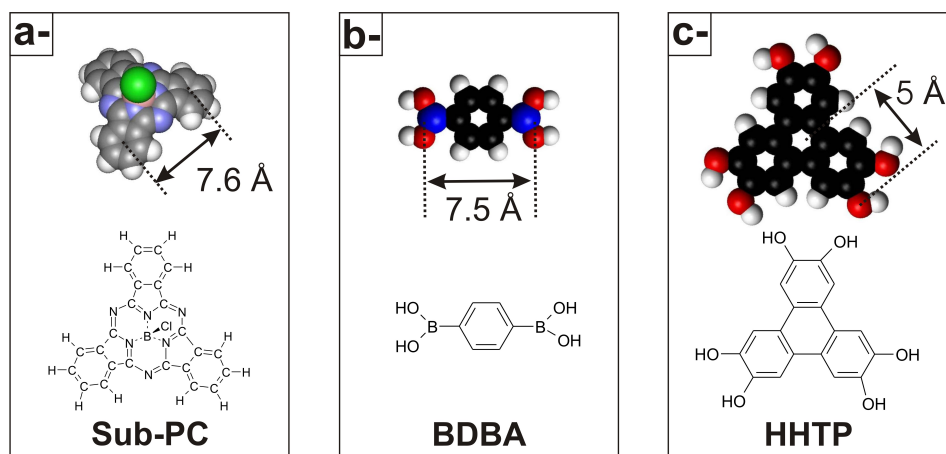


FIGURE 41: Les trois molécules qui illustrent les travaux discutés dans le texte. a- Molécule de Chloro[*subphthalocyaninato*]boron(III) (SubPC). b- Molécule d'acide 1,4-benzène di-borique (BDBA). c- Molécule d'hexahydroxytriphénylène (HHTP).

### 3.4.1 Procédure expérimentale

La caractérisation structurale de films moléculaires sur des surfaces d'halogénures d'alcalins en nc-AFM à température ambiante, notamment en vue d'extraire une relation d'épitaxie au substrat, est délicate et requiert une procédure expérimentale stricte. Nous avons adopté les grandes lignes suivantes.

Chaque zone d'intérêt est balayée jusqu'à temps d'observer une dérive latérale et verticale constante et la plus faible possible. Idéalement, cette zone doit présenter une singularité (défaut...) repérable facilement. Au moins deux images consécutives sont ensuite acquises de façon à pouvoir estimer le vecteur de dérive et post-corriger les images. Quand cela est rendu possible, on essaie de favoriser les zones présentant un bord de domaine moléculaire et le substrat. On cherche alors la limite d'imagerie stable permettant d'obtenir à la fois la résolution atomique sur le substrat et la résolution moléculaire sur le domaine. L'analyse croisée des données dans l'espace réel et l'espace réciproque permet la correction de dérive et d'extraire des informations structurales plus précises. Nous utilisons pour cela des outils usuels que constituent la FFT et l'autocorrélation. Les images sont analysées et traitées en combinant les fonctionnalités des logiciels WSxM [92] et CorelDraw11.

La limite d'imagerie stable dépend de la pointe et de son amplitude d'oscillation. Afin d'augmenter la sensibilité en nc-AFM, il est nécessaire d'atteindre le régime d'interaction courte portée en réduisant l'amplitude d'oscillation. Mais plus l'amplitude est petite, plus le temps de résidence de celle-ci au voisinage de la surface est grand [3], donc plus la force moyenne que la pointe exerce sur la surface est grande. Cet effet est accru avec le rayon de la pointe. Selon la susceptibilité mécanique des films moléculaires, il n'est donc pas toujours possible de réduire l'amplitude des oscillations sans induire la déformation, voire la destruction, du film, ou encore induire des instabilités dans l'imagerie liées aux sauts de molécules sur la pointe. Des perturbations significatives des films moléculaires induits par la pointe sont ainsi régulièrement observés. En général, les domaines se reforment spontanément sur l'intervalle de temps nécessaire entre deux images. Ce processus « d'auto-cicatrisation » (« self-healing ») a aussi été observé par d'autres groupes [105]. Si les conditions d'imagerie sont intru-

sives, il faut adapter l'amplitude d'oscillation et/ou le point de fonctionnement ce qui peut limiter la résolution.

Un autre point concerne la statistique des structures observées. Pendant une campagne de mesures avec un même système, plusieurs zones sont étudiées de façon à s'assurer que les structures observées localement sont « statistiquement représentatives ».

Le dernier point concerne la cinétique d'évolution des films moléculaires. Nous observons régulièrement du démouillage des films moléculaires. Quand les conditions le permettent, un système d'intérêt est donc imagé pendant plusieurs jours pour voir comment il évolue à temps long. Cela peut se faire sur plusieurs zones (pointe rétractée entre chaque) ou sur une même zone. Dans ce dernier cas, puisque la pointe balaye la même zone pendant plusieurs dizaines d'heure, les conditions de dérive et de température dans la salle (*cf.* chapitre 2) doivent être particulièrement bien stabilisées.

#### 3.4.2 *Sub-Phthalocyanines sur KBr(001)*

Ce travail a été le point saillant du volet expérimental de mon travail post-doctoral. Ces travaux ont été publiés en 2004 [152]. A cette époque, si la caractérisation structurale de films moléculaires sur des surfaces métalliques par STM commençait à bien être développée, aucune étude similaire n'avait été conduite sur des isolants en nc-AFM.

La première conclusion à laquelle ont conduit des travaux préliminaires est que, à température ambiante et contrairement aux observations en STM de molécules identiques sur métaux, la longueur de diffusion et l'énergie de diffusion des molécules sur la surface sont importantes. Les molécules diffusent jusqu'aux bords de marches pour initier la croissance du film. Cela prouve aussi que l'interaction verticale avec le substrat est plus faible et de nature différente que sur les métaux.

La nécessité d'augmenter l'interaction entre les molécules et le substrat s'est donc imposée rapidement. Une approche a consisté à utiliser les propriétés de désorption stimulée connues des sels ioniques. Lorsqu'elles sont irradiées par un faisceau monocinétique et suffisamment énergétique d'électrons (typiquement 1 keV pendant une seconde), ces surfaces désorbent des espèces ioniques neutres (*i.e.* une molécule KBr par exemple dans le cas de notre échantillon) sans se charger et former des lacunes régulières [20, 190]. Leurs tailles varient de quelques nanomètres carrés à plusieurs centaines de nm<sup>2</sup>. La surface présente alors des « trous » profonds d'une mono-couche susceptibles de piéger les molécules (*cf.* figs.42a- et b-). C'est l'approche qu'ont également utilisé J.Mativetski et al. en 2007 [140]. Par ailleurs, avec les sels ioniques, il est connu que le potentiel de Madelung, d'origine électrostatique, se développe avec la périodicité du cristal et décroît exponentiellement rapidement dès que l'on s'éloigne de la surface. Nous reviendrons sur la description de ce potentiel au chapitre 5. Le potentiel est accru dans la lacune qui se comporte comme une « mini-terrasse » entourée de marches monoatomiques desquelles le potentiel est exalté.

On pouvait donc espérer piéger une molécule polaire dans ces lacunes. Nous en sommes ainsi venus à considérer une molécule de Chloro[subphthalocyaninato]boron(III) (subPC, *cf.* fig.41a-), connue pour former sur Ag(100) des structures régulières [21]. Cette molécule de symétrie 3 à la forme d'un parapluie (atome de chlore en position apicale) présente une liaison B-Cl directionnelle et polarisée qui confère à la molécule



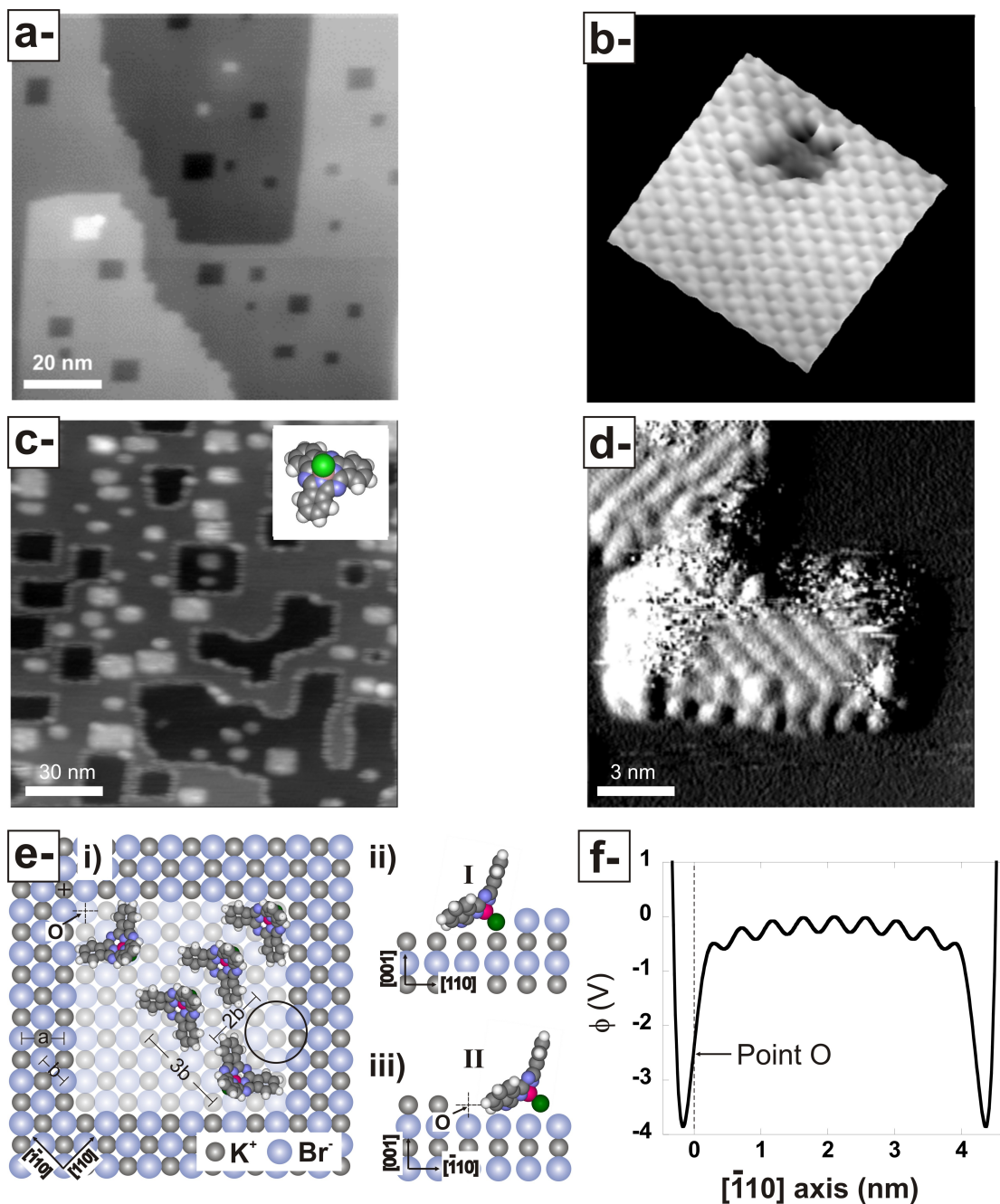


FIGURE 42: *a-* Image grand champ d'une surface de  $\text{KBr}(001)$  après irradiation électronique (1 keV, 1 s). La surface présente des lacunes régulières, profondes d'une monocouche de  $\text{KBr}$  non chargées. Elles résultent d'un processus de désorption stimulée connue avec les cristaux ioniques. *b-* Image haute résolution de l'une de ces lacunes de dimensions atomiques. *c-* Image grand champ de molécules de SubPC déposées sur le  $\text{KBr}$  irradié. Les domaines moléculaires tendent à se développer à l'intérieur des lacunes les plus petites, et uniquement là. *d-* Image haute résolution d'un domaine à l'intérieur d'une lacune qui laisse apparaître les arrangements moléculaires. Des molécules de deuxième couche, brouillent sporadiquement l'image. *e-* Schéma de la configuration d'adsorption des molécules. Les molécules se piègent dans le potentiel de Madelung qui se développe dans les lacunes. Il est probable qu'elles s'alignent avec le moment dipolaire vers le bas pointant dans le coin de la lacune contenant un halogène (i et ii). Ainsi, la configuration d'adsorption iii) est peu vraisemblable. Dans la lacune, elles interagissent entre elles via des interactions dipolaires. *f-* Potentiel de Madelung calculé qui se développe dans la lacune. Il est fortement accru dans les coins de celle-ci.

un moment dipolaire de 4,8 Debye. L'analyse des charges partielles sur la molécule montre que le chlore en position apicale porte une charge partielle de 0,42 e susceptible d'être piégée dans le potentiel de la lacune.

Les résultats obtenus sur KBr(001) avec cette molécule sont reportés sur les figures 42c- et d-. Les images montrent que les molécules diffusent jusqu'aux bords de marche et y sont piégées. On voit également des arrangements moléculaires ordonnés à l'intérieur des lacunes de KBr les plus petites. Là, les molécules sont adsorbées le long des rangées  $\langle 11 \rangle_s$  ou  $\langle \bar{1}1 \rangle_s$  du substrat (cf. figs.42e-i, ii et iii). Elles sont organisées sous forme de rangées distantes de 1,4 nm. Au sein de chacune d'elles, deux molécules adjacentes sont distantes d'environ 1 nm. L'analyse a permis de proposer un modèle d'adsorption d'origine électrostatique entre la molécule et le potentiel de Madelung se développant à l'intérieur de la lacune (cf. fig.42f-iv). La molécule doit pointer son moment dipolaire vers un coin terminé par un ion halogène de la lacune, *i.e.* avec le Cl en position apicale pointant vers le bas, là où le potentiel est le plus élevé (jusqu'à 4 V). Cette situation correspond à une configuration où la charge partielle du chlore est piégée par le potentiel. Ceci permet d'optimiser l'interaction électrostatique dans le potentiel de Madelung qui dans ce cas peut être estimée à 1 eV. Compte tenu de leur encombrement stérique, et pour répondre aux paramètres structuraux observés, on pense que l'interaction entre molécules est d'origine dipolaire, avec des molécules qui s'alignent comme indiqué dans la figure 42e-. Dans cette configuration, les rangées moléculaires présentent des dipôles alignés dans le même sens, inclinés vers la surface. Dans la rangée adjacente, les dipôles sont orientés dans le sens inverse, ce qui constitue une sorte de structure anti-ferroélectrique locale.

Dans les plus grandes lacunes, ou sur les terrasses de KBr, qui se comportent identiquement du point de vue de l'interaction électrostatique, aucun domaine moléculaire n'est observé. Avec ces molécules, il existe donc une taille critique de lacune au-delà de laquelle, le confinement ne pourra se faire. Cette taille est de l'ordre de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ . Ceci montre que la combinaison entre la cohésion du film et l'interaction des molécules avec le substrat n'est pas suffisante pour contrebalancer la diffusion à température ambiante et que le confinement des molécules est requis pour former des structures régulières. De ce point de vue, cette molécule ne constituait donc pas un choix optimal.

Néanmoins, ce modèle a permis de montrer que le développement de films moléculaires sur des substrats isolants à température ambiante ne pouvait se faire qu'en prenant précisément en compte l'extension spatiale du potentiel de Madelung à la surface du cristal ionique et en considérant des molécules polaires, ou portant des charges partielles suffisantes et localisées.

### 3.4.3 Acide di-borique sur KCl(001)

Ces résultats ont été obtenus sur la période 2008-2009 et publiés en 2010 [166].

La molécule d'acide 1,4-benzène di-borique (BDBA, cf. fig.41b-) est notamment utilisée en médecine [79] et en optique non-linéaire [123]. Elle est constituée de deux groupes  $\text{B}(\text{OH})_2$  répartis symétriquement autour d'un benzène central, ce qui lui confère un axe de symétrie  $C_2$ . La molécule a d'abord été utilisée dans l'équipe Nanostructuration comme précurseur d'une réaction de polymérisation sur surfaces métalliques par déshydratation et formation de cycles boroxine [213, 163]. La question de la polymérisation de molécules organiques en surface étant d'actualité en physique/chi-

mie des surfaces, l'interaction entre les trois thématiques de l'équipe nous a motivé pour tenter de reproduire le processus de polymérisation sur surfaces isolantes, notamment celle de KCl(001). Malgré des tests intensifs (changement des conditions de dépôts, illumination UV, bombardement électronique des couches adsorbées,...), la polymérisation n'a à aucun moment été possible sur KCl(001). Ceci prouve encore la différence fondamentale de comportement des molécules entre les substrats métalliques et isolants. Néanmoins, cet échec relatif a permis d'obtenir des résultats intéressants sur la croissance du film supramoléculaire de BDBA sur KCl(001).

Dans sa configuration énergétique la plus stable, représentée en figure 41b-, la molécule isolée est planaire. Ses groupements hydroxyles lui confèrent la possibilité de développer des liaisons hydrogène dans deux directions permettant le développement d'interactions intermoléculaires bidimensionnelles. Le cristal moléculaire de BDBA possède ainsi une structure triclinique constituée d'un empilement de feuillets moléculaires bidimensionnels interagissant entre eux par des interactions van der Waals, la cohésion intra-feuillet étant assurée par les liaisons H intermoléculaires [173] (cf. fig.43a-). Le point important pour nous était de constater que, au moins au niveau du cristal moléculaire, les molécules pouvaient développer des domaines 2D étendus.

Le paramètre de maille du KCl est  $a_1 = 6,3 \text{ \AA}$ . Sur KCl(001), les molécules développent des domaines mono-couche étendus (cf. figs.43c- et d-). La croissance de ces structures se fait couche par couche (cf. fig.43b-). La maille du réseau moléculaire est orthorhombique avec une molécule par maille et des paramètres  $b_1 = (5, 2 \pm 0, 2) \text{ \AA}$  et  $b_2 = (10, 0 \pm 0, 2) \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont très proches de celles du cristal moléculaire, mais aussi de celles de la structure moléculaire 2D auto-supportée, *i.e.* qui n'inclut pas la surface, calculée en fonctionnelle de la densité (DFT, cf. fig.43b-) :  $b_1^{\text{DFT}} = 4,998 \text{ \AA}$  et  $b_2^{\text{DFT}} = 10,178 \text{ \AA}$ . Le calcul DFT semble donc reproduire la structure moléculaire expérimentale. Or, ces calculs montrent que :

1. la structure se développe par liaisons H. On est donc bien en présence d'une phase organique supramoléculaire.
2. cette structure n'est rendue possible qu'en envisageant une rotation du cycle benzénique central de chaque molécule autour du plan moyen de la structure moléculaire (cf. 43e-). Cela coûte donc de l'énergie à la molécule puisque cette configuration moléculaire n'est pas celle de plus basse énergie. Mais le gain énergétique lié au développement des liaisons H 2D rend cette adaptation conformationnelle possible et stabilise le film.
3. cette structure présente une énergie de cohésion de 0,95 eV par molécule

Ce dernier chiffre, rendu possible par l'adaptation conformationnelle de la molécule, est situé dans la gamme moyenne des énergies engagées dans des liaisons hydrogène [188]. Ces résultats constituent donc la preuve que l'auto-assemblage 2D de BDBA sur KCl(001) est piloté par le développement des liaisons H intermoléculaires qui induisent une structure proche de celle des feuillets du cristal moléculaire.

On pourrait donc penser que le substrat n'a joué qu'un rôle mineur dans la croissance et interpréter la structure résultante comme une couche en faible interaction avec le substrat, donc quasiment auto-supportée. Pourtant, les données expérimentales montrent que les rangées moléculaires  $\langle 10 \rangle_m$  croissent le long de directions particulières du substrat avec un angle de  $\pm 27^\circ$  par rapport aux directions équivalentes  $\langle 11 \rangle_s$  ou  $\langle 1\bar{1} \rangle_s$ . Même si nous pointions cette observation dans l'article, nous n'avions

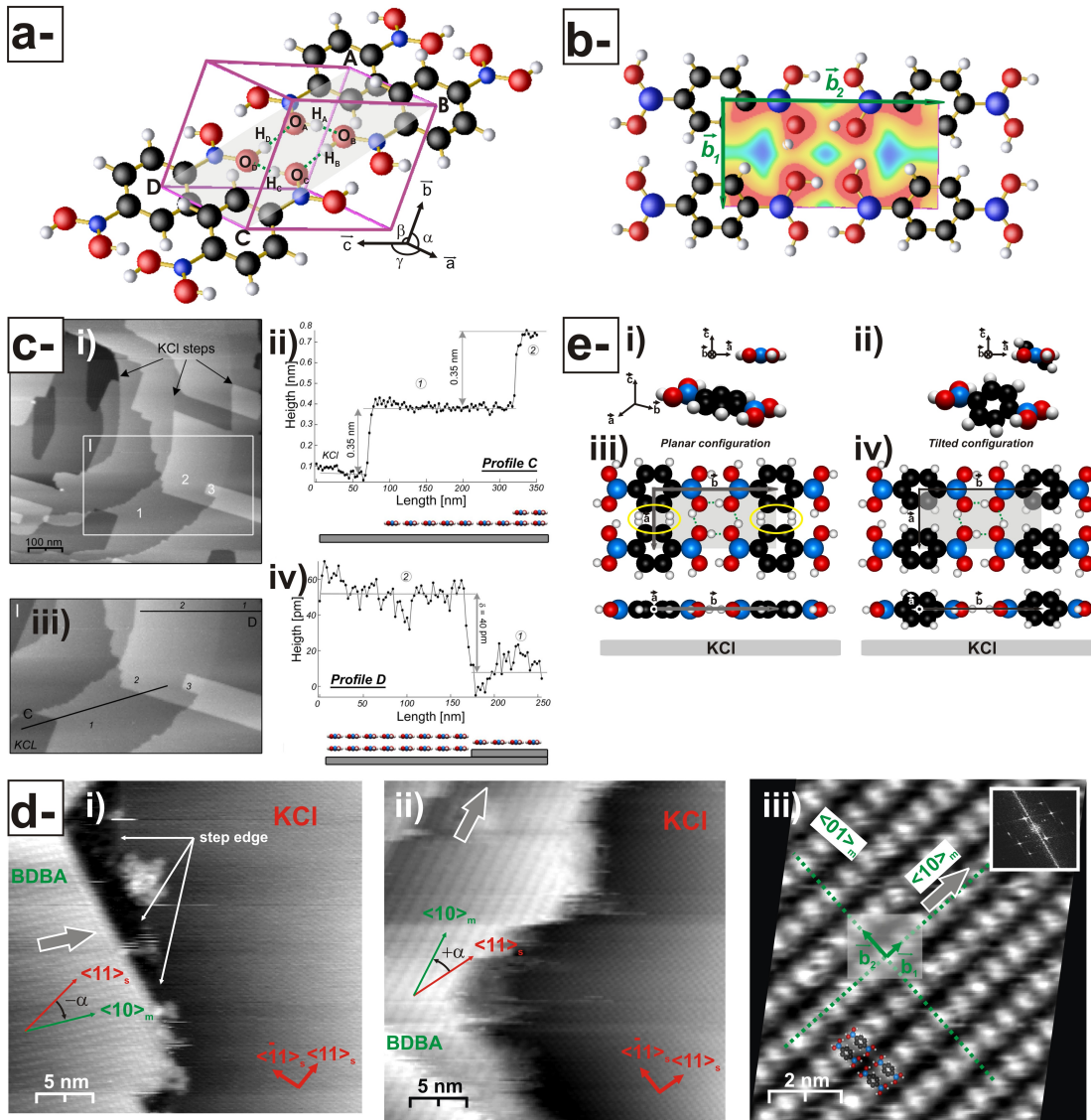


FIGURE 43: *a*- Organisation de BDDBA dans le cristal moléculaire 3D. Le cristal est constitué de feuillets 2D de molécules liées par liaisons H. *b*- Configuration la plus stable du film moléculaire 2D auto-soutenu calculé en DFT. La structure, liée par liaisons H, est proche de celle des feuillets moléculaires du cristal. La maille est rectangulaire, de paramètres  $b_1 = 5,2 \text{ \AA}$  et  $b_2 = 10,0 \text{ \AA}$ . *c*- Images topographiques grand champ de BDDBA sur KCl(001). Les images montrent des domaines mono-couche. La hauteur apparente d'une monocouche déduite des divers profils est de 350 pm, ce qui est compatible avec la hauteur entre feuillets dans le cristal moléculaire (370 pm). *d*- Images haute résolution d'une monocouche de BDDBA sur KCl(001) laissant apparaître l'organisation structurale de la couche et l'orientation du substrat. Les calculs DFT de la couche auto-soutenue sont compatibles avec les données expérimentales, ce qui confirme son caractère supramoléculaire (liaisons H). *e*- Modèle structural de la configuration d'adsorption des molécules. Une molécule en conformation planaire (i), rend impossible la formation de la monocouche par encombrement stérique (iii). Au contraire, une rotation du cycle benzénique central par rapport au plan des liaisons B(OH)<sub>2</sub>, permet le développement de la phase supramoléculaire 2D par liaisons H, ce qui est confirmé en DFT.



pas encore compris la relation d'épitaxie du film moléculaire sur le substrat, donc appréhendé l'influence du substrat sur la croissance. C'est ce qui a pu être fait avec l'étude du système suivant.

Enfin, sur ce système, une transition de démouillage est observée après quelques dizaines d'heures. Les molécules commencent à croître en îlots. Le fait que le système présente cette cinétique lente indique que les domaines supramoléculaires observés, s'ils sont proches des feuillettes du cristal moléculaire, sont encore loin de l'équilibre thermodynamique du cristal.

#### 3.4.4 Hexahydroxytriphénylène sur KCl(001)

Ces travaux s'étalent sur la période 2008-2011. Ils ont été publiés en 2012 [24].

Les résultats obtenus avec SubPc sur KBr(001) et BDBA sur KCl(001) ont montré que des molécules polaires ou portant des charges partielles pouvaient être influencées par le potentiel du Madelung du cristal ionique et que les films organiques pouvaient développer des phases supramoléculaires étendues, mais que le substrat devait influencer cette croissance, et influencer sur le paramètre de maille résultant du réseau moléculaire. Nous avons donc cherché à mieux comprendre ces deux aspects en nous focalisant sur l'étude fine de l'épitaxie d'un nouveau système moléculaire sur KCl(001). Il nous semblait alors capital de comprendre le lien entre structure de la molécule (taille, géométrie, groupements fonctionnels spécifiques tels que des hydroxyles, présence de charges partielles...) en relation avec le paramètre de maille du substrat, couplé à sa réactivité représentée par son potentiel de Madelung.

Notre choix s'est porté sur la molécule de 2,3,6,7,10,11 hexahydroxytriphénylène (HHTP, cf. fig.41c-), par ailleurs utilisée par le groupe STM de l'équipe comme précurseur de la polymérisation hétéromoléculaire avec BDBA sur les surfaces métalliques [213]. En phase cristalline, la molécule est connue pour former un cristal liquide discotique [2]. Elle est planaire, de symétrie 3 et présente six groupes hydroxyles périphériques. Sa nature discotique ainsi que ses groupements périphériques en font une bonne candidate pour la croissance 2D sur isolants. Néanmoins, aucune donnée du cristal moléculaire ne semble exister. La seule structure connue, de maille monoclinique, est celle du cristal hydraté [5].

Le dépôt de HHTP sur KCl(001) montre une croissance de type couche par couche. Les domaines supramoléculaires 2D sont étendus avec des molécules qui y sont adsorbées à plat et liées entre elles par des liaisons H (cf. fig.44a-). Elles forment une phase triclinique (« hexagonale déformée ») avec  $b_1 = (11, 0 \pm 0, 3) \text{ \AA}$ ,  $b_2 = (11, 5 \pm 0, 3) \text{ \AA}$  et  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2) = (120 \pm 3)^\circ$  (cf. fig.44b-). Quatre domaines moléculaires équivalents sont visibles qui sont orientés à  $\pm 27^\circ$  par rapport aux directions équivalentes  $\langle 11 \rangle_s$  ou  $\langle \bar{1}\bar{1} \rangle_s$  du substrat, soit un angle  $\pm 18^\circ$  par rapport aux directions  $\langle 10 \rangle_s$  ou  $\langle 01 \rangle_s$ . Cette valeur d'angle est la même que dans le cas de BDBA. L'analyse montre que l'une des rangées denses de la phase hexagonale, nommons-la  $\langle 10 \rangle_m$ , est alignée le long de la direction  $\langle 31 \rangle_s$  du substrat, dont l'orientation est bien à  $18^\circ$  ( $\alpha = \arctan(1/3)$ ) de la rangée  $\langle 10 \rangle_s$  (cf. fig.44b- et c-).

Ce type d'épitaxie est précisément de type « ligne-sur-ligne » (LOL). La distance entre deux rangées  $\langle 10 \rangle_m$  adjacentes de 9,95 Å coïncide à 0,1% près avec la distance entre 5 rangées réticulaires  $[1\bar{3}]_s$  qui sont parallèles aux rangées  $\langle 10 \rangle_m$  et perpendiculaires à la direction  $\langle 1\bar{3} \rangle_s$ , à savoir  $5a_1/\sqrt{10} = 9,96 \text{ \AA}$ . Dans le réseau réciproque,

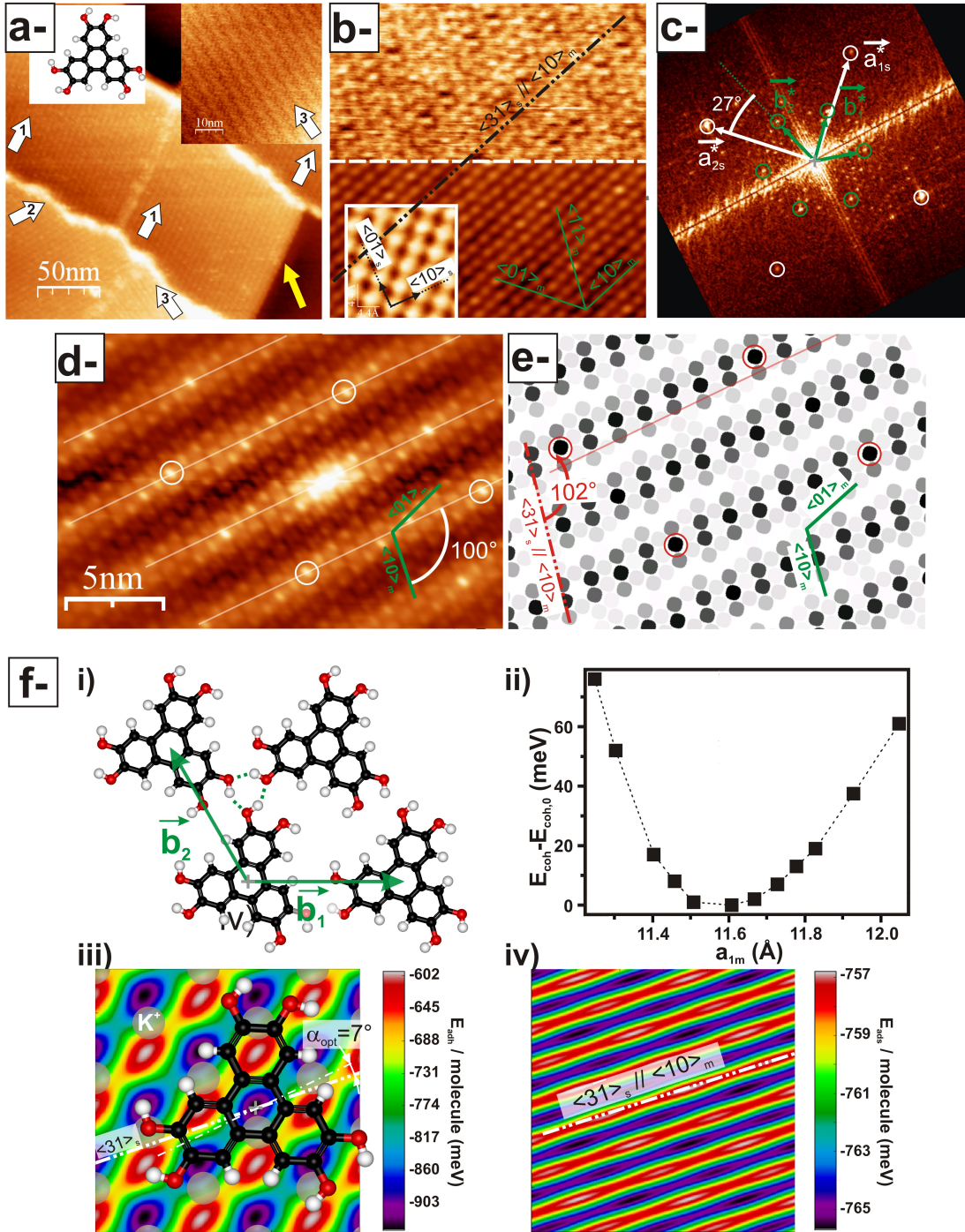


FIGURE 44: *a*-Image grand champ de HHTP (inset à gauche) sur  $\text{KCl}(001)$ . Les domaines moléculaires se développent sur les terrasses avec quatre directions équivalentes sous forme de franges de Moiré (inset à droite). *b*-Image haute résolution d'un domaine moléculaire (partie supérieure) et autocorrélation de la partie inférieure montrant le réseau hexagonal d'HHTP. L'inset est l'image de l'orientation du substrat dont on déduit l'épitaxie LOL  $\langle 31 \rangle_s$  (cf. texte). *c*- FFT d'une image expérimentale (non reportée) avec l'orientation du substrat (spots blancs) et du domaine moléculaire (spots verts) qui confirme l'épitaxie LOL. *d*- et *e*- Image expérimentale autocorrélée d'un domaine moléculaire avec des franges de Moiré et simulation validant l'hypothèse de quasi-coïncidences entre le réseau moléculaire et le substrat. *f*- Considérations énergétiques. *i*) Réseau auto-supporté calculé en DFT. Il est 4 % plus grand que celui observé expérimentalement. *ii*) Evolution de l'énergie de cohésion du film calculé en DFT en fonction d'une compression uniaxiale. Une compression de 4 % est défavorable. *iii*) Configuration d'adsorption d'une seule molécule sur la surface calculée en Potential Energy (énergie d'adhésion  $\approx -1$  eV). *iv*) Energie d'adsorption d'un cluster de 3600 molécules qui confirme l'épitaxie.

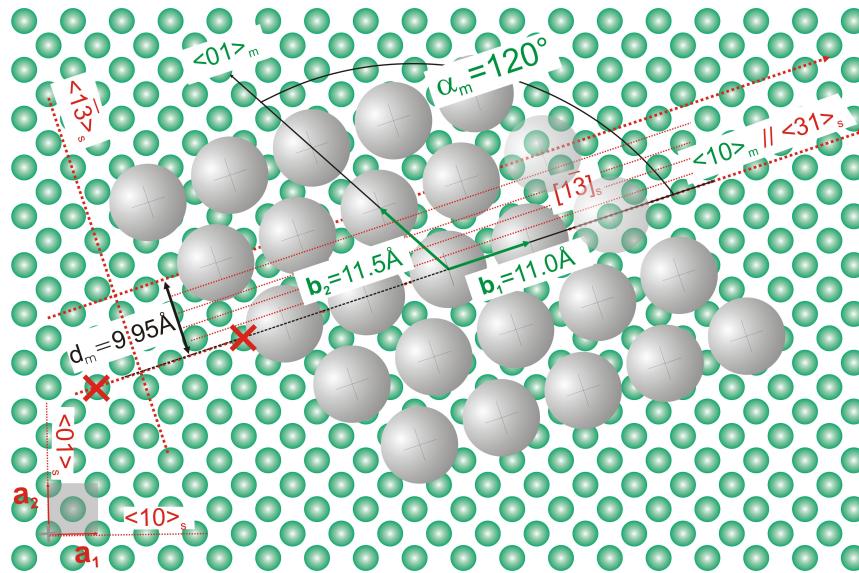


FIGURE 45: Modèle structural postulé pour HHTP/KCl(001), construit selon les paramètres structuraux déduits expérimentalement. On retrouve la maille moléculaire alignée sur la  $\langle 3\bar{1} \rangle_s$  définissant l'épitaxie LOL (croix rouges). Son origine réside dans l'accord de distance entre deux rangées moléculaires adjacentes dans la direction  $\langle 10 \rangle_m$  et cinq rangées réticulaires  $[1\bar{3}]_s$ , soit  $d_m = 9,96 \text{ \AA}$ .

on obtient<sup>3</sup> :  $5 \vec{b}_2^* = -\vec{a}_1^* + 3 \vec{a}_2^*$ . Le modèle structural postulé des molécules sur la surface est finalement reporté sur la figure 45.

L'angle de  $18^\circ$  est ainsi caractéristique des rangées  $\langle 31 \rangle_s$  du substrat et cinq rangées réticulaires dans la direction perpendiculaire sont espacées d'environ  $10 \text{ \AA}$ . Ce sont les paramètres observés avec BDBA. On peut donc conclure a posteriori que l'épitaxie de BDBA sur KCl(001) est également de type LOL, avec les rangées  $\langle 10 \rangle_m$  (le long du vecteur  $\vec{b}_1$ ) alignées sur les rangées  $\langle 31 \rangle_s$ .

Jusque ici, ce type d'épitaxie n'avait été reporté que pour des systèmes organique/organique hétéroépitaxiés [138, 137].

Un autre point remarquable de la croissance de HHTP sur KCl(001) sont ces franges de Moiré nettement identifiables sur les images expérimentales avec une périodicité de  $\simeq 4,5 \text{ nm}$  (cf. figs.44a-, d- et e-). Or, l'origine de ces franges, également observées par d'autres groupes avec d'autres systèmes [172, 82], n'est pas claire. Certains les interprètent comme des effets topographiques [172]. Dans ce cas, le contraste serait lié à la modulation de la hauteur moyenne des molécules dans la couche. Nous pensons plutôt que ces franges de Moiré sont l'expression de relations de coïncidence entre les molécules et des sites équivalents du substrat.

En toute rigueur, l'épitaxie LOL induit une relation d'incommensurabilité entre la maille moléculaire et celle du substrat. En fait, nous pensons qu'il vaut mieux évoquer des relations de « quasi-incommensurabilité », *i.e.* des relations de commensurabilité à grande échelle (typiquement une dizaine de molécules), induisant des supermailles constituées de plusieurs dizaines de molécules. Nous avons validé cette hypothèse en simulant le contraste d'une image résultant de la superposition du réseau moléculaire avec le réseau du substrat. Les paramètres du réseau moléculaire simulé sont ceux déterminés expérimentalement.

<sup>3</sup> On a :  $\alpha \vec{b}_2^* = -\vec{a}_1^* + 3\vec{a}_2^*$ , donc  $\alpha = \sqrt{10}a_1^*/b_2^*$ . Le réseau du substrat est carré, celui des molécules hexagonal, d'où :  $\alpha = \sqrt{10}a_1^*/b_2^* = \sqrt{10} \times b_2 \times \cos(\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_2^*)/a_1 = \sqrt{10} \times 11,5 \times \cos(30)/6,30 = 4,999$ .



Le contraste de l'image simulée est alors construit de la manière suivante : si une molécule est exactement en site, elle est symbolisée par un point noir, si elle est exactement en anti-site, elle est symbolisée par un point blanc. L'échelle de gris entre ces deux extrêmes traduit le degré de coïncidence d'une molécule avec le site du substrat le plus proche d'elle (plus il est gris, plus la molécule est proche du site en question). C'est ainsi que nous avons obtenu l'image présentée en figure 44e- qui reproduit raisonnablement les franges de Moiré expérimentales (cf. fig.44d-).

Les franges simulées sont sensibles aux paramètres du réseau moléculaire. De faibles variations (<1%) dans ses valeurs (vecteurs  $\vec{b}_1$  ou  $\vec{b}_2$ , ou angle entre les deux) induisent des franges significativement différentes. La reproduction correcte des franges expérimentales permet donc de s'assurer que les paramètres de maille du réseau moléculaire simulé sont raisonnablement compatibles avec ceux du réseau expérimental.

Ces éléments ne répondent toutefois pas à l'origine du contraste. Si le rendu « visuel » de l'image simulée est compatible avec celui de l'image expérimentale, cela n'explique pas pourquoi la pointe de l'instrument le voit ainsi. Il faut donc encore supposer que le degré de coïncidence d'une molécule sur la surface développe une force d'interaction avec la pointe qui est modulée avec la périodicité des franges. Même si le mécanisme d'imagerie n'est pas clair, on ne voit pas d'autre processus qui puisse justifier une telle modulation.

Le dernier volet de l'étude de ce système concerne ses aspects énergétiques. La comparaison entre les données expérimentales et celles, calculées, du film moléculaire auto-supporté (en DFT) ou adsorbé sur le substrat (en « Potential energy », cf. respectivement figures 44f-i, ii ou f-iii, iv) montre que l'épitaxie LOL et l'occurrence des franges de Moiré résultent d'une interaction molécule-surface qui compte deux composantes :

- une partie non structurée liée à l'interaction van der Waals entre la molécule et le substrat :  $\simeq 0,760$  eV/molécule.
- une partie spatialement structurée, liée à l'interaction électrostatique entre les charges partielles de la molécule et le potentiel de Madelung du substrat :  $\simeq 0,24$  eV/molécule.

L'énergie totale d'adsorption d'une molécule seule est donc de l'ordre de 1 eV et l'interaction électrostatique est trois fois plus faible que le van der Waals. Cette balance est encore déséquilibrée si on considère davantage de molécules. La figure 44f-iv- représente l'énergie d'adsorption par molécule calculée pour un cluster de 3600 molécules (avec des positions périodiques rigides) déplacé en bloc sur la taille de l'image. Si la trace de la LOL le long de la direction  $\langle 31 \rangle_s$  reste visible, la modulation spatiale de l'énergie liée à la composante électrostatique n'est plus que d'une dizaine de meV. La composante de van der Waals reste autour de -760 meV/mol. L'origine de cet effondrement est la LOL elle-même qui implique l'incommensurabilité des molécules le long de la direction  $\langle 10 \rangle_m$  avec le substrat. Il y a donc réduction de l'interaction électrostatique par effet collectif. Cette faible rémanence du substrat est pourtant suffisante aux molécules pour qu'elles adoptent une croissance le long de cette direction.

Enfin, cette étude a montré que la vision simplificatrice d'une couche moléculaire homogène, donc avec des positions moléculaires respectant la périodicité de la maille élémentaire hexagonale, était fautive. Sur la base de critères énergétiques issus des calculs des structures moléculaires incluant ou non le substrat (DFT, Potential Energy),

nous avons montré que la couche moléculaire devait adapter sur la surface un stress compressif de près de -4%. Cette adaptation ne peut se faire qu'en relaxant localement les positions moléculaires de manière inhomogène (modèle de Frenkel-Kontorova à 1D). Bien que non encore observées expérimentalement parce que faibles (quelques picomètres), ces relaxations de positions doivent s'accompagner de relaxations en orientations des molécules.

Les caractéristiques étonnantes de ce système (épitaxie LOL, franges de Moiré, stress compressif, relaxation inhomogène) pointent l'influence du substrat sur la croissance et en particulier l'interaction d'origine électrostatique, confirmée par les calculs de Potential Energy, qui se développe entre les charges partielles de la molécule et le potentiel de Madelung du cristal ionique.

### 3.5 ETAPE DE VALIDATION

Dans l'optique de valider l'interprétation des résultats précédents et d'affiner notre compréhension de l'influence des substrats ioniques sur l'épitaxie des couches moléculaires, nous avons mis en place un travail de systématisation. Dorénavant, l'adsorption de chaque nouveau tecton moléculaire est testée sur plusieurs substrats ioniques afin de trouver des corrélations entre paramètre de maille du substrat, direction de croissance du film moléculaire, structure et taille de la molécule (symétrie, groupements périphériques, charges partielles ou nettes)...

Nous reportons ci-après deux exemples obtenus avec BDBA et HHTP. Ces travaux sont non publiés. La table 3 synthétise tous les résultats obtenus avec ces deux molécules.

#### → BDBA / NaCl(001) :

Le paramètre de maille de NaCl(001) est  $a_1 = 5,65 \text{ \AA}$ . BDBA sur NaCl(001) présente une croissance couche par couche, comme sur KCl(001). Même si aucun calcul théorique n'a été mené sur ce système, le comportement qualitativement semblable des molécules sur cette surface par rapport à celle de KCl(001) laisse penser qu'elles développent une phase supramoléculaire par liaisons H. La figure 46a montre une image haute résolution obtenue sur la couche. La figure d'autocorrélation ainsi que la FFT, respectivement figures 46c- et d-, indiquent une maille triclinique avec  $b_1 = (5,0 \pm 0,1) \text{ \AA}$ ,  $b_2 = (9,7 \pm 0,1) \text{ \AA}$  et  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2) = (100 \pm 2)^\circ$ . La maille est donc différente de celle sur KCl(001).

Si la distance intermoléculaire intra-rangées est, dans la limite des barres d'erreur expérimentales, sensiblement la même que sur KCl, le film moléculaire doit en revanche adapter un stress compressif de  $(9,8-10,178)/10,178 = -3,7\%$  dans la direction perpendiculaire aux rangées par rapport à sa configuration auto-supportée (cf. section 3.4.3). Mais au contraire de HHTP/KCl(001), nous n'avons pas observé de franges de Moiré significatives qui indiqueraient des coïncidences grande échelle avec des relaxations inhomogènes intermoléculaires. Cette hypothèse est également en désaccord avec le contraste de l'image d'autocorrélation qui est piqué autour de chaque position moléculaire, alors qu'il devrait plutôt être élargi et « flou » si des relaxations inhomogènes étaient présentes dans le film. L'estimation du stress reste donc peut-être fautive et/ou un mécanisme d'interaction molécule-substrat plus robuste est à l'oeuvre, mais l'absence de calculs empêche de conclure.

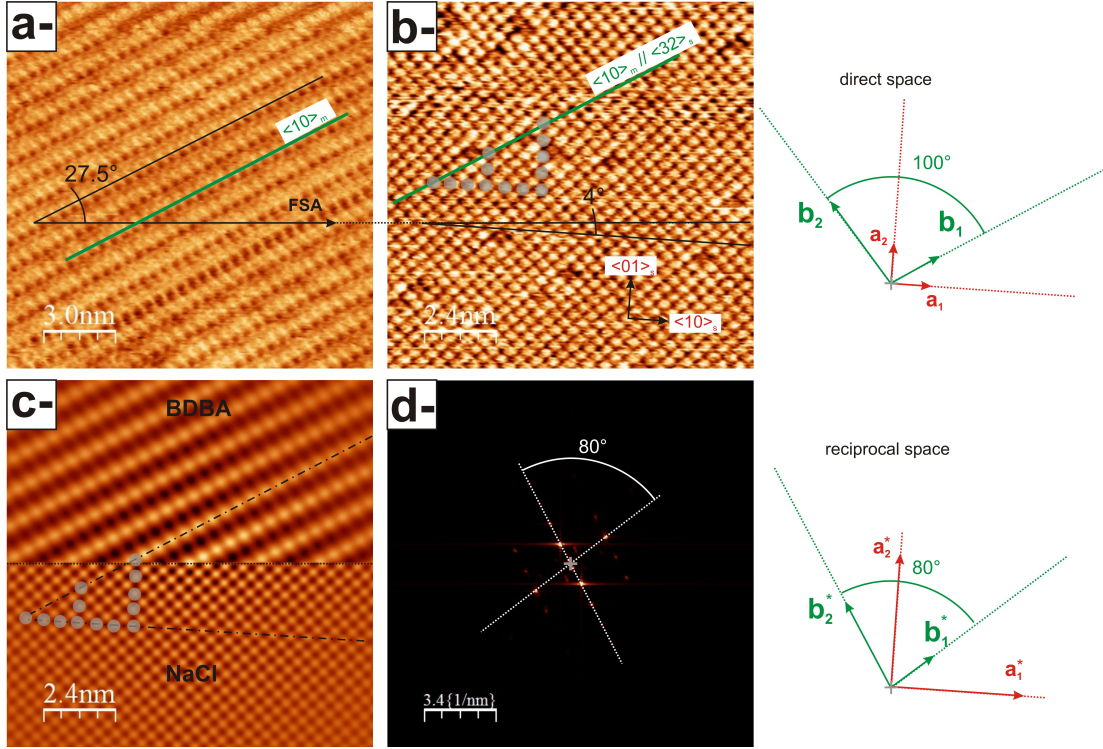


FIGURE 46: BDBA/NaCl(001). *a*-Image topographique d'un domaine moléculaire monocouche :  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ .  $A_0 = 4,4 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -0,028 \text{ nN} \cdot \sqrt{\text{nm}}$ . Les paramètres de maille sont  $\mathbf{b}_1 = (5, 0 \pm 0, 1) \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b}_2 = (9, 7 \pm 0, 1) \text{ \AA}$  et  $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2) = (100 \pm 2)^\circ$ . *b*-Substrat nu imagé à proximité de la précédente couche :  $12 \times 12 \text{ nm}^2$ .  $A_0 = 4,4 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -0,059 \text{ nN} \cdot \sqrt{\text{nm}}$ . Les deux images ont été acquises avec une dérive latérale minimale. L'angle de  $(31, 5 \pm 2)^\circ$  entre les directions  $\langle 10 \rangle_m$  et  $\langle 10 \rangle_s$  atteste d'une épitaxie type LOL  $\langle 32 \rangle_s$ . *c*-Images d'autocorrélation de l'image *a*- (haut, BDBA) et de l'image *b*- (bas, NaCl). Le contraste piqué permet de remonter aux paramètres de la maille moléculaire avec précision et de vérifier l'orientation des rangées moléculaires par rapport au substrat, validant ainsi la LOL  $\langle 32 \rangle_s$ . *d*-FFT de l'image *a*- permettant de déduire des vecteurs réciproques de la maille l'orientation de ceux dans l'espace réel.

Nous n'avons pas trouvé de zone permettant d'imager à la fois le film moléculaire et le substrat avec la résolution atomique, ce qui accroît les incertitudes de mesure. L'image de la figure 46b- représente le substrat de NaCl(001) nu, imagé à proximité d'une couche moléculaire. Les rangées  $\langle 10 \rangle_m$  (direction  $\vec{b}_1$ ) sont orientées à  $(27,5 + 4 \pm 2)^\circ = (31,5 \pm 2)^\circ$  des rangées  $\langle 10 \rangle_s$ . Cet angle indique, dans la limite des barres d'erreur une épitaxie LOL  $\langle 32 \rangle_s$  (angle théorique par rapport aux  $\langle 10 \rangle_s$  :  $\arctan(2/3) \simeq 33,7^\circ$ ), comme illustré sur la figure. On trouve ainsi dans l'espace réciproque<sup>4</sup> :  $3 \vec{b}_2^* = -3 \vec{a}_1^* + 5 \vec{a}_2^*$ . Donc deux rangées moléculaires adjacentes dans la direction  $\langle 10 \rangle_m$  sont distantes de trois distances inter-rangées réticulaires  $[\bar{2}3]_s$ , soit  $d_m = b_2 \cos(\vec{b}_2, \vec{b}_2^*) = 3 \times a_1 / \sqrt{13} = 9,55 \text{ \AA}$ .

Le modèle structural postulé des molécules sur la surface est reporté sur la figure 47. Les paramètres de maille de la couche semblent indiquer que des coïncidences locales à petite échelle peuvent favoriser l'interaction avec le substrat (cf. molécules notées A et B dans la figure). Mais les directions  $\langle 32 \rangle_s$  étant chargées, la croissance doit, comme sur KCl, rester influencée par l'interaction électrostatique avec le substrat.

<sup>4</sup> Avec la même argumentation que précédemment :  $\alpha \mathbf{b}_2^* = -\mathbf{a}_1^* + 3/2 \mathbf{a}_2^*$ , donc  $\alpha = \sqrt{13} a_1^* / (2 b_2^*)$ , d'où :  $\alpha = \sqrt{13} \times b_2 \times \cos(\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_2^*) / (2 a_1) = \sqrt{13} \times 9,7 \times \cos(10) / (2 \times 5,65) = 3,04$ .



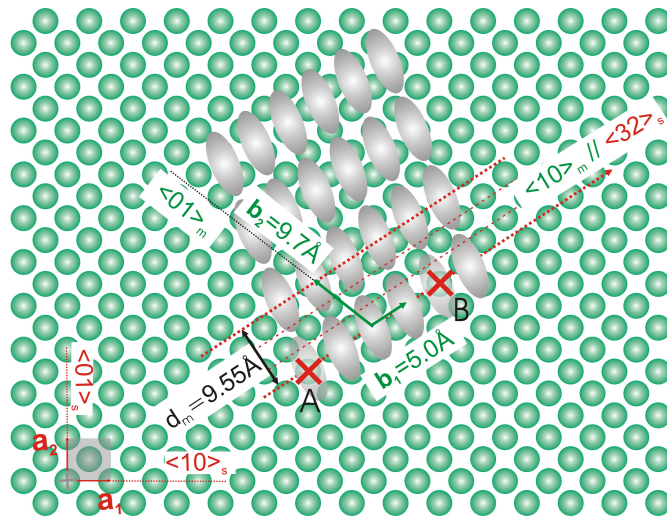


FIGURE 47: Modèle structural postulé pour BDBA/NaCl(001), construit selon les paramètres structuraux déduits expérimentalement. On retrouve la maille moléculaire alignée sur la  $\langle 32 \rangle_s$  définissant l'épitaxie LOL. Son origine réside dans l'accord de distance entre deux rangées moléculaires adjacentes dans la direction  $\langle 10 \rangle_m$  et trois rangées réticulaires  $[23]_s$ , soit  $d_m = 9,55 \text{ \AA}$ .

En l'absence de calculs il est difficile de conclure plus précisément.

→ **HHTP / KBr(001) :**

Le paramètre de maille de KBr(001) est  $a_1 = 6,60 \text{ \AA}$ . Les molécules forment également des mono-couches étendues. La structure hexagonale de la maille moléculaire résultante laisse aussi penser qu'il s'agit d'une phase supramoléculaire liée par des liaisons H. Les résultats sont reportés sur la figure 48. L'autocorrélation et la FFT, respectivement figures 48b- et d-, indiquent une maille hexagonale avec  $b_1 = (11,5 \pm 0,1) \text{ \AA}$ ,  $b_2 = (11,3 \pm 0,3) \text{ \AA}$  et  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2) = (120, 0 \pm 0,5)^\circ$ , donc peu différente de celle sur KCl(001). On peut estimer le stress de la couche par rapport à sa configuration auto-supportée. On trouve un stress compressif de -1% dans la direction de  $\vec{b}_1$  ( $\langle 10 \rangle_m$ ) et -2,7% dans celle de  $\vec{b}_2$  ( $\langle 01 \rangle_m$ ).

Nous observons des franges de Moiré induisant un contraste topographique faible ( $<10 \text{ pm}$ ) et de période grande, de l'ordre de 12,5 nm (cf. fig.48e-). L'image de la figure 48c- montre une zone de molécules imagée avec le substrat. Avec l'aide de la FFT (cf. fig.48d-), on déduit que la direction  $\langle 10 \rangle_m$  est alignée sur la direction  $\langle 10 \rangle_s$  du substrat, ce qui classe l'épitaxie comme étant de type POL. On déduit également que les franges de Moiré sont alignées sur les  $\langle 01 \rangle_s$ . L'origine du stress dans la couche est donc essentiellement dans la direction  $\langle 10 \rangle_m$ . L'extraction des paramètres de la couche et de son orientation permet de valider nos résultats en simulant le contraste de coïncidences comme nous l'avons fait avec HHTP/KCl(001). On retrouve le contraste de Moiré perpendiculaire à la direction  $\langle 10 \rangle_s$  avec une périodicité d'environ  $11 \times b_1$  le long de  $\langle 10 \rangle_m$ , soit 12,6 nm (cf. fig.48f-). La corrélation avec les données expérimentale est donc raisonnable.

Ces éléments permettent de conclure complètement quant à l'épitaxie de la couche (cf. fig.49) :

- Maille hexagonale avec  $b_1 = (11,5 \pm 0,1) \text{ \AA}$ ,  $b_2 = (11,3 \pm 0,3) \text{ \AA}$  et  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2) = (120, 0 \pm 0,5)^\circ$
- Les rangées  $\langle 10 \rangle_m$  sont alignées sur les  $\langle 10 \rangle_s$

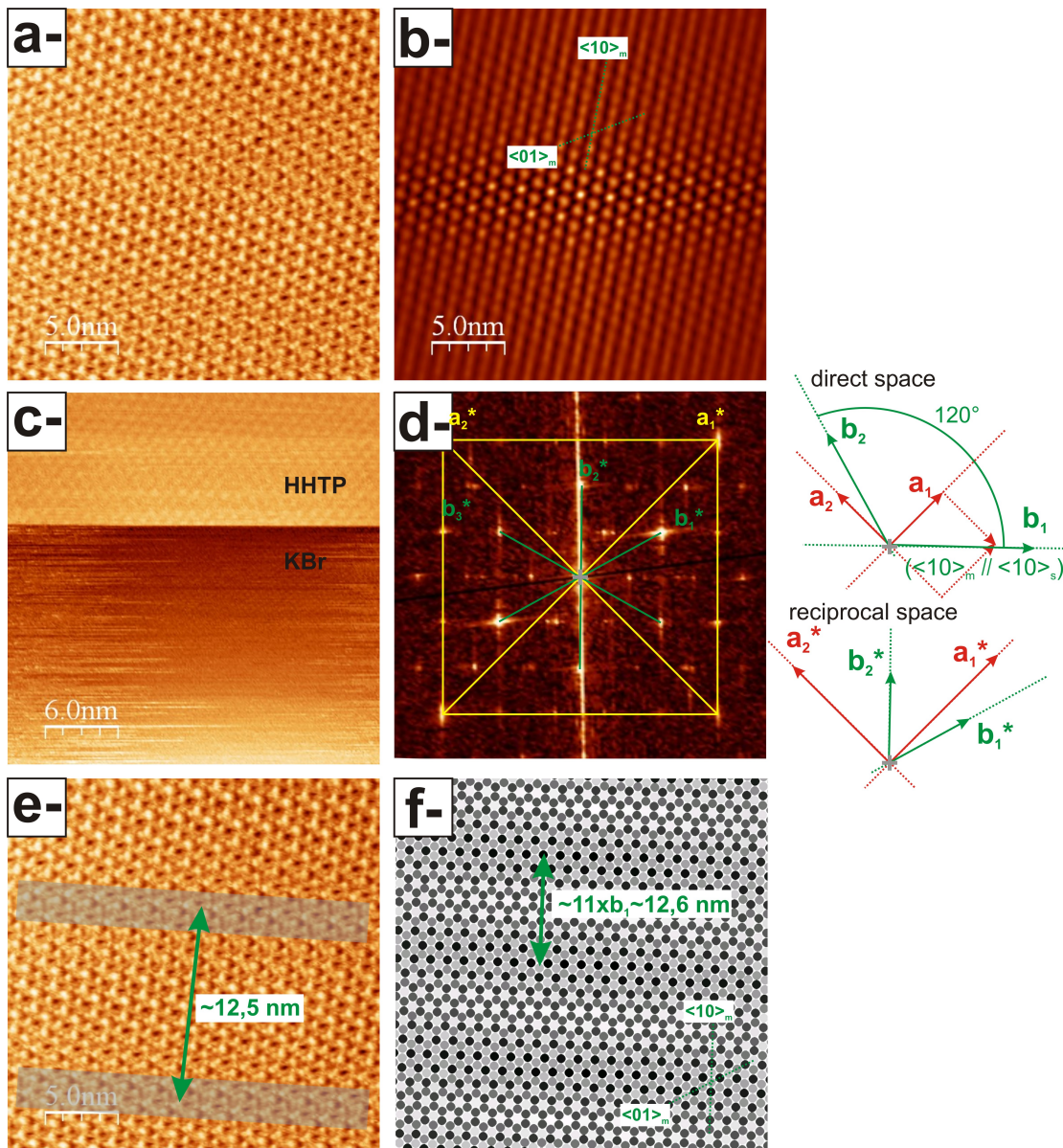


FIGURE 48: HHTP/KBr(001). *a*-Image nc-AFM de la mono-couche :  $25 \times 25 \text{ nm}^2$ .  $A_0 = 8,2 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -0,048 \text{ nN} \cdot \sqrt{\text{nm}}$ . *b*-Autocorrélation de l'image précédente montrant la phase hexagonale. *c*-Image nc-AFM d'une mono-couche d'HHTP(haut) et du substrat de KBr(001) (bas) :  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ .  $A_0 = 4,4 \text{ nm}$ , mêmes paramètres qu'en *a*. *d*-FFT de l'image précédente montrant les spots de diffraction du substrat et de la couche moléculaire permettant de déduire son orientation. Les rangées  $\langle 10 \rangle_m$  sont alignées sur les  $\langle 10 \rangle_s$ . L'épitaxie n'est donc pas de type LOL, on trouve en fait une POL-IB (cf. texte). *e*- et *f*- Image nc-AFM présentée en *a*- sur laquelle on a fait figurer les franges de Moiré grande échelle et simulation de ces franges à partir de l'hypothèse des quasi-coïncidences. L'accord entre les deux images est raisonnable.

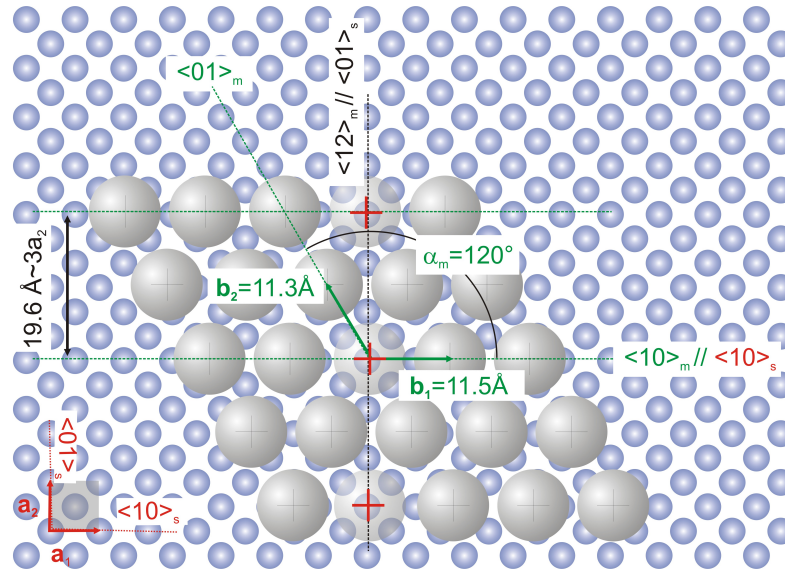


FIGURE 49: Modèle structural postulé pour HHTP/KBr(001), construit selon les paramètres structuraux déduits expérimentalement. On retrouve la maille moléculaire alignée sur la  $\langle 10 \rangle_s$  définissant l'épitaxie POL-IB (cf. texte).

	BDBA	HHTP
NaCl(001)	LOL $\langle 32 \rangle_s$	<b>X</b>
KCl(001)	LOL $\langle 31 \rangle_s$	LOL $\langle 31 \rangle_s$
KBr(001)	<b>X</b>	POL-IB

TABLE 3: Table de synthèse des épitaxies moléculaires observées avec BDBA et HHTP sur NaCl(001), KCl(001) et KBr(001).

- Cette configuration impose que la direction  $\langle 12 \rangle_m$  soit perpendiculaire à la  $\langle 10 \rangle_s$ , *i.e.* parallèle à la  $\langle 01 \rangle_s$ , et que deux molécules dans ces rangées sont distantes de  $2b_2 \cos(30^\circ) = 19,6 \text{ \AA}$ , soit quasiment trois fois le paramètre  $a_2$  du substrat dans la direction  $\langle 01 \rangle_s$ . Les franges de Moiré proviennent donc de quasi-coïncidences entre rangées  $\langle 10 \rangle_m$  sur les  $\langle 10 \rangle_s$  (cf. croix rouges dans la figure 49).

Il s'agit donc d'une épitaxie POL-IB. Le fait que les rangées moléculaires s'alignent le long des rangées  $\langle 10 \rangle_s$  non chargées indique que l'interaction molécule-substrat est essentiellement d'origine van der Waals, donc faiblement corruguée. C'est peut-être aussi ce qui explique qu'il est facile de « déchirer » le film moléculaire le long de cette direction, qui est aussi la direction du balayage de la pointe. C'est notamment ainsi que l'image de la figure 48c- a été obtenue.

## 3.6 SYNTHÈSE

Les résultats de la littérature et nos propres observations concernant l'adsorption de molécules organiques sur des substrats isolants massifs permettent de formuler les grandes conclusions suivantes :

- Des phases supramoléculaires dans le régime monocouche stables sur des constantes de temps longues sont conditionnellement observables, qui résultent d'interactions intermoléculaires par liaisons H et/ou van der Waals.
- « L'adaptabilité » de ces liaisons (longueur, angle...) facilite la croissance du film moléculaire. Les liaisons H sont éloquentes à ce titre.
- Si le cristal moléculaire associé présente une structure lamellaire, alors l'obtention de domaines monocouches sur la surface sera vraisemblablement possible. La famille des cristaux liquides discotiques est donc intéressante à ce titre.
- Avec les sels ioniques, la croissance des monocouches se fait toujours par les bords de marches, où le potentiel de Madelung du cristal ionique est accru.
- L'ordre de grandeur de l'énergie d'adsorption d'une molécule isolée sur la surface est de l'ordre de 0,5 à 1 eV. Dans la couche, cette énergie est doublée, 1-2 eV. La croissance de couches est donc conditionnée à des interactions intermoléculaires de l'ordre des interactions molécule-substrat. Les sels ioniques ne sont donc pas des surfaces passives, mais influencent la croissance et la morphologie résultante du film.
- Les interactions molécules-substrat en jeu sont d'origine électrostatique et van der Waals. Les premières se développent entre les dipôles (éventuels) et charges partielles de la molécule et le champ de Madelung de la surface. Elles sont spatialement corruguées avec la périodicité de la surface et influencent l'orientation la croissance en donnant lieu à des épitaxies originales type ligne-sur-ligne. L'interaction de van der Waals agit comme une composante continue de l'énergie d'adsorption, non spatialement corruguée. Mais en valeur absolue, pour des molécules peu polaires et comportant des cycles aromatiques, l'interaction de van der Waals est significativement plus importante que la composante électrostatique. Dans le cas d'une épitaxie LOL, cette balance peut davantage encore être déséquilibrée à cause de l'incommensurabilité du film moléculaire sur le substrat. Mais néanmoins, même une très faible contribution d'interaction électrostatique peut suffire à orienter la croissance résultante du film.
- L'épitaxie LOL résulte de relations de coïncidences entre rangées primitives de la couche moléculaire et rangées non primitives du substrat. Celle-ci n'est possible que si la symétrie et l'encombrement stérique de la molécule est compatible avec l'établissement de ces coïncidences. La croissance se fait donc différemment selon le paramètre de maille du substrat.
- Les couches adaptent conditionnellement leur conformation et leur paramètre de maille pour minimiser leur énergie d'adsorption. Cela implique d'adapter parfois du stress tensile ou compressif dans la couche. La relaxation mécanique de ce stress se fait par des relaxations inhomogènes des positions moléculaires. On pense que les figures de Moiré sont une expression de ce stress car elles signent la présence de coïncidences molécules/substrat à grande échelle. Entre



ces sites de coïncidence, les molécules relaxent leurs positions de manière inhomogène.

- Si la couche ne peut adapter ce stress, une transition de démouillage est observée et des îlots 3D commencent à se former. L'organisation cristalline des molécules dans les multi-couches est alors celle du cristal moléculaire.
- Avec certains systèmes, les transitions de démouillage peuvent être observées, mais à temps long, de l'ordre de un ou deux jours. Le fait d'observer une cinétique aussi lente est la traduction du fait que les couches, quand elles sont observées tout de suite après avoir été déposées, ne sont pas à l'équilibre thermodynamique.

Au-delà de la « catégorisation » du mode de croissance de films organiques sur des sels ioniques sur la base de critères énergétiques macroscopiques, ce travail amorce la compréhension des mécanismes fins de cette croissance, et permettra peut-être d'optimiser l'élaboration de phases supramoléculaires sur surfaces isolantes plus robustes ou de structures plus complexes, telles que des polymères organiques.

Notons enfin que dans le cadre d'un projet ANR (Nanokan, ANR-11-BS10-004) débuté en Octobre 2011, nous avons entamé des expériences sur des molécules zwitterioniques, dont la caractéristique est de présenter un moment dipolaire important. Celui-ci est lié à la présence dans la molécule de deux charges nettes localisées. Les résultats préliminaires ont déjà donné lieu à une publication [158]. Ils tendent à montrer que l'interaction dipolaire intermoléculaire modifie significativement le mode de croissance des molécules sur les substrats ioniques. L'intérêt de ces molécules dans le cadre de Nanokan sera de faire de la sonde Kelvin à l'échelle moléculaire et de mettre en relation ces mesures avec le moment dipolaire, connu, des molécules (*cf.* chapitre 5).



#### 4.1 CONTEXTE

La difficulté de la technique nc-AFM réside dans le fait qu'elle repose sur un certain nombre de boucles de régulation (au moins trois) s'influençant les unes les autres avec des signaux d'entrée non-linéaires<sup>1</sup>. On sort donc du cadre classique des systèmes asservis linéaires et une approche analytique complète du fonctionnement du nc-AFM reste exclue, même si des travaux dans ce sens ont été faits, notamment pour comprendre comment le bruit instrumental se propage dans la chaîne d'acquisition [170].

Cette complexité relative de l'instrumentation a longtemps semé un doute sur la façon dont le contraste des images se formait, et si des artefacts instrumentaux ne pouvaient pas, parfois, se cacher derrière tel ou tel résultat [204, 56]. Dans les dix dernières années, deux polémiques essentielles ont alimenté le débat sur l'origine des signaux mesurés en nc-AFM. L'une portait sur le signal de dissipation, l'autre sur celui de « différence de potentiel de contact » à l'échelle atomique.

C'est dans ce contexte que se sont développés depuis 2002 plusieurs modélisations de l'électronique de contrôle d'un nc-AFM avec pour but de simuler des images et valider, le cas échéant, les images expérimentales [56, 37, 38, 169, 154, 117].

Le simulateur que j'ai développé à partir de 2003 tend à décrire l'électronique de l'AFM du groupe de Ernst Meyer à Bâle [154]. Cette dernière a été développée par Ch.Loppacher [127]. L'une des motivations de ce travail était de savoir s'il était possible de produire avec cet instrument virtuel de « la dissipation apparente », *i.e.* un signal de dissipation qui ne serait pas la conséquence de processus dissipatifs effectifs entre la pointe et la surface<sup>2</sup>, mais celle d'un dysfonctionnement, par exemple en raison d'un mauvais choix de gains d'un des régulateurs PI, de l'électronique de contrôle de l'instrument. Le signal de dissipation mesuré dans ces conditions s'apparenterait donc à un artefact instrumental.

Dans cette approche, il faut évaluer l'influence de chaque bloc de l'électronique sur l'ensemble des canaux de mesure. Ce travail a été initié en 2003 et a donné lieu à plusieurs publications [154, 155, 156], dont un chapitre d'ouvrage [157].

#### 4.2 CONCEPT DU SIMULATEUR

La modélisation inclut les divers régulateurs digitaux ou analogiques de l'électronique de contrôle. Elle a initialement été développée sous LabVIEW, qui permettait l'utilisation d'une interface graphique par un utilisateur tiers. Le programme a aujourd'hui évolué pour adapter de nouvelles fonctionnalités expérimentales, dont le mode de microscopie de sonde de Kelvin (KPFM) déjà détaillé au chapitre 2. Le code, maintenant plus lourd, est écrit en langage C ANSI. Le schéma bloc que reproduit le simulateur est celui représenté en figure 50.

---

<sup>1</sup> puisque la pointe oscille avec plusieurs nanomètres d'amplitude dans un champ de force non-linéaire

<sup>2</sup> processus dont nous avons dit que nous ne les décririons pas

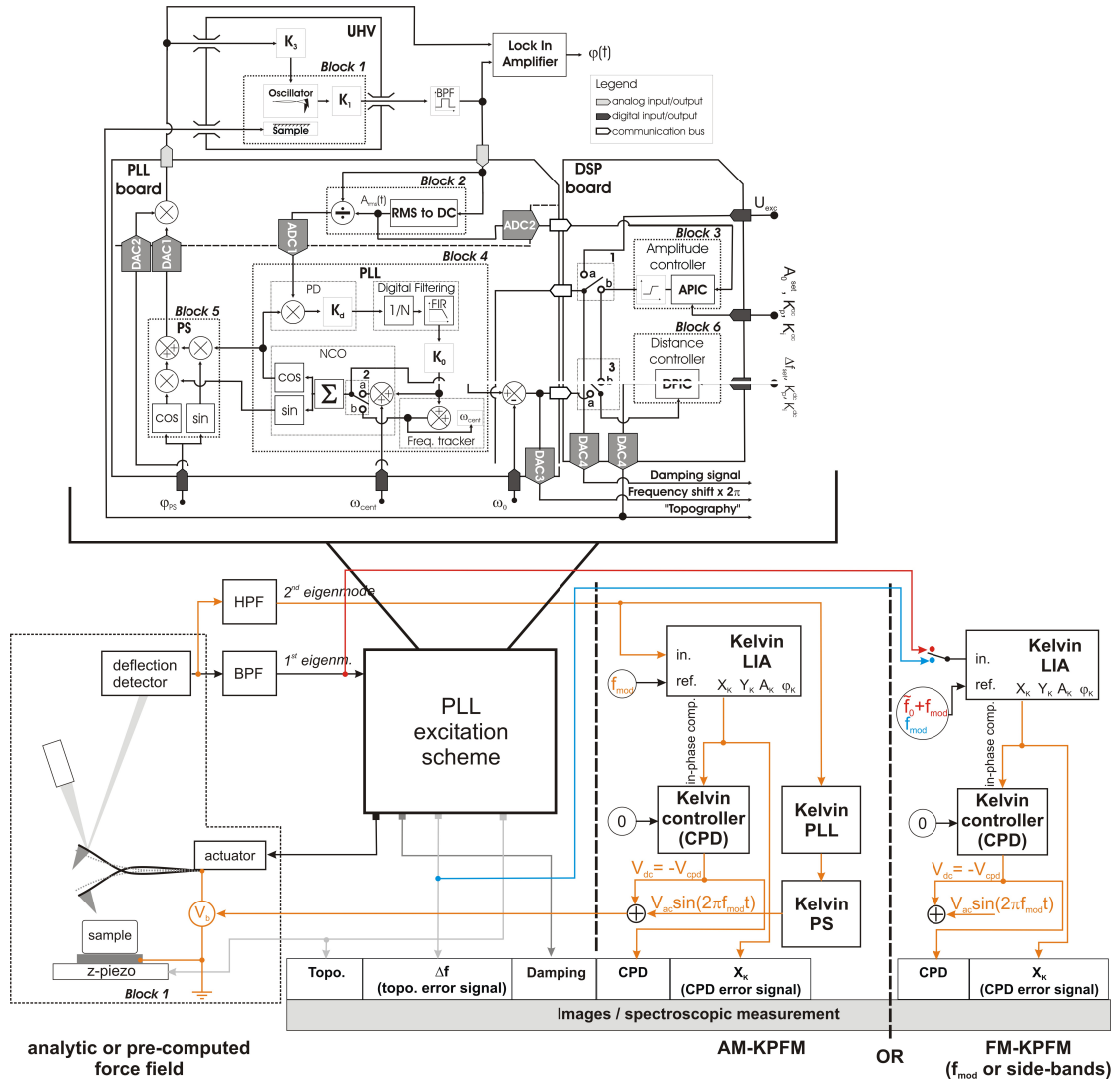


FIGURE 50: Schéma d'ensemble de fonctionnement du simulateur nc-AFM, basé sur le schéma de l'électronique de l'instrument réel. Les fonctionnalités AM- et FM-KPFM sont incluses. Le simulateur prend en entrée soit des champs de force analytiques, soit des champs de force numériques, pré-calculés.

La modélisation comprend six blocs fonctionnels imbriqués qui reproduisent le « PLL-excitation scheme » décrit au chapitre 2, comme dans le dispositif expérimental :

1. la pointe oscillante et sa fonction de transfert pour la détection de la résonance
2. un détecteur d'amplitude type RMS-to-DC
3. une boucle à verrouillage de phase digitale (PLL)
4. un déphaseur digital
5. un régulateur PI qui ajuste l'amplitude d'oscillation de la pointe pour la maintenir continûment constante
6. un régulateur PI qui ajuste la position verticale de l'échantillon pour maintenir constante une valeur donnée du décalage en fréquence de la pointe oscillante pendant les scans

En 2009, les fonctionnalités KPFM, AM- et FM-KPFM (soit à  $f_{\text{mod}}$ , soit sur les « sidebands », cf. chapitre 2, section ), ont été implémentées. Chacune d'elle contient donc :

1. une détection synchrone
2. un régulateur PI
3. pour le mode AM-KPFM, nous avons inclus une seconde PLL capable de suivre le décalage en fréquence de la première harmonique du cantilever et maintenir la modulation en bias à cette fréquence. Cette implémentation s'accompagne d'un déphaseur (cf. chapitre 2, section ).

Les équations différentielles couplées et non-linéaires décrivant les blocs analogiques 1 (Equ.7) et 2 sont résolues à partir d'un algorithme de Verlet modifié à la fréquence de 400 MHz, fréquence suffisamment élevée pour décrire les processus les plus rapides dans le dispositif. Les autres composants digitaux sont décrits par des équations résolues à des fréquences sous-échantillonnées par rapport à la fréquence la plus grande, mais conformes à celles de leurs homologues de la vraie électronique (blocs 3-4 : 20 MHz, blocs 5-6 : 10 kHz, cf. figs.50 et 51).

Le simulateur a été conçu pour calculer des images ou des courbes spectroscopiques type  $\Delta f$  en fonction de la distance ou du potentiel pointe-surface,  $V_b$ . Il a donc besoin en entrée d'un champ de force à quatre dimensions :  $x, y, z, V_b$ . Ce dernier peut être injecté, soit analytiquement (champs de force connus), soit sous la forme d'une table 4D (champs de force réalistes issus de calculs *ab initio* par exemple), et complété de champs *ad hoc* (van der Waals, électrostatique longue portée...).

### 4.3 QUELQUES RÉSULTATS

La première étape de validation du simulateur a consisté à comparer les performances dynamiques de chaque bloc fonctionnel simulé à celles des blocs homologues dans le dispositif expérimental. Les résultats ont montré que ces performances pouvaient être comparées avec un bon accord (cf. figures 52a- et b-), validant ainsi la modélisation.

Par ailleurs, le simulateur a permis d'invalider l'hypothèse de la dissipation apparente si trois conditions sont respectées au niveau instrumental [154] :

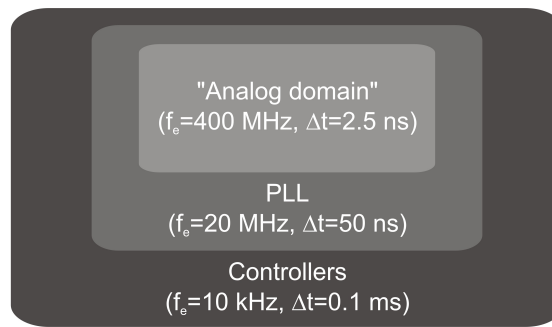


FIGURE 51: Hiérarchie des fréquences d'échantillonnage dans le simulateur nc-AFM/KPFM.

1. les gains de la PLL doivent être ajustés pour qu'elle verrouille l'oscillation plus rapidement que la constante de temps associée à n'importe quel autre bloc fonctionnel de la chaîne d'acquisition
2. la hiérarchie des constantes de temps des autres blocs fonctionnels doit être respectée.
3. les blocs fonctionnels doivent être dans leur régime d'amortissement critique.

Sous ces conditions, les conditions de résonance du cantilever sont correctement maintenues. L'influence de la dissipation apparente sur les mesures est alors exclue. Ce travail a permis de valider *a posteriori* toutes les mesures de dissipation faites dans le cadre des mesures expérimentales (travaux non reportés).

Plus récemment, le simulateur a permis d'approcher les problématiques d'interprétation de contraste du signal CPD à l'échelle atomique en KPFM. Il a notamment permis de valider une hypothèse de travail concernant l'influence de la polarisation d'origine ionique et électronique sur le contraste observé expérimentalement. Ce point sera davantage détaillé au chapitre 5.

#### 4.4 SYNTHÈSE

Le simulateur nc-AFM/KPFM est un instrument virtuel développé pour décrire au mieux l'électronique de notre instrument. Il permet de produire soit des images virtuelles, soit des courbes spectroscopiques sur la base de champs de force réalistes. Il constitue un outil de validation qui doit aider à interpréter les résultats expérimentaux. Il aura permis de répondre à au moins deux problématiques concernant les effets de dissipation apparente en nc-AFM et l'origine du contraste CPD à l'échelle atomique en KPFM.

Dans le cadre d'une coopération scientifique autour d'un projet ANR maintenant terminé, le code du simulateur a été partagé avec Xavier Bouju du groupe Nanosciences du CEMES à Toulouse. Xavier Bouju et Fabien Castanié, dont la thèse a été soutenue en 2012 [34], ont adapté le code en Fortran et l'ont couplé à des champs de force semi-empiriques ajustés sur des calculs *ab initio* et à un module de dynamique moléculaire. Les premiers calculs en mode tuning fork ( $A_0 = 10 \text{ pm}$ ,  $f_0 = 23165 \text{ Hz}$ ,  $k_0 = 1800 \text{ N/m}$ ,  $Q_0 = 50000$ ) ont montré un bon comportement du code qui a permis de calculer des images sur des surfaces graphitiques : une surface de graphite classique, un feuillet de graphène sur une surface de 6H-SiC(0001) et un nano-ruban de

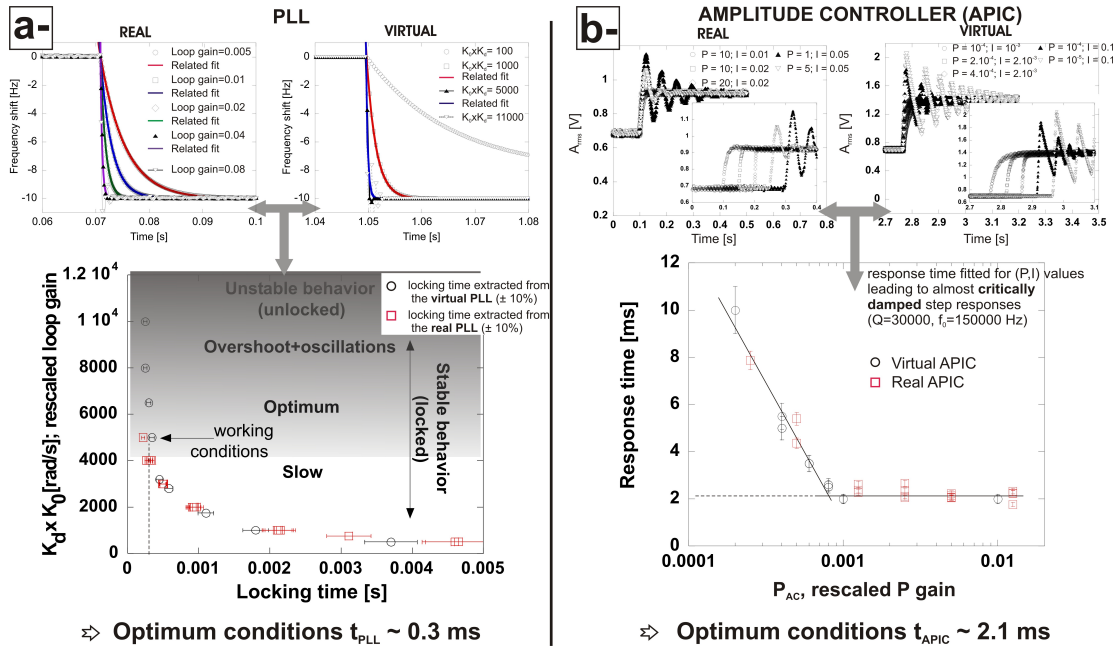


FIGURE 52: *a-* Comparisons des performances entre les PLL instrumentale et simulée. On a reporté en haut leurs réponses impulsionnelles à un échelon en  $\Delta f$  en fonction de leurs gains. En bas, on reporte la courbe maîtresse du temps de verrouillage des PLL déduite des mesures précédentes. En ajustant correctement les gains, les deux PLL présentent des caractéristiques dynamiques similaires. Le temps de verrouillage optimal des PLL (conditions expérimentales) est de 0,35 ms. *b-* Même type d’approche avec le régulateur d’amplitude. La constante de temps du régulateur est limitée à 2,1 ms à cause du détecteur d’amplitude (RMS-to-DC).

graphène sur la même surface de SiC [32] (cf. figs.53a- à d-). Un autre article, plus récent [33], aborde la question du contraste intramoléculaire observé sur des molécules isolées à basse température par le groupe d’IBM Zürich [73, 76, 144]. Les simulations montrent que le contraste intramoléculaire est reproduit en mode tuning fork à hauteur constante quand la pointe vient sonder le régime répulsif très courte-portée avec les molécules. Les répulsions inter-électroniques de Pauli sont à l’origine de ce contraste (cf. figs.53e- à h-).



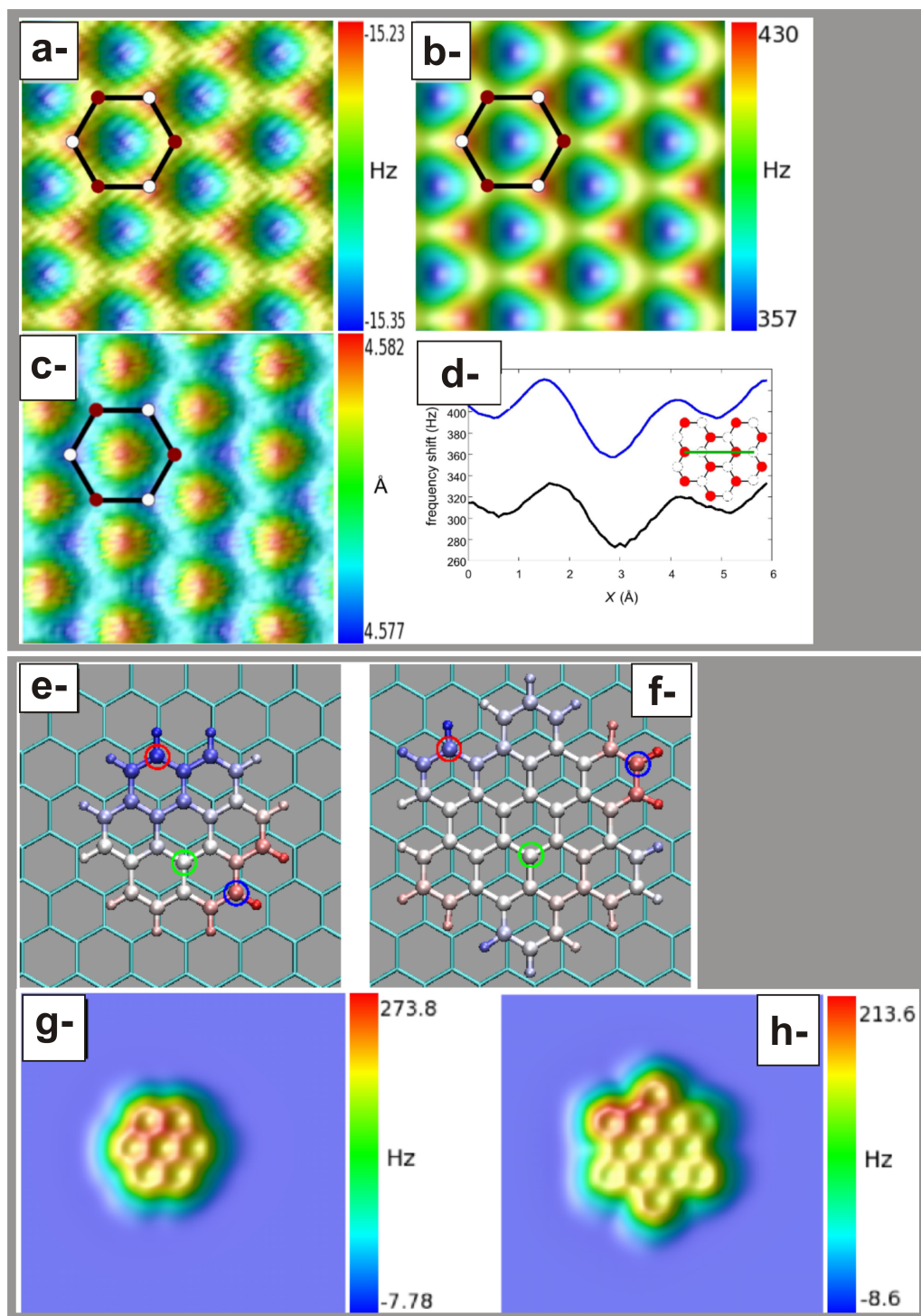


FIGURE 53: a-d- Images simulées d'une surface de graphite en mode tuning fork, d'après [32]. a-Image à hauteur constante du graphite ( $z = 4,3 \text{ \AA}$ ). b- Même chose qu'en a-, sauf  $z = 2,75 \text{ \AA}$ . c- Image du graphite à  $\Delta f = -13 \text{ Hz}$  constant. La taille des image est  $9 \times 9 \text{ \AA}^2$ . d- Coupe selon la ligne indiquée en inset dans l'image à hauteur constante ( $z = 2,75 \text{ \AA}$ ). e-h- D'après [33]. e- et f- Configuration d'adsorption d'une molécule de coronène (e-) et d'hexabenzocoronène (f-) sur graphite calculées à partir de potentiels empiriques. L'échelle de couleur traduit la hauteur des atomes par rapport à la surface située en  $z = 0$ . Du rouge au bleu :  $3,10$ - $3,19 \text{ \AA}$ . g- et h- Images à hauteur constante ( $z = 6,065 \text{ \AA}$ ) des mêmes molécules (g-coronène, h-hexabenzocoronène) sur graphite en mode tuning fork calculées avec le simulateur. La taille des images est de  $2,59 \times 2,59 \text{ \AA}^2$ . L'apex de la pointe utilisée pour tous les calculs est constituée d'un cluster de 87 atomes de carbone en configuration cristalline type diamant. Bien que la hauteur d'imagerie corresponde à un régime non-contact dominant (cf. zones de  $\Delta f$  négatif), la pointe vient sonder le régime répulsif très courte portée sur la molécule (cf. zones de  $\Delta f$  positif), à l'origine du contraste intra-moléculaire.

## NOUVEAUX PARADIGMES EN MICROSCOPIE DE SONDE DE KELVIN

---

Le dernier chapitre de cette partie concerne des développements théoriques récents regroupés autour de la thématique de microscopie de sonde de Kelvin. Ces travaux ont été initiés avec l'arrivée en 2008 dans l'équipe de Franck Bocquet. Ils ont conduit à quatre publications [22, 155, 156, 23].

### 5.1 CONTEXTE

A l'instar de ce qui a motivé le développement du simulateur nc-AFM, le contexte de ce travail est celui de comprendre l'origine du signal mesuré en KPFM et en particulier l'origine du CPD à l'échelle atomique, on parle dans ce cas de « Local CPD » (LCPD).

Cette problématique, évoquée en détail en référence [157], repose sur le constat suivant. Depuis quelques années, plusieurs groupes de recherche ont reporté des résultats expérimentaux saisissants montrant des images KPFM résolues à l'échelle atomique et ce, sur des surfaces de semi-conducteurs ou d'isolants [112, 113, 192, 114, 160, 159, 6, 119, 179, 47, 22, 209]. Des résultats récents reportés par le groupe d'IBM Zürich montrent également des variations de CPD à l'échelle intramoléculaire [144]. Ces travaux, dont la qualité expérimentale est exceptionnelle, montrent l'enjeu de la compréhension profonde des propriétés électroniques à l'échelle locale. L'origine du contraste à l'échelle atomique en KPFM doit être comprise et ne doit pas résulter d'artefacts instrumentaux liés à une instrumentation complexe, que ce soit en AM- ou en FM-KPFM.

A la question de l'influence de la technique sur la mesure du CPD s'ajoute une seconde controverse discutée elle aussi dans la section d'introduction de la référence [157]. A échantillon identique, les valeurs du CPD mesurées à « grande échelle » diffèrent de celles faites à l'échelle atomique. Or, beaucoup de travaux ont permis de montrer que pour le premier type de mesures, i.e. en fait sur des surfaces ou objets de taille effective de l'ordre, ou supérieure, à celle de la pointe, la mesure du CPD est quantitative dans ce sens que les données expérimentales sont compatibles avec d'autres données expérimentales pour lesquelles le CPD est déduit de manière différente (photo-spectroscopie UV notamment) ou avec des données théoriques [94, 35, 67, 65, 130, 211, 212, 119, 178].

D'où vient la différence avec les mesures à l'échelle atomique ? Peut-elle être effectivement imputée à la pointe, à la technique de mesure, ou l'origine du CPD à l'échelle locale repose-t-elle sur des processus plus fins que celui de la différence de travaux de sortie, concept 1-méso-macroscopique et 2-défini pour des surfaces métalliques ou semi-conductrices ?

Si l'on exclut tout effet d'instrumentation, la signature expérimentale du CPD à l'échelle atomique est la preuve que doivent se développer à cette échelle des forces d'origine électrostatique auxquelles est sensible la pointe. Or, l'occurrence de telles forces courte portée est de prime abord incompatible avec les forces électrostatiques « classiques », qui sont longue portée. Parmi les premiers auteurs à avoir reporté l'influence possible de forces électrostatiques courte portée mesurables en KPFM à

l'échelle atomique, T.Mélin et al. ont montré comment des interactions dipolaires entre des boîtes quantiques nanoscopiques se développaient à l'échelle locale [141].

Notre approche a consisté à développer plusieurs modèles de la force électrostatique courte portée qui peut se développer entre une pointe et la surface d'un cristal ionique massif ou non, placé sur une contre-électrode métallique. Leur dénominateur commun, outre une géométrie d'interface distincte, est de postuler que le LCPD mesuré résulte de forces électrostatiques courte portée qui découlent de la polarisation d'origine ionique et électronique mutuelle et auto-consistante des atomes de l'interface. Des déplacements induits de charges par des forces dipolaires électrostatiques étaient évoqués dans le travail de T.Mélin et al. [141]. Bien que leurs mesures aient été réalisées à pression atmosphérique sur des systèmes plus nanoscopiques que atomiques, leurs conclusions constituent presque le cadre de départ de nos travaux : « *Taking advantage of the much closer tip-substrate distances, it could enable one to identify and measure the strength of short-range electrostatic interactions associated, e.g., with molecular dipoles or atomic-scale charge displacements on surfaces.* ».

Nous avons ainsi considéré en détail les trois configurations suivantes (cf. fig.54) :

- une pointe métallique présentant une aspérité en position apicale en face d'un échantillon ionique massif capable de présenter une polarisation ionique locale (déformation du cristal à l'échelle atomique, cf. fig.54a-).
- une pointe entièrement métallique présentant un atome métallique polarisable en position apicale en face d'un film ionique mince sur lequel sont présents des atomes métalliques chargés et polarisables (cf. fig.54b-).
- une pointe « réaliste » présentant un cluster ionique chargé en position apicale capable de présenter une polarisabilité ionique et électronique et face d'un cristal ionique massif également complètement polarisable (cf. fig.54c-).

## 5.2 QUELQUES RÉSULTATS

Nous présentons ci-après les principaux résultats pour chacun des trois modèles évoqués ci-dessus. A chaque fois, les résultats sont discutés sur la base de l'expression de la force déduite, ou en injectant son expression dans le simulateur nc-AFM/KPFM. Les éléments décrits ci-après ont été restreints à l'essentiel. L'ensemble des détails et discussions sont à chercher dans les publications associées, systématiquement citées.

### 5.2.1 Pointe+aspérité face à un cristal ionique polarisable :

Ces travaux ont été publiés en 2008 en collaboration avec Thilo Glatzel, du groupe de Ernst Meyer à Bâle [22]. Le point de départ de ce travail est l'observation expérimentale en AM-KPFM d'un contraste à l'échelle atomique dans le signal de CPD sur un échantillon massif de KBr(001) (cf. fig.55). Pour modéliser ce résultat, la géométrie retenue est celle de la figure 54a-. La pointe métallique présente une aspérité sphérique en position apicale dont la taille est de dimensions atomiques (rayon de courbure  $\simeq 1 - 2 \text{ \AA}$ ). Au voisinage de la surface, la combinaison du potentiel  $V_b$  et du potentiel de Madelung du cristal développe, à la surface du métal de la pointe, une densité surfacique de charges  $\sigma = \sigma_m + \sigma_\mu$  que l'on décompose en deux contributions :

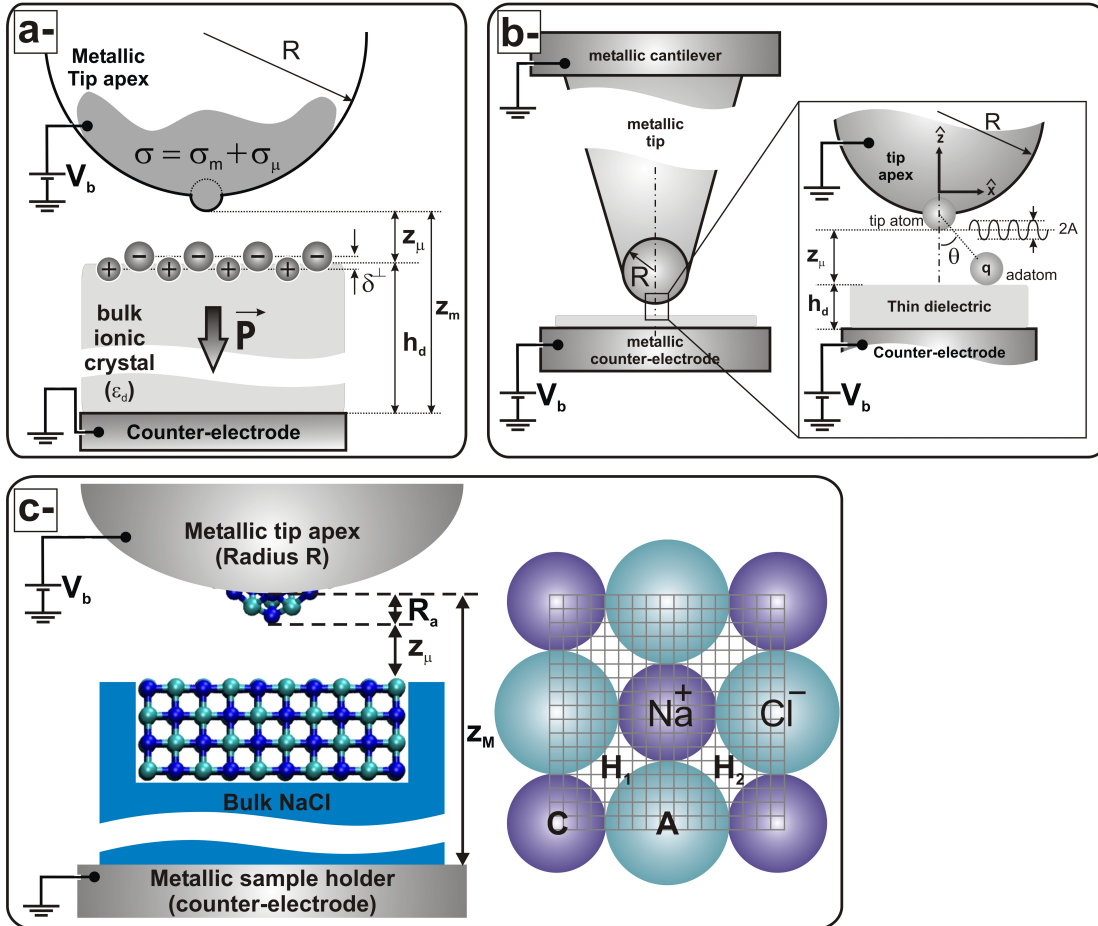


FIGURE 54: Schéma de la géométrie de l'interface pointe-surface pour les trois modèles décrits. a- Une pointe métallique continue non polarisable avec une aspérité de dimension atomique en position apicale en face d'un échantillon ionique massif polarisable. b- Une pointe métallique continue présentant un atome métallique polarisable en position apicale en face d'un film ionique mince sur un substrat métallique. Le film ionique n'est pas polarisable, mais les espèces atomiques chargées présentes à sa surface (même type d'atomes que celui présent en bout de pointe) le sont. c- Une pointe métallique continue présentant en position apicale un cluster ionique chargé et polarisable en face d'un échantillon massif polarisable. Le champ de force résultant est calculé ab initio. Pour cela, on ne considère qu'un slab réduit d'ions ( $10 \times 10 \times 4$ ) sur la surface. Le reste de l'interaction pointe-surface est décrite classiquement. L'échantillonnage de la force en  $x$  et  $y$  est représenté par la grille grise ( $17 \times 17$  pixels) sur une maille centrée de  $\text{NaCl}(001)$ , soit  $5,65 \times 5,65 \text{ \AA}^2$ .

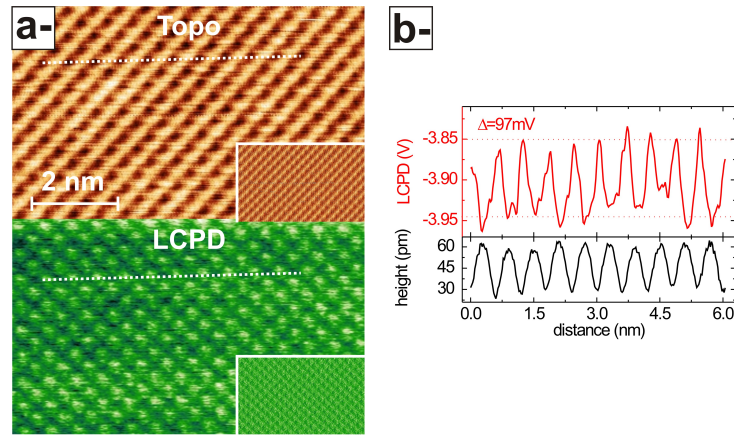


FIGURE 55: *a-Image topographique d'une surface de KBr(001) (haut) et CPD associé, mesuré en AM-KPFM (bas). Le CPD présente une corrugation atomique et acquiert de fait un caractère « local » (LCPD). b-Sections mesurées le long de la ligne en pointillés en a-. Le LCPD présente une corrugation d'environ 100 mV au milieu d'une valeur moyenne de -3,9 V, requise pour compenser les composantes électrostatiques longue portée entre la pointe et l'échantillon. D'après [22].*

- une densité surfacique de charges  $\sigma_m$  liée à la capacité pointe-diélectrique massif-contre électrode. Elle a un caractère macroscopique (indice « m ») et n'est pas influencée par la structure locale de la pointe
- une densité surfacique de charges  $\sigma_\mu$  liée au potentiel de Madelung influençant la pointe. Elle dépend de la structure locale de la pointe et a donc un caractère microscopique (indice «  $\mu$  »).

Dans ce cadre, la composante verticale de la force électrostatique qui se développe sur la pointe s'écrit :

$$F^{el}(z_\mu) = \int_{\text{tip}} \frac{(\sigma_m + \sigma_\mu)^2}{2\epsilon_0} \hat{n} \cdot \hat{u}_z dS = F_m(z_\mu) + F_{m\mu}(z_\mu) + F_\mu(z_\mu) \quad (33)$$

L'influence du potentiel de Madelung du cristal ionique sur la pointe est au cœur de ce modèle. Une expression analytique de ce potentiel existe [207] (cf. fig.56b- et équ.14 dans [22]). Cette expression décrit aussi la possibilité que les ions de surface soient polarisés, i.e. que ceux-ci se déplacent légèrement par rapport à leurs positions d'équilibre dans le cristal sous l'influence d'un champ externe. C'est le cadre de cette approche et ce que symbolise la modulation des positions des ions dans la figure 54a-. La polarisation ionique constitue donc le pivot central de notre approche. Enfin, nous excluons tout effet d'origine quantique et restons sur une description classique.

Pour simplifier davantage le problème, nous appliquons le principe de superposition. Nous décomposons le problème de la manière suivante (cf. fig.56a-) :

- $\sigma_m$  ne découle que de l'influence du potentiel externe  $V_b$  sur la pointe
- $\sigma_\mu$  ne découle que de l'influence du potentiel de Madelung du cristal sur la pointe.

Donc pour cette dernière, tout se passe comme si la pointe n'était pas biaisée ( $V_b = 0$  V). Enfin, pour  $\sigma_\mu$ , nous distinguons deux zones d'influence sur la pointe : l'aspérité, zone (1), et la zone du corps de pointe au voisinage immédiat de l'aspérité, zone (2).



Enfin, il est important de noter que l'approche est auto-consistante. En effet, dans la mesure où les effets de polarisation ionique des ions de la surface sont pris en compte, toute variation de paramètre (distance pointe-surface,  $V_b$ ...) doit rendre compte d'une modification des positions ioniques de manière consistante, modifiant ainsi le potentiel de Madelung, qui rétro-influence les positions ioniques en redistribuant les charges images dans la pointe...

Avec cet ensemble d'hypothèses, les calculs permettent de déduire une expression de  $F^{el}(z_\mu)$  dont il est intéressant de détailler les principales contributions :

- La contribution capacitive macroscopique  $F_m$  est négligeable devant toutes les autres contributions. En effet, les deux électrodes étant séparées par le diélectrique massif (plusieurs millimètres d'épaisseur), la force capacitive qui se développe entre elles est de l'ordre de  $10^{-10}$  pN seulement, donc non pertinente.
- Le terme de couplage capacitif  $F_{m\mu}$ , dont l'origine est l'influence du potentiel de Madelung d'origine microscopique sur la charge capacitive  $\sigma_m$  qui se développe dans la pointe biaisée à  $V_b$ , est lui non négligeable. Cette force présente deux contributions : l'une qui se développe sur la zone de l'aspérité (1), l'autre sur la zone « mésoscopique » qui l'entoure, (2), soient  $F_{m\mu}^{(1)}$  et  $F_{m\mu}^{(2)}$ . Les calculs montrent en fait que  $F_{m\mu}^{(2)}$  est négligeable devant  $F_{m\mu}^{(1)}$ , ce que l'on peut interpréter comme un « effet de pointe ».
- Enfin, le calcul de la composante microscopique, qui traduit l'influence du potentiel de Madelung sur les charges images des ions du substrat dans la pointe métallique, montre que la composante prédominante est celle qui se développe sur la zone (2), plus étendue spatialement que l'aspérité, soit  $F_\mu^{(2)}$ .

Au final, l'expression de la force électrostatique pointe-surface dépendant à la fois de la position sur la surface  $(x, y)$ , de la distance  $z_\mu$  et du potentiel  $V_b$  appliqué entre les électrodes, se met sous la forme :

$$F^{el}(z_\mu) = F_{m\mu}^{(1)} + F_\mu^{(2)} = BV_b\chi(x, y) \exp\left(-\frac{2\pi}{a'}z_\mu\right) + (AV_b^2 + C) \exp\left(\frac{-4\pi}{a'}z_\mu\right) \quad (34)$$

Les paramètres  $A, B$  et  $C$  sont des constantes numériques qui dépendent des paramètres du problème et en premier lieu du rayon de pointe et de celui de l'aspérité, **donc de sa géométrie**.  $a'$  est le paramètre de maille de la maille élémentaire du cristal ionique, soit  $a' = a/\sqrt{2}$ , si on note  $a$  le paramètre de maille de la maille centrée, qui est notre référence (cf. chp.3, section 3.2). Cette force est représentée sur la figure 56c-. Avec des paramètres standards, elle est de l'ordre de 10 pN.

Si  $F_{m\mu}^{(1)}$  et  $F_\mu^{(2)}$  ont toutes les deux un caractère courte portée (termes exponentiels), elles présentent d'autres caractéristiques différentes.  $F_{m\mu}^{(1)}$  porte l'information de la périodicité spatiale du potentiel de Madelung, donc du cristal ionique (terme  $\chi(x, y)$ ), alors que  $F_\mu^{(2)}$  n'est pas modulée spatialement. Elle agit donc comme un fond continu dans la force totale. En revanche, elle dépend quadratiquement du potentiel appliqué  $V_b$ , alors que  $F_{m\mu}^{(1)}$  n'en dépend que linéairement. C'est donc bien grâce à la composante  $F_\mu^{(2)}$  que le signal KPFM pourra être détecté. Or, celle-ci trouve son origine dans la polarisation ionique des ions du cristal.

Avec ce type d'interfaces, nous pensons donc que le contraste KPFM à l'échelle atomique (cf. fig.56d-) est lié à la capacité qu'ont les ions du substrat à se polariser sous la

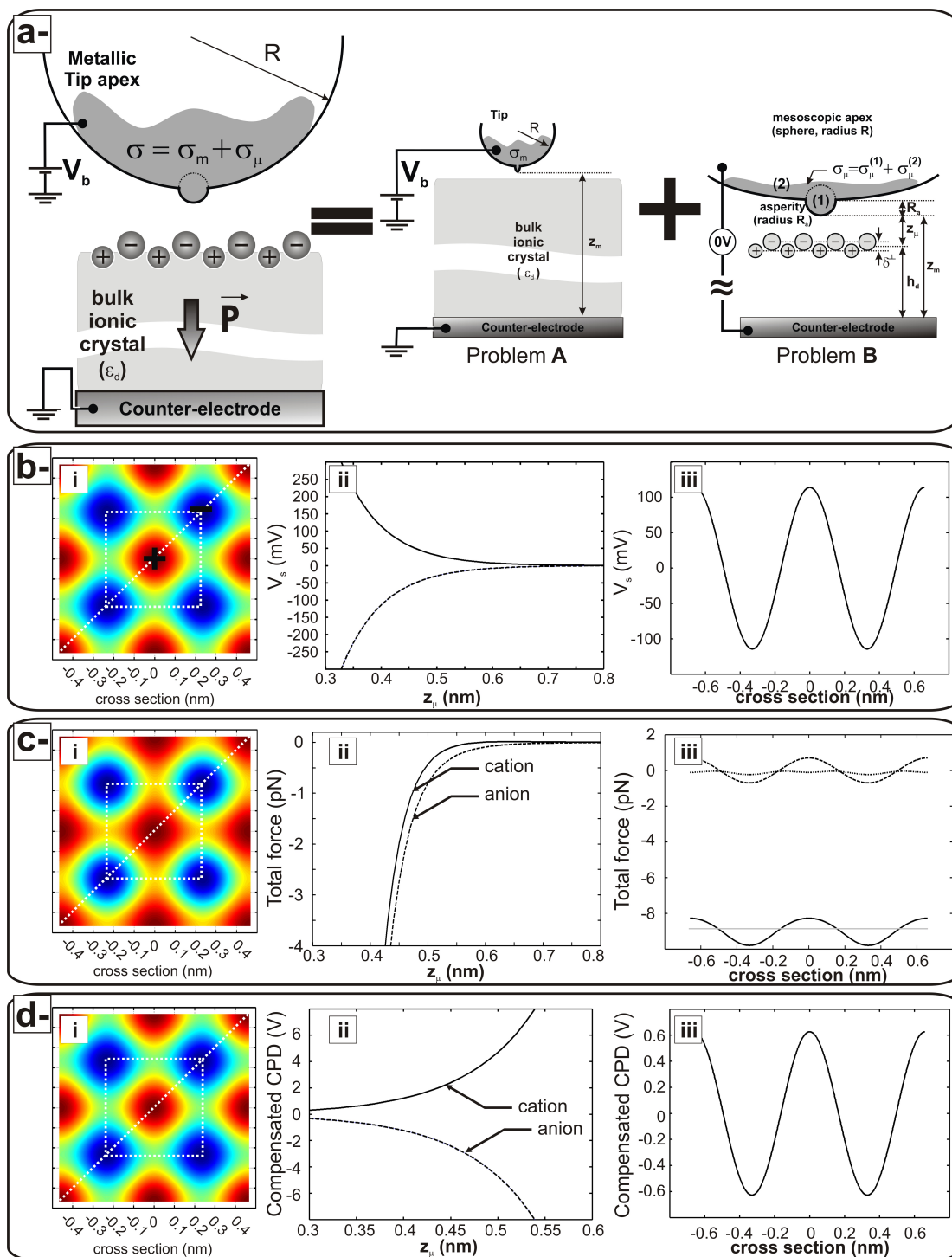


FIGURE 56: *a- Décomposition du problème électrostatique par superposition. b- Potentiel de Madelung calculé selon la formule de Watson et al. [207] à 4 Å au-dessus de la surface. Le potentiel a la périodicité du substrat (i et iii). Dans i, l'image est centrée sur un cation. ii) Évolution du potentiel en fonction de la distance à la surface (cation : trait continu, anion : pointillés). iii) Section le long de la droite en pointillés dans i). c- i) Force électrostatique courte portée issue du modèle calculée à 4 Å de la surface avec  $V_b = 1$  V et une amplitude de polarisation des ions de 11 pm. La force a la périodicité du cristal ionique (contraste vertical du bleu au rouge : -10...-8 pN. La taille de l'image est la même que celle présentée en b-. ii) Évolution de la force en fonction de la distance au-dessus d'un cation et d'un anion. Elle a un caractère courte portée. iii) Section le long de la droite en pointillés dans i) : force totale (trait continu), composante  $F_{m\mu}^{(1)}$  (tirets), composante  $F_{\mu}^{(1)}$  (pointillés) et  $F_{\mu}^{(2)}$  (continu gris). d- Potentiel à appliquer sur la pointe pour compenser le LCPD (=LCPD). Il est déduit de l'équation 37 et lié à l'évolution de la force électrostatique reportée en c- (image, i, évolution avec la distance, ii, et section, iii). Le contraste vertical varie entre -0,6 (zones bleues) et +0,6 V (zones rouges). Le CPD a la périodicité du cristal.*

pointe à cause de l'influence combinée du potentiel  $V_b$  et du potentiel de Madelung<sup>1</sup>.

Un autre point important de l'analyse concerne l'influence du terme linéaire en  $V_b$  lié à  $F_{m\mu}^{(1)}$  sur le signal KPFM. Si on suppose que la force électrostatique n'est maintenant plus que proportionnelle à  $V_b^2$ , donc qu'elle peut se mettre sous la forme générale :  $F^{el} = AV_b^2 + BV_b + C$ , alors en remplaçant  $V_b$  par son expression 26, la composante de force modulée à  $f_K$  devient<sup>2</sup> [155] :

$$F_{f_K}^{el} = [B + 2A(V_{dc} + V_{CPD})]V_{ac} \cos(2\pi f_K t) \quad (35)$$

Donc la partie dc du potentiel qui minimise cette composante est :

$$V_{dc}^{(c)} = -V_{CPD} - \frac{B}{2A} \neq -V_{CPD} \quad (36)$$

Or, dans l'expression 34, B et A sont des paramètres qui dépendent de la géométrie de la pointe. On voit donc toute la problématique qui se dessine dans le contexte général du problème. A l'échelle locale, des forces électrostatiques courte portée se développent sous l'effet de la polarisation dynamique des ions à l'interface (composante  $F_{\mu}^{(2)}$ ). Elles peuvent être mesurées en KPFM (composante  $F_{\mu}^{(2)}$ ) et expliquer l'occurrence d'un contraste dans le signal de CPD à l'échelle atomique (périodicité spatiale liée à la composante  $F_{m\mu}^{(1)}$ ). Néanmoins, cette mesure ne reflète pas le seul CPD. Ses variations traduisent aussi des propriétés de pointe. La comparaison quantitative entre ces valeurs et les valeurs macroscopiques est donc illusoire.

Enfin, l'analyse soulève un dernier point qui trouve aujourd'hui des échos expérimentaux. L'intrication entre le LCPD et la force électrostatique courte portée suppose que celui-ci présente une dépendance en fonction de la distance  $z_{\mu}$  entre la pointe et la surface. Au sens macroscopique, le CPD est une constante qui dépend de la nature des électrodes, mais est indépendante de la distance entre elles. Cette caractéristique signe encore la différence fondamentale entre les origines du CPD et du LCPD. Appliqué au cas de l'AM-KPFM, l'expression 34 de la force électrostatique courte portée conduit à celle du potentiel à appliquer sur la pointe pour compenser le CPD local<sup>3</sup>. On trouve [22, 155] :

$$V_{dc}^{(c)}(z_{\mu}) = -V_{CPD} - \frac{B}{2A} \frac{a_0}{b_0} e^{+2\pi z_{\mu}/a'}, \quad (37)$$

équation dans laquelle  $a_0$  et  $b_0$  sont les coefficients d'ordre 0 du développement en série de Fourier des deux termes distance-dépendants dans l'expression de la force électrostatique<sup>4</sup>. Le potentiel de compensation croît exponentiellement avec la distance. Ce résultat, n'est pas surprenant. Il traduit le fait que pour mesurer un LCPD loin de la surface, ce qui est intrinsèquement incompatible, il faudrait appliquer un potentiel pointe-surface exponentiellement croissant. En pratique, sur la base des hypothèses

<sup>1</sup> dans le cadre du processus auto-consistant précédemment évoqué.

<sup>2</sup> Dans cette écriture, on suppose que c'est la pointe qui est biaisée et la contre-électrode à la masse.

<sup>3</sup> *i.e.*, comme on l'a discuté au chp.2, l'opposé du CPD.

<sup>4</sup> qui peuvent se mettre sous la forme :  $\exp[-2\pi\Lambda_0[1 - \cos(2\pi f_0 t)]]/a'$  et  $\exp[-4\pi\Lambda_0[1 - \cos(2\pi f_0 t)]]/a'$  (cf. [155]).

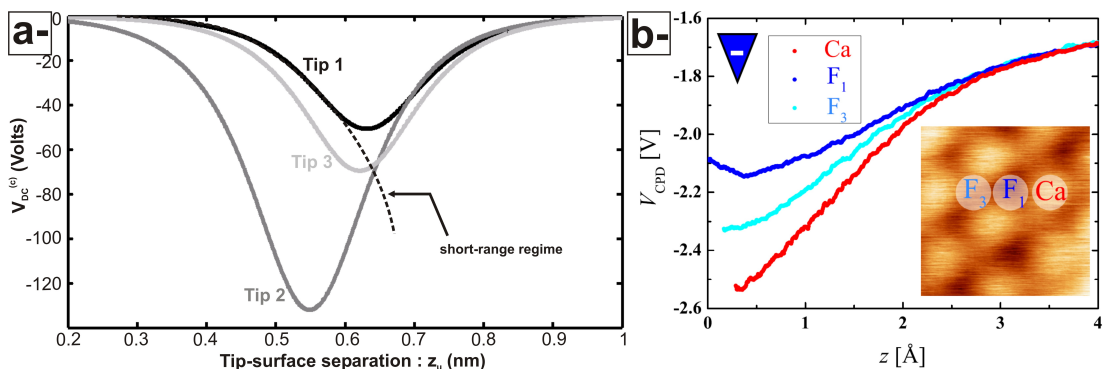


FIGURE 57: a-Évolution du potentiel de compensation théorique (cf. équ.38 en fonction de la distance. D'après [155]. La divergence prédite en considérant une force électrostatique courte portée seule est levée en considérant l'influence des contributions électrostatiques longue portée. La jonction entre les deux régimes fait apparaître un maximum dans la courbe. Les diverses courbes ont été obtenues pour plusieurs tailles de pointes. b-LCPD expérimental mesuré en fonction de la distance sur un échantillon de CaF<sub>2</sub>/Si(111), d'après [209]. La courbe mesurée en particulier sur l'atome F<sub>1</sub> (bleu foncé) reproduit qualitativement ce que notre modèle prédit.

du modèle, aucun LCPD ne pourra être mesuré alors que la pointe est loin de la surface puisqu'aucune modulation effective des positions ioniques ne pourra être induite, *i.e.* dès que  $z_{\mu} > 6 - 7 \text{ \AA}$ .

Nous discutons davantage ce résultat dans la référence [155] et montrons notamment qu'en considérant une force électrostatique complète, *i.e.* incluant en plus du terme courte portée un terme capacitif longue portée, alors le potentiel de compensation s'écrit :

$$V_{dc}^{(c)}(z_{\mu}) = -V_{CPD} - \frac{Ba_0 e^{-2\pi z_{\mu}/a'}}{2Ab_0 e^{-4\pi z_{\mu}/a'} + 4\pi K A_0 / z_M^3} \quad (38)$$

Dans cette nouvelle expression, K est un préfacteur numérique dans l'expression de la force capacitive et  $z_M$  est la distance macroscopique entre la pointe et la contre-électrode ( $\simeq 5 \text{ mm}$ ). Si  $K = 0$ , on retrouve l'équation 37, sinon, les composantes électrostatiques longue portée permettent de s'affranchir de la divergence. Elles assurent la continuité de la mesure du CPD entre le régime longue portée et courte portée.

On a reporté l'évolution du potentiel de compensation théorique en fonction de la distance sur la figure 57a-. On voit comment les composantes électrostatiques longue portée contre-balaçent la divergence induite par celles, courte portée, au voisinage de la surface en faisant apparaître un extremum dans la courbe. Depuis ces travaux théoriques, l'évolution monotone du LCPD en fonction de la distance a été observé expérimentalement et reporté à plusieurs reprises [28, 209]. Mais son évolution non monotone (extremum dans la courbe) n'a été confirmée de façon non ambiguë qu'à deux reprises : 1-en 2009 avec les calculs du simulateur nc-AFM/KPFM à partir d'un champ de force *ab initio* (cf. fig.59b-), ce que nous détaillons dans ce chapitre ci-après, et 2-en 2012, expérimentalement, sur un film mince de CaF<sub>2</sub> sur Si(111) [209] (cf. fig.57b-).

### 5.2.2 Pointe+atome polarisable face à un film ionique mince incluant des charges polarisables :

Ces travaux ont été publiés en 2011 [23]. Leur point de départ est l'article de L.Gross et al. du groupe d'IBM à Zürich [72]. Les auteurs montrent qu'au-dessus d'atomes individuels chargés (négativement), se développe entre la pointe et l'atome une force attractive plus importante qu'au-dessus des mêmes espèces, mais neutres. Cette force décroît rapidement à la fois latéralement, ce qui permet la résolution spatiale des atomes chargés, et verticalement, donc avec un caractère courte portée marqué (cf. fig.58).

Nous avons donc développé un modèle dont la géométrie reproduit au plus près celle de Gross et al. (cf. fig.54b-). Comme dans les travaux expérimentaux, la pointe métallique porte en position apicale un atome métallique polarisable. Elle est placée en face d'un film mince d'un cristal ionique (typiquement deux monocouches) déposé sur un échantillon métallique qui fait office de contre-électrode. Ici, c'est cette dernière qui est biaisée et la pointe à la masse. A la surface du diélectrique mince sont présents des atomes métalliques de même nature que celui de la pointe et susceptibles d'être chargés électriquement ( $+|e|$ , 0 ou  $-|e|$ ).

Toutes les données expérimentales (images, courbes spectroscopiques) ont été obtenues pour une distance minimale pointe-surface « grande », typiquement supérieure à 4 Å. A notre sens, ceci exclu d'une part tout effet quantique majeur par recouvrement des orbitales atomiques de la pointe et de celles de la surface et d'autre part toute influence significative liée au potentiel de Madelung du film mince sur la force résultante puisque ce dernier décroît exponentiellement rapidement avec la distance à la surface. Le modèle est donc à nouveau classique, mais l'origine de la force électrostatique est bien différente de celle du précédent modèle.

Compte tenu des éléments obtenus avec le précédent modèle, nous avons cherché des effets de polarisation mutuelle entre les atomes de l'interface (i.e. celui de la pointe, neutre, et celui sur la surface, chargé ou non). Dans ce cadre, la force d'interaction peut s'écrire :

$$F^{el}(z_\mu) = -\frac{\partial}{\partial z_\mu} \left[ -\vec{p}_{tip}(z_\mu) \cdot \vec{E}_{tip}^{ext}(z_\mu) - \vec{p}_{ad}(z_\mu) \cdot \vec{E}_{ad}^{ext}(z_\mu) \right] \quad (39)$$

Dans cette expression,  $\vec{p}_{tip}$  et  $\vec{p}_{ad}$  sont respectivement les moments dipolaires acquis par l'atome de pointe et l'adatome de surface sous la double influence du champ externe induit par  $V_b$  et du champ de polarisation mutuel des dipôles entre eux. Ainsi, le moment dipolaire  $\vec{p}_{tip, ad}$  s'écrit :

$$\vec{p}_{tip, ad} = \epsilon_0 \alpha \left[ \vec{E}_{tip, ad}^{ext} + \vec{E}_{tip, ad}^{dip} \right], \quad (40)$$

expression dans laquelle  $\alpha$  représente la polarisabilité électronique des atomes (supposés identiques) susceptibles de se polariser. Les champs  $\vec{E}_{tip}^{ext}$  et  $\vec{E}_{ad}^{ext}$  sont respectivement les champs externes influençant l'atome de pointe et l'adatome de surface.  $\vec{E}_{ad}^{ext}$  est construit comme la somme du champ classique de la capacité vide (i.e. sans charge ni dipôle à l'intérieur) et du champ produit par l'ensemble des charges images de l'adatome chargé dans les électrodes.  $\vec{E}_{tip}^{ext}$  est lui construit identiquement, mais inclut une contribution Coulombienne supplémentaire liée à l'adatome chargé<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> terme non compris dans  $\vec{E}_{ad}^{ext}$  parce qu'une charge ne s'influence pas elle-même.



Les champs  $\vec{E}_{\text{tip}}^{\text{dip}}$  et  $\vec{E}_{\text{ad}}^{\text{dip}}$  sont respectivement les champs de polarisation dipolaires influençant l'atome de pointe et l'adatome de surface.  $\vec{E}_{\text{tip}}^{\text{dip}}$  ( $\vec{E}_{\text{ad}}^{\text{dip}}$ ) est le champ dipolaire influençant l'atome de pointe (l'adatome) induit par l'adatome (l'atome de pointe) polarisé, l'ensemble de ses dipôles images dans les électrodes métalliques, mais également par l'ensemble des dipôles images de l'atome de pointe (l'adatome) polarisé.

Les résultats sont présentés sur les figures 58b- et c-. Avec un ordre de grandeur de 25 pN, compatible avec les données expérimentales de Gross et al., la force calculée sur un adatome chargé  $-|e|$  est bien plus importante que celle calculée sur un adatome neutre (cf. fig.58b-, à gauche). Elle présente une extension latérale de l'ordre de 5 Å qui est aussi en accord avec les données expérimentales. Sa dépendance en distance en  $\simeq z^{-6}$  est moins rapide que sur des espèces neutres, mais elle reproduit raisonnablement les données expérimentales (cf. fig.58b-, à droite). Les courbes spectroscopiques de potentiel confirment qu'il est possible de discriminer une charge individuelle avec un  $\Delta V$  mesuré entre les espèces chargée et non chargée de l'ordre de 80 meV, encore en accord avec les données expérimentales (cf. fig.58c-, à gauche).

Ces éléments expliquent pourquoi les forces dipolaires autorisent la discrimination d'espèces chargées au voisinage d'espèces non chargées. Sans elles, aucune résolution n'est possible (cf. fig.58c-, à droite).

### 5.2.3 Pointe+cluster ionique chargé et polarisable face à un cristal ionique polarisable :

Ces travaux ont été publiés en 2009 [155]. Le système étudié est schématisé sur la figure 54c-. Notre premier modèle, s'il a été riche d'informations sur l'origine du signal CPD en KPFM sur un cristal ionique, présentait une limitation intrinsèque liée au caractère analytique de la méthode : celui du caractère réaliste de la pointe. Les acteurs du nc-AFM savent que l'origine du contraste à l'échelle atomique sur des cristaux ioniques est liée à l'occurrence d'un cluster ionique stable en bout de pointe.

Pour palier cette limitation, nous avons développé une collaboration avec Adam Foster<sup>6</sup>, professeur à l'Université d'Aalto en Finlande, et spécialiste des calculs pointe-surface *ab initio* pour des systèmes adaptés au nc-AFM (cristaux ioniques, oxydes...). Adam a ainsi pu calculer le champ de force entre une pointe métallique sphérique incluant un cluster ionique de NaCl (4x4x4 ions) en position apicale et un slab de NaCl(001) (10x10x4 ions) en fonction : 1-de la position (x, y) de la pointe au-dessus du slab, 2-de la distance  $z_{\mu}$  de la pointe à la surface du slab et 3-du potentiel pointe-surface  $V_b$ . Dans ce problème, c'est la pointe qui est biaisée. Les composantes de force longue portée (van der Waals et électrostatiques) sont rajoutées à partir d'expressions analytiques pour obtenir la force totale la plus réaliste possible [157].

Ce champ de force à quatre dimensions a ensuite été injecté dans le simulateur nc-AFM/KPFM pour le calcul d'images (topographie, dissipation et CPD) et de courbes spectroscopiques  $\Delta f(V_{\text{dc}})$  à hauteur constante (cf. fig.59) et  $\Delta f(z_{\mu})$  à  $V_{\text{dc}}$  constant (non reportées). Cette approche permet donc d'une part d'observer les déplacements ioniques à l'interface en fonction de la distance et du bias (données *ab initio*) et d'autre part de quantifier ces effets en termes instrumentaux ( $\Delta f$ , signal CPD).

Les résultats montrent que l'effet de polarisation postulé est bien effectif. La force électrostatique courte portée induit des déplacements ioniques de quelques pico-

6 adam.foster@aalto.fi ; <http://physics.aalto.fi/groups/comp/sin/>

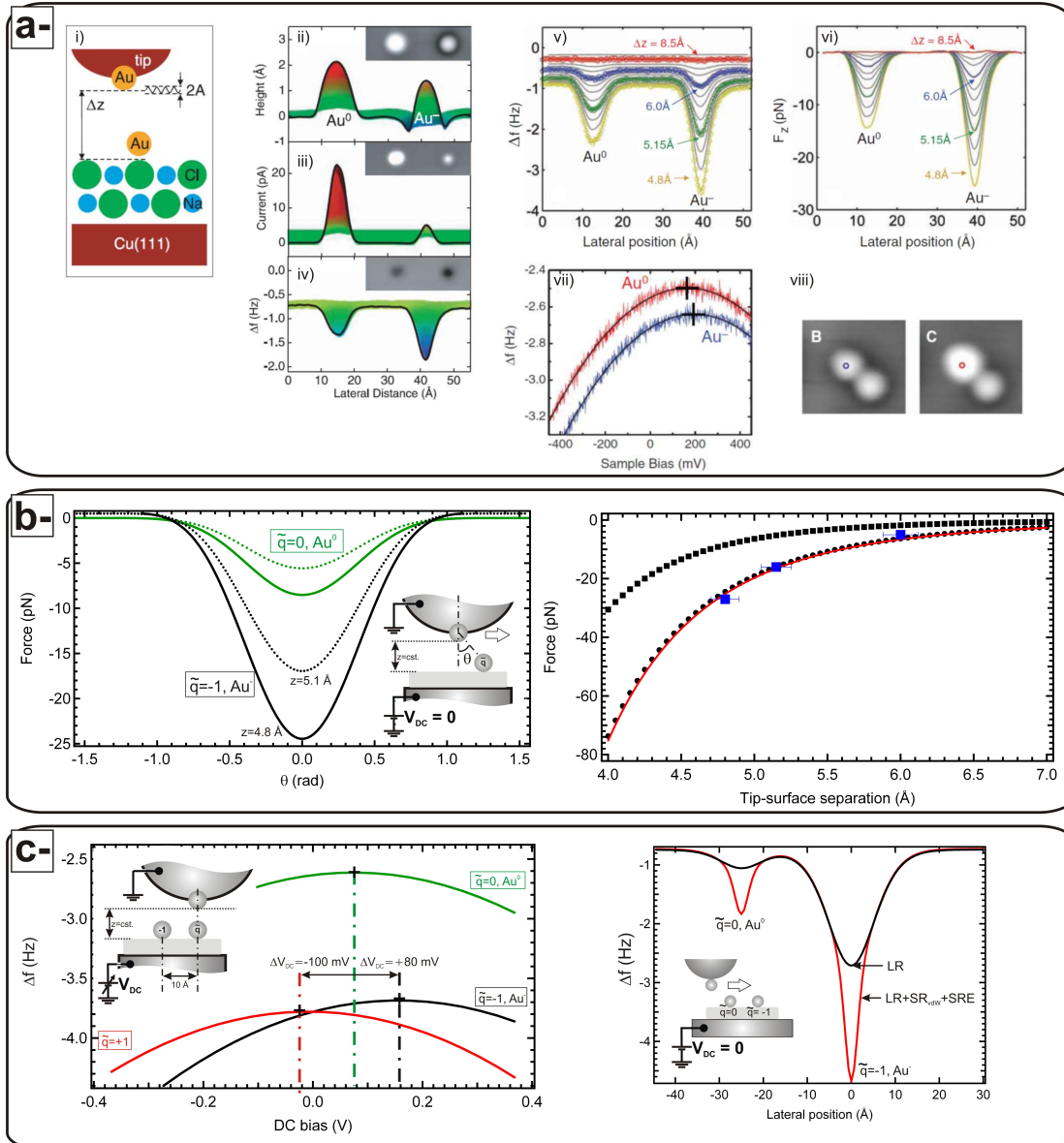


FIGURE 58: *a- Principaux résultats du travail de L.Gross et al. [72]. i) Schéma de principe de l'interface pointe-surface. ii, iii) et iv) Section de hauteur, courant tunnel et  $\Delta f$  au-dessus d'un atome d'or neutre (gauche) et chargé (droite). v) Évolution de la section en  $\Delta f$  au-dessus du système  $Au^0+Au^-$  en fonction de la distance pointe-surface. vi) Évolution de la force associée. vii) Courbes spectroscopiques du  $\Delta f$  en fonction du bias pointe-surface mesuré au-dessus d'un atome neutre (rouge) et au-dessus d'un atome chargé (bleu). viii) Image associée aux mesures spectroscopiques présentées en vii). On note, à côté de l'atome au-dessus duquel la mesure est faite, la présence d'un autre atome d'or chargé. b- Gauche : évolution de la force totale déduite du modèle au-dessus d'un atome neutre (vert) et au-dessus d'un atome chargé (noir). La contribution électrostatique courte portée augmente significativement la force totale alors que l'extension latérale de l'objet n'est pas affectée. Droite : Évolution de la force déduite du modèle en fonction de la distance au-dessus d'un atome neutre (carrés) et au-dessus d'un atome chargé (ronds). On a ajusté la courbe avec une fonction en  $z^{-6}$ . Les carrés bleus sont les mesures expérimentales de L.Gross et al. déduites de l'article. c- Gauche : courbes spectroscopiques déduites du modèle au-dessus d'un atome neutre (vert) et au-dessus d'espèces chargées (+1, rouge ou -1, noir). On note un bon accord qualitatif avec les résultats de Gross et al. Droite : Section en  $\Delta f$  calculée en considérant dans l'interface un atome neutre et un chargé. La composante courte portée électrostatique accroît la résolution spatiale.*

mètres sous l'influence du potentiel appliqué (cf. fig.59a-). Ces déplacements modifient également la partie courte portée de la force d'interaction non  $V_b$ -dépendante avec pour conséquence de coupler ces deux composantes courte portée. Les courbes spectroscopiques de  $\Delta f(V_{dc})$  montrent qu'il est possible de discriminer les espèces anioniques et cationiques avec, à  $z_\mu = 4,5 \text{ \AA}$ , un écart de 0,87 V entre les deux (cf. fig.59b-, à gauche). C'est cette valeur que l'on retrouve dans les images CPD simulées qui discriminent donc bien les espèces ioniques sur la surface pourvu que l'image soit faite à hauteur constante, i.e. avec le régulateur de distance coupé (cf. fig.59c-iii). Cette valeur « simulée » est du même ordre de grandeur que celle des données expérimentales [22] (cf. fig.55b-). Si la régulation de distance est maintenue, les composantes chimiques et électrostatiques courte portée étant couplées, le régulateur altère la mesure du CPD (cf. figs.59c-i et ii).

Les mesures spectroscopiques  $\Delta f(V_{dc})$  successives réalisées pour plusieurs valeurs de  $z_\mu$  au-dessus de la surface permettent de déduire l'évolution du LCPD en fonction de la distance (cf. figs.59b-, à droite). On retrouve la variation non monotone prédite théoriquement (cf. section 5.2.1). On voit aussi comment le faisceau de courbes « s'ouvre » dans le régime courte portée pour donner naissance au LCPD.

### 5.3 SYNTHÈSE

Ce dernier travail sur le couplage entre le champ de force *ab initio* et le simulateur nc-AFM/KPFM a permis de confirmer l'hypothèse centrale des modèles analytiques précédents : à savoir le rôle fondamental que jouent les polarisations d'origines ionique et électronique des atomes dans l'occurrence de forces électrostatiques courte portée qui se développent entre la pointe et la surface. Celles-ci sont mesurables expérimentalement et conduisent à des variations du signal CPD mesuré en KPFM (AM-KPFM ou FM-KPFM) à l'échelle atomique.

Nos travaux ont permis de montrer que ces mesures de CPD à l'échelle atomique ne sont pas comparables aux données macroscopiques de travail de sortie de la surface car elles sont :

1. liées à des forces non capacitives, qui ne sont donc pas nécessairement quadratiques en bias, ce qui « fausse » la mesure du « vrai » CPD,
2. fortement influencées par la géométrie de la pointe à l'échelle atomique (coefficients B et A dans l'équation 36)
3. la conséquence d'effets de couplage entre des effets électrostatiques purs et des contributions courte portée d'origine « chimiques ».

Un autre aspect de ces travaux pointe l'évolution du LCPD en fonction de la distance pointe-surface. Une évolution non-monotone du LCPD avec la distance a été prédite qui provient de la compétition entre les composantes de forces électrostatique longue et courte portées qui jouent sur la façon dont le LCPD est mesuré en KPFM. Ces éléments ont été validés au niveau expérimental depuis par d'autres groupes.

Donc finalement, nos travaux montrent comment les diverses échelles interfèrent en KPFM pour la mesure du CPD et du LCPD. Des forces électrostatiques capacitives longue portée sont générées entre l'ensemble pointe-cantilever et la contre-électrode qui se couplent aux forces courte portée dont l'origine essentielle est la polarisabilité

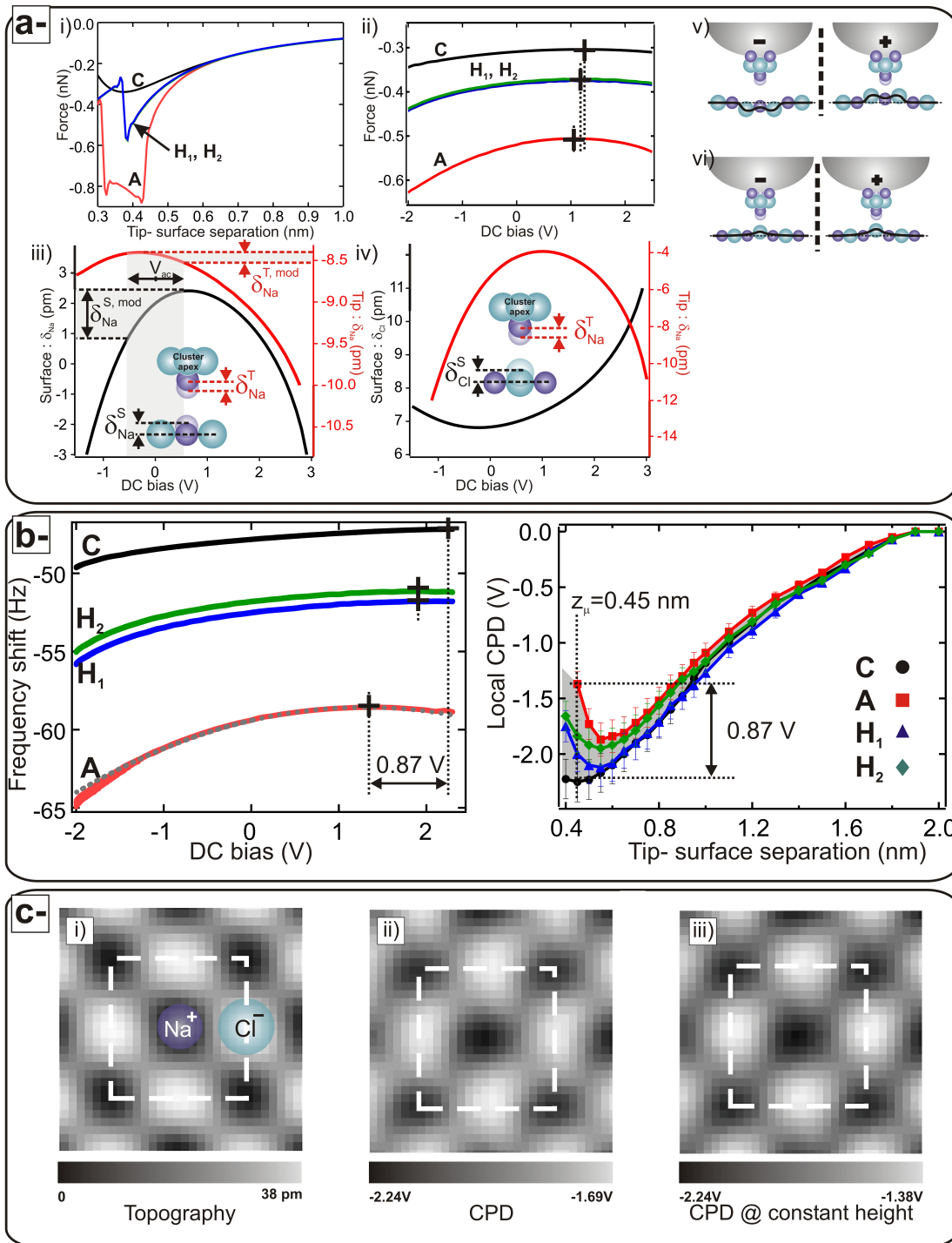


FIGURE 59: *a-* Données du champ de force ab initio. i) Force en fonction de la distance au-dessus de chacun des sites (A=Anion, C=Cation, H<sub>1,2</sub>=points de selle) montrés en figure 54c-. ii) Évolution de la force au-dessus de chacun de ces sites en fonction du bias. Les courbes sont déduites pour une hauteur de la pointe de 4,5 Å. iii) Déplacements des ions interfaciaux (ion Na<sup>+</sup> en position apicale sur la pointe en face d'un cation de la surface) en fonction du bias appliqué. iv) Mêmes types de courbes, mais pour le Na<sup>+</sup> de la pointe placé au-dessus d'un anion. v) et vi) Schémas illustratifs. *b-* Gauche : Courbes spectroscopiques  $\Delta f$  vs. bias calculées avec le simulateur nc-AFM/KPFM à partir du champ de force ab initio au-dessus des quatre sites particuliers de la surface. Droite : CPD déduit des précédentes courbes (position des extrema) en fonction de la distance. *c-* Images calculées avec le simulateur à partir du champ de force ab initio. i) et ii) Images topographique (contraste vertical  $\approx 40$  pm, typique des valeurs expérimentales) et CPD (contraste vertical  $\approx 0,55$  V) calculées à 4,5 Å au-dessus de la surface. Les données spectroscopiques prédisent un contraste CPD de 0,87 V. En faisant une image à hauteur constante, l'image CPD donne 0,87 V (iii). Dans le régime courte portée, le régulateur de distance influence les mesures de CPD.

atomique. Elles sont intriquées car elles dépendent à la fois du potentiel pointe-contre-électrode, de la distance pointe-surface et sont moyennées sur l'amplitude d'oscillation du cantilever. Un traitement complet du problème requiert donc une approche à la fois macroscopique, pour le correct traitement des composantes électrostatiques capacitives et microscopique, pour celui des composantes électrostatiques courte portée. C'est ce que nous avons essayé de faire, mais avec des hypothèses de travail parfois limitantes.

Dans la référence [175], A. Sadeghi et al. ont réalisé un tel travail pour une pointe en Silicium en face d'un échantillon de NaCl massif. L'approche macroscopique est traitée par une méthode d'approximation de l'équation de Poisson dans une géométrie d'interface pointe-diélectrique-contre-électrode réaliste. Celle microscopique est traitée entre un cluster de silicium qui figure l'apex de la pointe et la surface de NaCl traitées atomistiquement en DFT avec une option spécifique pour la gestion des problèmes électrostatiques avec conditions aux limites. Dans la mesure où la continuité macro-micro y est traitée *in extenso*, ce travail affine nos propres résultats.

Leurs conclusions principales sont néanmoins semblables aux nôtres. Les auteurs pointent :

- l'influence de la polarisabilité des atomes d'interface pour l'occurrence du LCPD
- l'influence d'un terme linéaire en bias dans la force électrostatique courte portée
- l'influence de la géométrie de la pointe sur la valeur du LCPD
- l'évolution du LCPD en fonction de la distance

D'autres aspects, comme l'influence de la technique de mesure (FM- ou AM-KPFM) sur le LCPD mesuré, ou l'évolution du LCPD mesuré en fonction de l'amplitude d'oscillation du cantilever, sont discutés que nous ne détaillerons pas.



## Troisième partie

### PROJET DE RECHERCHE

*"Se passionner pour l'infiniment petit  
précautionne d'une existence infiniment moyenne."<sup>7</sup>*

La deuxième partie de ce manuscrit a permis de détailler mes thématiques de recherche. Parmi elles, l'étude de la croissance de couches organiques sur des substrats isolants massifs est celle que nous allons poursuivre. A ce jour, celle-ci concerne essentiellement les propriétés structurales des couches formées, mais elle sera étendue à leurs propriétés électroniques et optiques, en relation avec l'interaction au substrat. Concernant les propriétés électroniques, l'exploitation de la technique KPFM apportera un cadre expérimental à celui, théorique, que nous avons déjà développé.

Avec ces buts en tête et compte tenu du développement actuel de notre dispositif expérimental, trois points nous apparaissent clés, qu'il va falloir développer en parallèle. Ce projet de recherche à moyens termes s'articule autour d'eux :

1. Des développements instrumentaux dans l'optique de continuer à optimiser la précision des mesures en AFM non-contact à température ambiante
2. Des développements expérimentaux sur l'étude de la croissance de couches organiques sur substrats isolants (nc-AFM & KPFM). Ceux-ci croiseront les données théoriques (modèles et calculs), dans l'esprit dans lequel nous avons travaillé jusque-là.
3. Une partie prospective sur l'exploitation possible des films organiques obtenus sur isolants pour des applications dans le photovoltaïque organique.

---

<sup>7</sup> Sylvain Tesson, "Dans les forêts de Sibérie"



## 6.1 VERS LES PETITES AMPLITUDES VIA LA TECHNIQUE BIMODALE

Dans sa configuration actuelle, notre VT-AFM autorise un fonctionnement stable en nc-AFM jusqu'à des amplitudes d'oscillation de l'ordre de 1 nm crête à crête. Cette valeur seuil ne constitue pas la limite de détection de l'instrument, qui elle peut être estimée pour l'instant à  $\simeq 200$  pm.

Ce seuil reste néanmoins trop élevé pour ne rendre la pointe sensible qu'au régime d'interaction courte portée avec la surface. C'est pourtant ce qui est requis si l'on souhaite augmenter la sensibilité en force de l'instrument, donc sa résolution verticale et latérale. En outre, l'utilisation d'une très petite amplitude d'oscillation permet de remonter plus simplement à la force d'interaction pointe-surface que dans le cas d'une amplitude supérieure à la portée des interactions.

Mais réduire l'amplitude pose le problème de la stabilité de l'oscillation au voisinage de la surface. Pour une amplitude trop petite et une raideur du cantilever trop faible, la pointe peut « sauter au contact » si  $|F_{\text{int}}| > k_0 A_0$ , ce qui se traduit en terme statique par l'équation usuelle :  $|\partial F_{\text{int}}/\partial z| > k_0$ . En d'autres termes, travailler à grande amplitude peut se faire avec une sonde de raideur faible ou modérée, alors que travailler à petite amplitude requiert une sonde de raideur importante. Mais dans ce cas, la sensibilité en force est limitée (cf. également équation 1, chapitre 2).

C'est le concept exploité avec le « tuning fork », dont nous avons parlé au chapitre 2 et dont la sensibilité en force à température ambiante est moins bonne que celle des cantilevers. Ce « handicap » est contre-balançé par le fait que les expériences en tuning fork sont réalisées à basse température. De plus, les tuning forks ont des fréquences de résonance faibles,  $\simeq 32$  kHz. Ils sont donc intrinsèquement plus « lents » que les cantilevers usuels. Enfin, adapter le VT-AFM pour qu'il puisse accueillir ce type de sonde semble difficile.

Ces éléments laissent ainsi penser que l'exploitation des petites amplitudes avec notre instrument à température ambiante, dans un premier temps, ne pourra se faire qu'en exploitant les cantilevers usuels. On envisage pour cela d'utiliser leurs modes de vibration d'ordres supérieurs.

La preuve de concept a été démontrée il y a quelques années avec les travaux de S.Kawai du groupe de Bâle et le développement de la technique dite « bimodale » [101, 102, 100, 103, 104]. Avec des cantilevers classiques, l'utilisation du deuxième, voire du troisième, mode propre longitudinal autorise des amplitudes d'oscillation sub-Å, jusqu'à 70 pm [101]. Des mesures spectroscopiques de force peuvent ainsi être réalisées à température ambiante avec une sensibilité exemplaire [107]. Bien que notre instrument ne présente pas les mêmes performances en termes de sensibilité de détection que celui de Bâle, nous estimons aujourd'hui possible l'exploitation d'amplitudes dans la gamme 200-400 pm.

Le principe du mode bimodal est le suivant : il s'agit d'exciter le cantilever en même temps à deux fréquences ( $f_{\text{exc}}^{(1)}$  et  $f_{\text{exc}}^{(2)}$ ) caractéristiques de ses modes propres longitu-

dinaux (flexion) et/ou transversaux (torsion). On notera ci-après les fréquences de ces modes propres avec les indices « 0 » ou « 1 » pour la fondamentale et la première harmonique et « l » ou « t » selon qu'il s'agit d'un mode propre longitudinal ou transversal.

L'exploitation des modes propres de vibration va ainsi permettre un fonctionnement stable en nc-AFM et ce, même avec de petites amplitudes, car la raideur des cantilevers est effective. Notant  $k_0^l$  la raideur du mode fondamental de vibration longitudinal du cantilever (150 kHz pour les PPP-NCL), on a vu que la raideur du second mode propre longitudinal (première harmonique au-dessus de la fondamentale) est  $k_1^l \propto (f_1^l/f_0^l)^2 \simeq 56k_0^l$  avec  $f_1^l \simeq 6,3f_0^l$  (cf. chp.2, section 2.1.3).

Ainsi, l'excitation du cantilever à  $f_{\text{exc}}^{(1)} = f_0^l$  à grande amplitude ( $A_0^l \simeq 10$  nm) permettra un fonctionnement stable en nc-AFM (régulation de distance sur le  $\Delta f$  de  $f_0^l$ ), et l'excitation à  $f_{\text{exc}}^{(2)} = f_1^l$  à petite amplitude ( $A_1^l \simeq 400$  pm) donnera accès au  $\Delta f$  de  $f_1^l$  induit par la seule interaction courte portée.

Dans les références précédentes, S.Kawai et al. ont ainsi montré la viabilité de trois modes bimodaux distincts selon les modes propres considérés :

- $f_{\text{exc}}^{(1)} = f_0^l$  et  $f_{\text{exc}}^{(2)} = f_1^l$  (déjà évoqué) : les deux excitations induisent des déflexions verticales du cantilever
- $f_{\text{exc}}^{(1)} = f_0^l$  et  $f_{\text{exc}}^{(2)} = f_0^t$  : l'excitation à  $f_0^l$  induit l'oscillation verticale du cantilever alors que celle à  $f_0^t$ , mode fondamental de torsion du cantilever, induit une oscillation transversale.
- $f_{\text{exc}}^{(1)} = f_0^t$  et  $f_{\text{exc}}^{(2)} = f_1^l$  : l'excitation à  $f_0^t$  induit l'oscillation transversale du cantilever alors que  $f_1^l$  induit une oscillation longitudinale, mais à la première harmonique du cantilever.

Au niveau expérimental, la mesure des décalages en fréquence de chacun des modes est fait par deux PLL indépendantes. De plus,  $f_1^l$  et  $f_0^t$  sont dans le régime du MHz, ce qui requiert une bande passante de détection adéquate. C'est notre cas.

Nous illustrons ces éléments ci-après en détaillant les principaux résultats de deux articles de S.Kawai et al.

Dans leur article de 2009, les auteurs exploitent l'excitation purement longitudinale du cantilever à  $f_{\text{exc}}^{(1)} = f_0^l$  et  $f_{\text{exc}}^{(2)} = f_1^l$  [104].

On a reporté en figure 60a- l'évolution théorique de la force et du gradient de force associés à  $f_0^l$  et à  $f_1^l$  en fonction de la distance, pour plusieurs amplitudes d'oscillation. Les résultats montrent que le gradient de force à  $f_1^l$  est toujours plus important qu'à  $f_0^l$ , d'où la sensibilité accrue.

La figure 60b- illustre expérimentalement les courbes théoriques précédentes. Les mesures confirment les prédictions théoriques. Le contraste en  $\Delta f$ , proportionnel au gradient de force (cf. équation 20, chapitre 2), est toujours plus important à  $f_1^l$  qu'à  $f_0^l$ .

En 2011, les auteurs exploitent la technique bimodale sur des molécules de penta-cène sur Cu(111) à température ambiante [108]. Ce dernier travail nous intéresse donc particulièrement, même si nous ne discuterons pas ici les conclusions de leur travaux. Ils utilisent le schéma d'excitation :  $f_{\text{exc}}^{(1)} = f_0^t$  et  $f_{\text{exc}}^{(2)} = f_1^l$ . Sur ce système, ils montrent à nouveau que le mode de torsion, dont l'amplitude d'oscillation n'est que de 50 pm est plus sensible à l'interaction courte-portée que le mode longitudinal, même excité

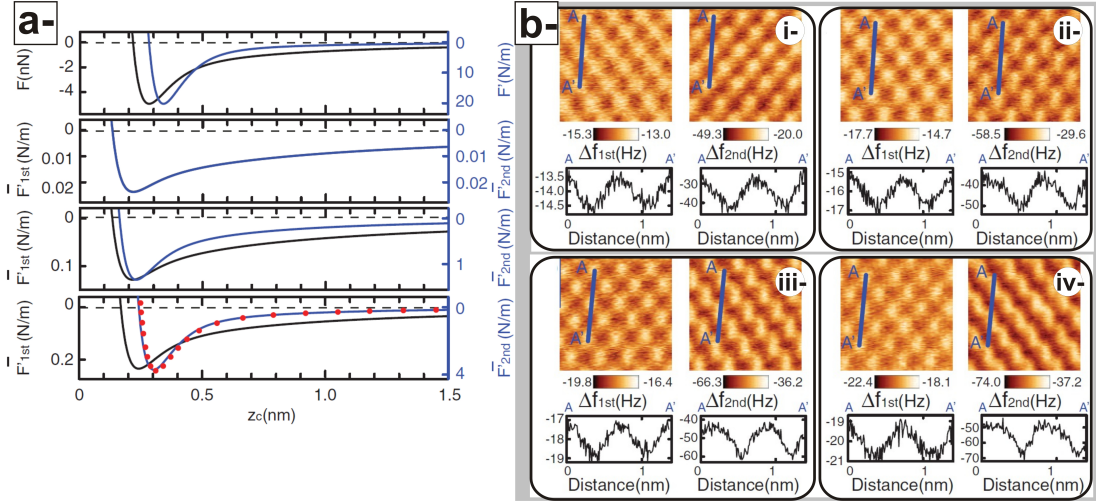


FIGURE 60: D'après [104]. a- De haut en bas : 1-Évolution théorique de la force  $F$  et du gradient de force  $F'$  en fonction de la distance pour un potentiel constitué d'une interaction van der Waals longue portée et d'un terme de Morse. 2-Évolution en fonction de la distance des gradients de force associés au mode longitudinal fondamental (à gauche, 1<sup>st</sup>) et à sa première harmonique (à droite, 2<sup>nd</sup>) avec  $A_0^l = A_1^l = 10$  nm. 3-Idem qu'en 2- avec  $A_1^l = 330$  pm. 4-Idem qu'en 2- avec  $A_1^l = 10$  pm. Les points rouges sont tirés d'une équation simplifiée (cf. article original).  $f_0^l = 150$  kHz et  $f_1^l = 980$  kHz. b-Données expérimentales mesurées sur KBr(001) à température ambiante. De i- à iv-, on a reporté les décalages en fréquence associés au mode fondamental ( $\Delta f_{1st} = \Delta f_0^l$ , à gauche) et à sa première harmonique ( $\Delta f_{2nd} = \Delta f_1^l$ , à droite). Le contraste est systématiquement plus important pour ce dernier signal. i- $\Delta f_0^l = -14$  Hz, ii- $\Delta f_0^l = -16$  Hz, iii- $\Delta f_0^l = -18$  Hz, iv- $\Delta f_0^l = -20$  Hz.  $f_0^l = 154021$  Hz,  $A_0^l = 10$  nm,  $Q_0^l = 31059$ ,  $f_1^l = 960874$  Hz,  $A_1^l = 50$  pm,  $Q_1^l = 6246$ .

sur la première harmonique avec  $A_1^l = 600$  pm (cf. fig.61).

La possibilité d'assurer un mode de fonctionnement stable en nc-AFM à grande amplitude avec le premier mode et d'aller sonder l'interaction courte-portée avec le second, à petite amplitude, est donc une alternative sérieuse pour accroître la sensibilité de l'instrument. Appliqué sur nos systèmes moléculaires, nous pensons que cette technique doit permettre d'améliorer la résolution et notre compréhension des systèmes.

## 6.2 NOUVELLE ÉLECTRONIQUE DE CONTRÔLE

L'électronique de contrôle de l'instrument, et en premier lieu la PLL qui assure la détection du  $\Delta f$ , est un organe clé de la chaîne d'acquisition en nc-AFM.

Si nous sommes satisfaits de l'électronique de contrôle RHK et de sa PLL, l'architecture globale du système, mélange de blocs analogiques et digitaux qui induit une cascade de convertisseurs, ne répond plus à nos exigences. Il en est de même avec le logiciel d'interfaçage qui est structurellement limité.

En face de ce constat, la tendance, logique, chez les constructeurs est au tout numérique avec des cartes de contrôle FPGA (notamment SPECS/Nanonis<sup>1</sup> depuis le début et RHK depuis peu avec leur électronique R9<sup>2</sup>), qui offrent notamment des options

<sup>1</sup> <http://www.specs-zurich.com/en/home.html>

<sup>2</sup> <http://rhk-tech.com/products/spm-control-systems/r9/>



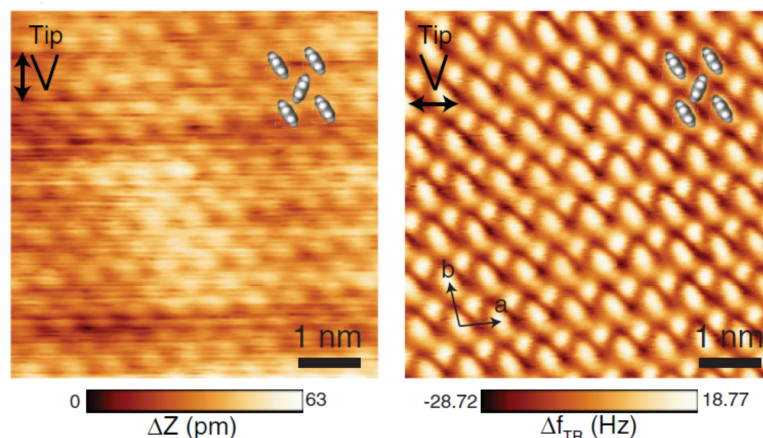


FIGURE 61: D'après [108]. Mesures nc-AFM sur une couche épaisse de molécules de pentacène sur Cu(111), dans ce cas adsorbées verticalement, à température ambiante. A gauche, le signal de topographie asservi sur le  $\Delta f$  de la première harmonique du mode fondamental longitudinal (flexion) :  $f_1^l = 930324$  Hz,  $\Delta f_1^l = -17$  Hz,  $A_1^l = 600$  pm et  $Q_1^l = 8281$ . A droite, celui associé au mode fondamental, mais transversal (torsion) :  $f_0^t = 1,485789$  MHz,  $\Delta f_0^t = -260$  Hz,  $A_0^t = 50$  pm et  $Q_0^t = 147021$ .

programmatisés (« scripts »), sous LabVIEW par exemple. Cela permet de faire effectuer à la pointe des séries de mesures en variant un nombre contrôlé de paramètres (courbes spectroscopiques en vérifiant la dérive à température ambiante, calibration d'amplitude...) [107]. Il est évident que nous devons suivre cette solution dans un avenir proche.

### 6.3 MESURES À BASSE TEMPÉRATURE

Nos derniers travaux sur la croissance de films organiques sur substrats isolants montrent que la croissance peut conditionnellement se faire par relaxation locale inhomogène par le réseau moléculaire du stress induit par le substrat. Cette relaxation hétérogène se traduit non seulement par des écarts des positions moléculaires à celles dans le réseau homogène, mais aussi par des relaxations angulaires intermoléculaires sur le substrat. Ces résultats sont pour l'heure des prédictions théoriques. Ils n'ont pas été confirmés au niveau expérimental. A température ambiante et avec notre instrumentation actuelle, il sera difficile d'obtenir une résolution meilleure que celle déjà obtenue. Donc la relaxation hétérogène de positions sera difficile à mettre en évidence. Celle en angles le sera davantage encore. C'est pourquoi nous avons envisagé d'effectuer ces mesures à basse température (4 K).

Une première collaboration avec R.Pawlak, actuellement post-doctorant dans le groupe de E.Meyer à Bâle et ancien étudiant en thèse dans l'équipe, a été initiée dans ce sens. Le groupe de Ernst Meyer dispose d'un instrument basse température, un LT-STM équipé pour le nc-AFM avec un tuning fork. Les premières images de HHTP sur KCl(001) à froid confirment l'épitaxie ligne sur ligne et les figures de Moiré observées à température ambiante (cf. fig.62). Mais elles confirment surtout le caractère hétérogène de l'adsorption en termes de distances intermoléculaires. Pour l'instant des relaxations angulaires n'ont pas pu être observées par manque de temps d'exploitation de l'instrument. Mais cette collaboration va se poursuivre.

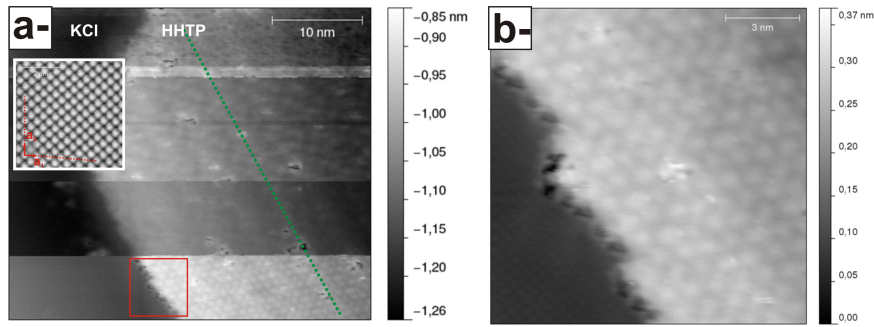


FIGURE 62: HHTP sur KCl(001) à 4 K avec un tuning fork. Les mesures ont été réalisées par R.Pawlak, dans le groupe de E.Meyer à Bâle. Les molécules forment la phase supramoléculaire par liaisons H observée à température ambiante. a- Image montrant le sel et la couche moléculaire,  $\Delta f = -5,6$  Hz,  $A_0 \simeq 100$  pm. Temps d'acquisition : 4h. Les franges de Moiré sont identifiables (pointillés verts). b- Zoom sur la zone identifiée par un carré rouge en a-, même point de fonctionnement.

Par ailleurs, on a évoqué à plusieurs reprises dans ce document la difficulté de réaliser des mesures fines à température ambiante sur des couches organiques. Au-delà de la problématique de la dérive, la réduction de l'amplitude d'oscillation pour améliorer la sensibilité n'est pas toujours possible à cause de la susceptibilité mécanique des couches et des instabilités d'imagerie qui en découlent. De ce point de vue, des mesures à basse température seraient plus « simples ».

Enfin, les développements tant expérimentaux que fondamentaux que nous sommes en train de mener sur les mécanismes de croissance des films organiques sur des substrats isolants vont devoir passer par des analyses structurales plus fines encore. Enfin, nos travaux sur les mécanismes de formation du contraste à l'échelle atomique en KPFM, théoriques jusque-là, requièrent une contre-partie expérimentale qui fait actuellement défaut. Nous sommes donc à un point où le caractère prédictif de nos modèles se heurte au manque de données expérimentales. Or, la mise en évidence d'effets de polarisation du substrat ou des molécules ne pourra se faire de manière non ambiguë qu'à basse température.

Ces exemples illustrent le besoin qui va se faire jour d'un instrument basse température dans l'équipe, à échéance de quelques années. Dans ce cadre, nous sommes en train d'évaluer l'option du développement d'une telle machine. Une collaboration avec le groupe du professeur R.Möller de l'université de Duisburg en Allemagne, qui a déjà développé son propre microscope basse température, a été initiée.



## 7.1 PROCESSUS DE CROISSANCE SUR DES SUBSTRATS ISOLANTS

Les travaux expérimentaux exposés au chapitre 3 montrent que les substrats ioniques peuvent conditionnellement influencer la croissance et la morphologie des films organiques. Nous souhaitons poursuivre ces études en continuant de systématiser notre approche.

Dans le cadre de l'ANR Nanokan évoquée au chapitre 3, les travaux que nous menons actuellement avec des molécules zwitterioniques confirment nos observations avec BDBA et HHTP (*cf.* table 3, chp.3), à savoir qu'à molécule identique, la croissance se comporte différemment d'un substrat à l'autre. Les molécules zwitterioniques sur lesquelles nous avons travaillé jusque ici sont présentées en figure 63. Elles ont été synthétisées par le partenaire « chimiste » de l'ANR, F.Chérioux, directeur de recherche à Femto-ST.

Les molécules zwitterioniques constituent une classe de molécules portant deux charges nettes, opposées et localisées dans la molécule. La molécule porte donc un moment dipolaire en général important ( $\approx 15$  D pour MSPS, *cf.* fig.63). Dans le cadre de Nanokan, nous tentons de mettre en relation la structure des couches moléculaires avec leurs propriétés électrostatiques. Dans un travail préliminaire que nous ne détaillerons pas ici, nous avons mis en évidence avec le couple MSPS/KCl(001) que l'interaction dipolaire influençait la croissance, mais que celle-ci est également contrainte par une très forte interaction des molécules avec le substrat [158]. Mais la compréhension que nous avons de ce système est encore incomplète et davantage de résultats sont nécessaires.

Outre l'influence du groupement zwitterionique, d'autres résultats obtenus avec les autres molécules dont nous disposons (CDB et DOSPS, *cf.* figs.63 et 64), non publiés, montrent que les groupements périphériques de substitution jouent un rôle dans la morphologie et la croissance du film. Alors que sur NaCl(001) et RbCl(001), les structures moléculaires sont étendues, mais plutôt de nature uni-dimensionnelles (type fils moléculaires), elles sont systématiquement bidimensionnelles sur KCl(001) (*cf.* fig. 64). Sur cette surface, des réseaux poreux réguliers se forment et se développent sur des surfaces étendues. Pour l'instant, nous suspectons l'influence d'un effet de commensurabilité entre les groupes de substitution qui sont des chaînes alkyles et le substrat. Ceci renforcerait ainsi conditionnellement l'interaction verticale. Ces premiers résultats, bien qu'encore en cours d'étude, sont néanmoins prometteurs.

Les résultats obtenus avec BDBA et HHTP illustrent des phases supramoléculaires liées par liaisons H, bien qu'influencées par le substrat (adaptation moléculaire, épitaxie ligne sur ligne...). Ces derniers travaux montrent des phases liées par un faisceau d'interactions plus subtiles (interdigitation des chaînes alkyles, interaction dipolaires...). Mais dans un cas comme dans l'autre, nos résultats montrent que les concepts de la chimie supramoléculaire peuvent aussi s'appliquer sur nos substrats. Compte tenu de la faible production scientifique dans ce domaine, c'est un constat fondamental. Par exemple, la possibilité de faire croître des réseaux supramoléculaires

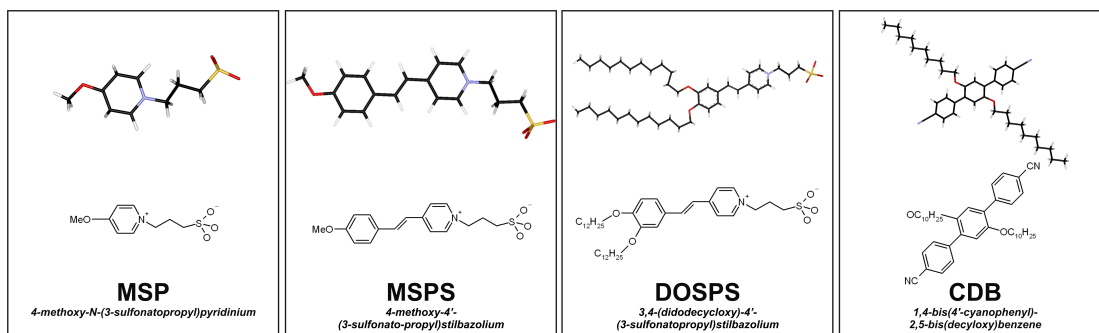


FIGURE 63: Molécules zwitterioniques synthétisées par F.Chérioux dans le cadre de l'ANR Nanokan (MSP, MSPS et DOSPS). Ces trois molécules présentent toutes le groupement zwitterionique caractéristique : pyridinium (cycle benzénique avec  $N^+$ )-sulfonate ( $SO_3^-$ ) avec un moment dipolaire de l'ordre de 15 D. CDB est une molécule non zwitterionique mais dont les groupements terminaux carbonitriles et les chaînes aliphatiques latérales autorisent des croissances originales sur sels (cf. fig.64).

bidimensionnels réguliers et étendus sur un substrat isolant constitue une perspective intéressante pour des dispositifs appliqués.

Nous allons donc continuer les études systématiques de l'adsorption d'une même molécule sur divers sels ioniques afin de sérier les processus d'interactions pilotant la croissance. Dans un avenir proche, plusieurs aspects seront étudiés :

- taille et symétrie de la molécule pour la commensurabilité au substrat
- influence de sa structure électronique : moments dipolaires, charges partielles
- influence des groupements de substitution, et en premier lieu des groupements carbonitriles dont nos résultats et d'autres [191, 83] montrent qu'ils interagissent efficacement avec les espèces  $K^+$  de surface.

Compte tenu de ces éléments, il est important d'insister sur le caractère nécessaire du travail en collaboration avec des chimistes de synthèse. Dans le cadre de Nanokan, l'interaction continue avec F.Chérioux est un élément clé de la réussite du projet.

## 7.2 MESURES AVEC DE LA LUMIÈRE

Les travaux de S.Burke [28, 29] et de T.Dienel [40] évoqués au chapitre 3 avec de la lumière sur des couches moléculaires adsorbées sur des isolants massifs sont certainement une voie qu'il faut continuer d'explorer.

L'un des projets en cours de développement dans l'équipe est ainsi lié à la mesure des propriétés optiques et électroniques des films organiques sur isolants par mesure du photovoltage de surface. Nous avons déjà pu financer l'acquisition d'un monochromateur dans ce but.

Le photovoltage de surface (SPV) sur un semi-conducteur (organique ou non) est défini comme la différence entre le travail de sortie de l'échantillon sous illumination et le travail de sortie de l'échantillon non illuminé. Cette variation est liée à la génération de porteurs dans la bande de conduction du semi-conducteur sous illumination. Si la pointe est bien métallisée, son travail de sortie n'est pas censé varier<sup>1</sup> :

<sup>1</sup> Ce point est à prendre en considération avec des leviers en Si. Il s'agira donc de s'assurer qu'aucune modification du SPV liée à la création de porteurs dans la pointe n'a lieu



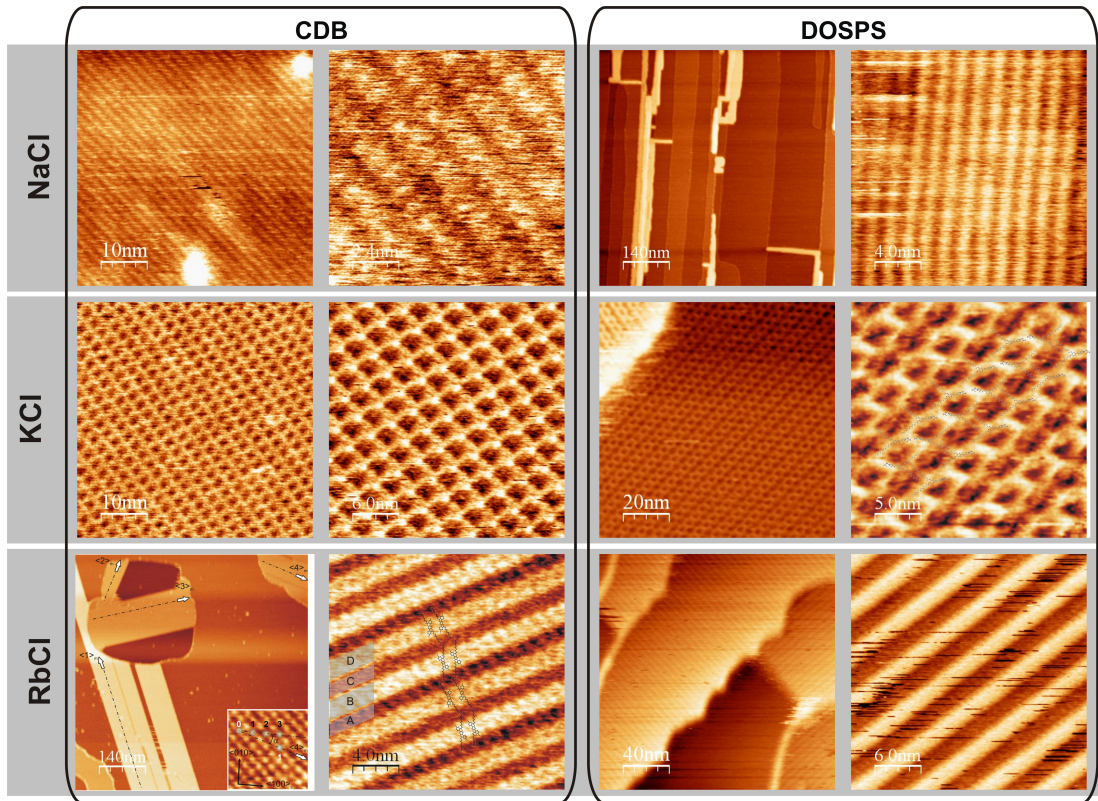


FIGURE 64: Exemples d'arrangements moléculaires obtenus sur  $\text{NaCl}(001)$ ,  $\text{KCl}(001)$  et  $\text{RbCl}(001)$  avec les molécules de Nanokan (cf. fig.63). Malgré les différences structurales entre CDB et DOSPS, la croissance sur KCl se fait sous la forme de réseaux bidimensionnels étendus, ce qui laisse penser que les chaînes aliphatiques interagissent spécifiquement avec cette surface. Pour chaque molécule, les images de gauche sont grand champ, celles de droite sont des images haute résolution sur le domaine moléculaire. Nous n'avons pas reporté les conditions expérimentales.

$$\begin{aligned}
 |e|V_{\text{CPD}}^{(\text{light})} &= \phi_s^{(\text{light})} - \phi_p \\
 |e|V_{\text{CPD}}^{(\text{dark})} &= \phi_s^{(\text{dark})} - \phi_p \\
 \phi_s^{(\text{light})} - \phi_s^{(\text{dark})} &= [V_{\text{CPD}}^{(\text{light})} - V_{\text{CPD}}^{(\text{dark})}] \times |e| \\
 \Rightarrow \text{SPV} &= \Delta\phi_s^{(\text{light-dark})}
 \end{aligned}$$

La combinaison entre une source d'illumination et les mesures KPFM permet donc la mesure du SPV sur divers types de semi-conducteurs et de dispositifs du photovoltaïque organique [68, 131, 142, 186].

Sur ces films, la mesure du SPV est vraisemblablement l'approche la moins intrusive pour la mesure des propriétés électroniques/optiques à l'échelle locale. La photoémission UV (rayonnement plus énergétique=risque de création de défauts type Shottky ou Frenkel dans les cristaux), ne le permet pas.

Compléter les mesures structurales sur nos phases supramoléculaires avec des mesures de SPV pourrait renseigner sur leur propriétés opto-électroniques à l'échelle locale :

- Les phases supramoléculaires sont-elles suffisamment liées pour développer une structure de bande ?

- Quelle est l'influence d'éventuels états de surface : défauts, effet de « double couche » connu avec les cristaux ioniques [10] sur la courbure de bandes [120, 66] ?
- Quel serait l'effet d'un dopage p/n par inclusion d'atomes halogènes ou alcalins dans les couches ?

Mais ces travaux, pour être pertinents, ne pourront se faire qu'en combinaison avec des développements théoriques (modèles et calculs).

Nous pouvons enfin dégager trois autres thématiques que nous aborderons le moment venu. Nous les discutons succinctement ci-après, par ordre de priorité.

### 7.3 AUTRES DÉVELOPPEMENTS EN RELATION AVEC DES MOLÉCULES

Nos travaux de modélisation en KPFM soulignent l'effet de la polarisabilité des espèces dans l'occurrence du CPD à l'échelle atomique. Même si ce signal est « extrinsèque » parce qu'influencé par la pointe, il porte néanmoins une information en relation avec les propriétés électroniques (et en premier lieu, la polarisation) locales de l'objet sondé. Nous devons donc compléter nos mesures expérimentales avec des mesures KPFM. Le mode KPFM est implémenté sur l'instrument. Pour l'heure, malgré plusieurs tests, il semble que nous nous heurtions à des problèmes de bonne qualité de pointe pour l'obtention d'un signal KPFM raisonnable. Il est vrai que faire des mesures KPFM sur un isolant massif est plus difficile que, par exemple, sur un film ionique mince sur un métal ou sur un métal massif. Néanmoins, il a été démontré depuis quelques années maintenant la faisabilité de mesures KPFM sur des sels ioniques massifs [9, 12, 84]. En ce qui concerne les molécules sur isolants, plusieurs groupes commencent également à publier des mesures KPFM [69, 83, 15, 116]. Ce point sera donc abordé intensivement dans un avenir proche.

La question de la polymérisation de tectons moléculaires en surface est certainement un deuxième point que nous souhaitons aborder. L'obtention de réseaux moléculaires bidimensionnels et étendus est potentiellement un enjeu important pour des dispositifs appliqués de la nanoélectronique (stockage, puits quantiques, architectures d'adressage...), mais leurs propriétés de conduction et leur tenue au vieillissement le sont davantage encore. Des réseaux réguliers polymérisés en surface comme on commence à en voir sur des surfaces métalliques dans la littérature sont, de ces deux derniers points de vue, plus « pertinents » que des réseaux supramoléculaires.

Nous avons évoqué au chapitre précédent plusieurs tentatives de polymérisation de BDBA sur KCl(001), sur la base des résultats obtenus avec les mêmes tectons sur métaux. Tous ces tests se sont révélés infructueux. Néanmoins, le gain de compréhension que nous avons avec les phases supramoléculaires sur isolants vont peut-être nous aider à trouver de nouvelles approches (molécules, chemins réactionnels en surface en relation avec les interactions avec la surface...) pour y « forcer » la polymérisation en surface. De ce point de vue, les retombées scientifiques de l'ANR Nanokan sont importantes, car certaines classes de molécules zwitterioniques sont utilisées comme monomères pour la formation de polymères zwitterioniques, beaucoup utilisés en médecine. Là encore, des collaborations avec des chimistes de synthèse constitueront une part importante de la réussite de ce projet.

Enfin, nous envisageons un travail prospectif sur des surfaces d'oxydes, mais à plus long terme. Ces surfaces présentent une réactivité plus marquée que celle des halogénures d'alcalins et sont utilisées dans un certain nombre d'industries impliquant des réactions de catalyse ( $\text{TiO}_2$ ). On a évoqué au chapitre 3 le cas de la polymérisation réussie de tectons moléculaires sur une surface de calcite [115]. Parmi ces surfaces, celle d'ITO (Indium Tin Oxyde), par ses propriétés optiques et électriques particulières, est peut-être d'intérêt. Envisager une étude sur la surface d'un échantillon massif ou une reprise d'épitaxie sur un sel ionique serait intéressant en soi. On peut aussi évoquer le  $\text{ZnO}$ , qui, en tant que diélectrique « high-K », doit présenter une polarisabilité importante, donc des propriétés locales de CPD spécifiques.

#### 7.4 CALCULS AVEC LE SIMULATEUR : MESURE DE CHARGES À L'ÉCHELLE ATOMIQUE

Compte tenu de nos perspectives expérimentales, les calculs avec le simulateur doivent se poursuivre. Nous souhaitons maintenant aborder des problèmes plus complexes, mais toujours en relation avec les modèles, de détection de charge individuelle ou de moment dipolaire local.

Dans un premier temps, nous souhaitons comprendre l'origine de la mesure en KPFM de charges localisées dans des molécules individuelles. La preuve de concept expérimental a été faite par le groupe d'IBM Zürich cette année [144]. Nous souhaiterions simuler ces expériences numériquement.

La difficulté à laquelle nous nous heurtons est le calcul du champ de force à injecter dans le simulateur pour ce type de système. Étant donné le nombre important d'atomes à décrire en DFT pour le seul système molécule-surface, l'adjonction des atomes de pointe rend le calcul encore plus lourd. Il faut aussi anticiper que la description de ce type de système implique une description raisonnablement correcte des interactions de van der Waals. Ceci est délicat en DFT, bien que certaines études commencent à les prendre en compte [165]. Adam Foster a été sollicité en ce sens, mais il ne peut pas s'engager sur ce projet. Nous sommes donc à la recherche de partenaires capables de faire ces calculs.

Dans un deuxième temps, il faudra avoir une description du champ de force entre une molécule type zwitterionique sur une surface et une pointe afin d'évaluer la résolution latérale topographique et en CPD associée à un moment dipolaire localisé. Des calculs de configuration d'adsorption des molécules zwitterioniques de Nanokan (MSP et MSPS, cf. fig.63) sur  $\text{KCl}(001)$ ,  $\text{RbCl}(001)$  et  $\text{NaCl}(001)$  ont été lancés en collaboration avec le groupe de Alex Shluger<sup>2</sup>. Si ceux-ci sont menés à terme, il faudra évaluer avec ce groupe la possibilité de calculer le champ de force en intégrant une pointe.

Enfin, la collaboration avec l'équipe du CEMES évoquée au chapitre 4 devrait se poursuivre, peut-être sur des projets en relation avec de la dynamique moléculaire.

---

<sup>2</sup> <http://www.cmmmp.ucl.ac.uk/kpm/>



Notre approche fondamentale de l'adsorption de molécules organiques sur substrats isolants permet de tirer des conclusions sur les origines de la croissance des films sur ces surfaces. Elle va maintenant nous permettre d'orienter des stratégies de choix (ou de demandes aux chimistes de synthèse) de molécules pour l'obtention de réseaux à caractères plutôt 1D, ou 2D.

Néanmoins, cette approche reste fondamentale. Dans ce sens, elle laisse un certain sentiment de frustration quant à la caractérisation des propriétés macroscopiques de ces films en termes, par exemple de propriétés de transport ou encore de photovoltaïque organique.

Si les mesures de SPV doivent permettre de commencer à « ouvrir » ces champs de prospection, nous considérons aussi de plus en plus la possibilité de travailler en collaboration avec des spécialistes des mesures de transport ou du photovoltaïque organique afin d'évaluer la pertinence de nos films dans ces domaines. Nous sommes conscients que nous sortons là de notre champ d'expertise. Mais c'est le caractère étonnant de certains de nos systèmes qui nous y incite.

### 8.1 PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

Dans les cristaux moléculaires organiques (i.e. les solides organiques à caractère tridimensionnel), il est connu que les propriétés de transport sont influencées par les effets polaroniques, i.e. le couplage électron-réseau, et les défauts structuraux du cristal [145]. Ainsi, le schéma de la structure de bandes le plus général que l'on puisse rencontrer pour un tel cristal est reporté sur la figure 65. Dans les solides organiques réels, les propriétés de transport seront donc conditionnées par :

- la position du niveau de Fermi dans le schéma de bande (c'est lui qui conditionne le type du mécanisme de transport)
- la valeur de la densité d'états en fonction de l'énergie (qui fixe le nombre de porteurs)
- la nature de ces états (dont dépendent l'expression et la valeur de la mobilité).

La complexité de cette structure, où l'on voit que le peuplement de la bande de conduction des états délocalisés ne peut se faire que s'il n'y a pas piégeage de l'électron dans des états (nombreux) d'énergie intermédiaire, ouvre une série de questions quant à nos propres films moléculaires 2D :

- en comparaison de cette structure de bandes d'un solide organique, quelle serait celle de l'un de nos réseaux à caractère 2D étendu ?
- quels seraient les paramètres pertinents qui optimiseraient les propriétés de transport tout en maintenant effectif l'auto-assemblage (ou la polymérisation sur surface) : symétrie de la molécule, critère de commensurabilité au substrat, choix des groupements périphériques ?



- la structure bidimensionnelle de nos réseaux permettrait-elle d'améliorer significativement (par analogie avec les processus de conduction dans le graphène) ces propriétés de transport (par rapport au cristal moléculaire 3D) ?
- l'aspect de la commensurabilité du film au substrat est-il un paramètre important dans la conduction (influence sur les effets polaroniques) ?
- la faible densité de défauts structuraux dans nos réseaux améliorerait-elle les propriétés de transport ou au contraire favoriserait-elle des recombinaisons rapides ?

Toutes ces questions sont fascinantes et complexes. Par ailleurs, effectuer des mesures de transport (type mesures 4 pointes) sur nos films moléculaires est délicat en pratique, essentiellement en raison de leur fragilité. Il n'est pas possible de sortir l'échantillon de son environnement ultra-vide sans risquer de le dégrader. Il faut donc envisager de réaliser ces mesures *in situ*. Nous voyons pour cela deux approches : soit des mesures 4 pointes, soit des mesures avec un « nanostencil » tel qu'il a été développé initialement à IBM Zürich<sup>1</sup> [210, 71, 75], puis par d'autres groupes [205, 78, 77]. Ce travail devra se mener en collaboration avec les équipes disposant de ces techniques expérimentales.

## 8.2 PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE

Tout dispositif pour le photovoltaïque organique requiert une hétérojonction moléculaire avec d'un côté des molécules donneuses (D) d'électrons et de l'autre des molécules acceptrices (A). Sous illumination, il y a formation d'une paire électron-trou, dissociation de l'exciton dans les zones D/A et transport de chacune des particules vers les électrodes. Beaucoup de cellules solaires organiques ont ainsi été développées avec le couple de molécules prototypiques pérylène (type p)/phthalocyanine (type n).

Il n'est pas question de discuter ici l'influence de la structure de l'hétérojonction (classique bi-couche, bulk ou ordonnée), on renvoie pour cela par exemple à la thèse de E.Spadafora [186], mais de placer notre approche sur la croissance organique 2D sur isolants en perspective de ce champ d'applications :

- l'adsorption de deux mono-couches organiques hétéromoléculaires judicieusement choisies (D/A) et hautement cristallines suffirait-elle à former une cellule performante ?
- Comment optimiser la dissociation de l'exciton avant sa perte par recombinaison (choix de la molécule, structure du film) ?
- la co-adsorption sur une même surface ionique de plusieurs couples D/A susceptibles d'absorber à différentes longueur d'onde est-elle viable ?

Là encore, des collaborations judicieuses pourraient nous permettre d'aborder ces questions et d'apporter peut-être des concepts novateurs à la communauté du photovoltaïque organique qui ne sait pas nécessairement ce qu'il est aujourd'hui possible de faire en termes de croissance de couches organiques 2D sur des substrats isolants.

<sup>1</sup> <http://www.zurich.ibm.com/st/nanofabrication/nanopatterning.html>

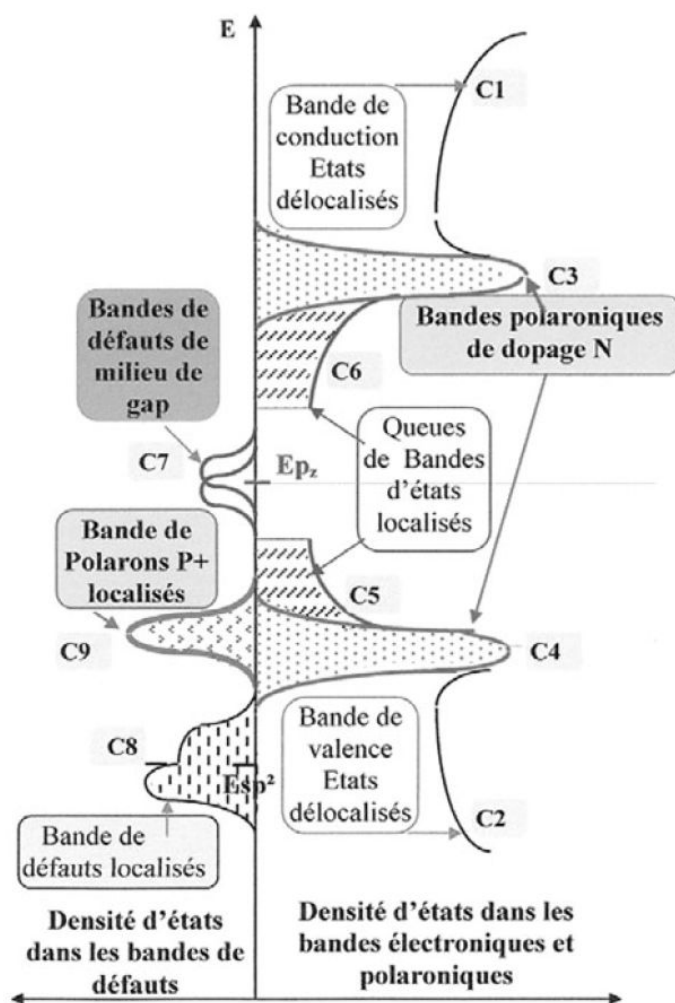


FIGURE 65: Structure de bandes générique dans un solide organique réel, d'après [145].



Quatrième partie

CONCLUSION





## CONCLUSION

---

Les deux premières parties de ce document ont présenté mon profil scientifique, le contexte administratif des mes travaux de recherche ainsi que leur contenu depuis le début de ma période post-doctorale, en Novembre 2001.

Depuis 2007, au sein de l'équipe Nanostructuration de l'IM2NP, ces travaux prolongent mon expérience post-doctorale et se concentrent sur l'exploitation de la technique d'AFM non-contact sous ultra-vide pour l'étude de la croissance d'assemblages moléculaires sur des surfaces de cristaux ioniques d'halogénures d'alcalins. La microscopie de sonde de Kelvin complète le champ d'expertise, bien que ce dernier relève pour l'instant de la modélisation de l'origine du CPD à l'échelle atomique. Le volet expérimental de ces travaux a pu être mené grâce au développement d'un dispositif UHV couplé à un AFM sur lequel plusieurs optimisations ont été effectuées. Des modes de croissance originaux (épitaxie ligne-sur-ligne) ont ainsi pu être mis en évidence qui pointent le rôle subtil de la surface sur la morphologie résultante des assemblages supramoléculaires.

Notre instrumentation performante, bien qu'exigeante, notre compréhension fondamentale des techniques expérimentales, et nos outils de calculs et de modélisation originaux, constituent un contexte scientifique local cohérent pour la poursuite de nos travaux sur les molécules.

La continuité de ces travaux est discutée dans le cadre du projet de recherche détaillé dans le troisième volet de ce document. Nous entendons poursuivre nos investigations fondamentales sur les assemblages moléculaires sur des substrats isolants massifs et aborder les questions de leurs propriétés électroniques et optiques. Ces études ne pourront se faire qu'en développant des méthodes de mesures spécifiques (photo-voltage de surface) et encore confidentielles (technique bimodale). Un projet à moyens termes de développement d'un microscope basse température, nécessaire à plus d'un titre pour nos couples molécules-substrats isolants, est envisagé. En outre, des collaborations avec des chimistes de synthèse et des spécialistes des calculs *ab initio* seront nécessaires.

Enfin, la complémentarité des expertises et des savoir-faire des membres de la thématique nc-AFM dont je fais partie au sein de l'équipe Nanostructuration est une force qui s'est traduite depuis 2007 par trois contrats ANR, deux thèses, dont une initiée depuis Septembre 2012 et une production scientifique étoffée.



Cinquième partie

CURRICULUM VITAE





Né le 1<sup>er</sup> octobre 1974 12, rue des trois frères Carasso  
Nationalité française 13004 Marseille  
France

Tél. : +33 491 288 997  
[laurent.nony@im2np.fr](mailto:laurent.nony@im2np.fr)  
<http://www.im2np.fr> ;  
<http://www.im2np.fr/perso/nony.htm>

## Laurent Nony

### Cursus, formation universitaire

<b>Situation depuis Fév.2005</b>	<i>Maître de conférences à Aix-Marseille Université. Rattaché à l'IM2NP, UMR CNRS 6242, Marseille-Toulon, directeur : R. Bouchakour<sup>1</sup>. Groupe Nanostructuration<sup>2</sup> (resp. J.-M. Themlin)</i>
<b>2003 - Janv.2005</b>	<i>Post-doctorat à l'Institut de Physique de Bâle (Suisse), groupe d'Ernst Meyer<sup>3</sup>, prolongation du travail initié à IBM.</i>
<b>Nov.2001 - Déc.2002</b>	<i>Post-doctorat au laboratoire de recherche d'IBM à Zurich (Suisse), groupe de Rolf Allenspach<sup>4</sup>, en collaboration avec l'Institut de Physique de Bâle (Suisse), équipe d'Ernst Meyer. Une lettre de recommandation peut être fournie.</i>
<b>2000 – Oct.2001</b>	<i>Attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER) à l'université Bordeaux I (½ poste), laboratoire de rattachement : Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne<sup>5</sup> (CPMOH).</i>
<b>1997 – 2000</b>	<i>Doctorat au CPMOH, université Bordeaux I, groupe de Jean-Pierre Aimé<sup>6</sup> : « Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'ADN ». Soutenue le 04 décembre 2000, mention Très honorable<sup>7</sup>.</i>
<b>1996 – 1997</b>	<i>DEA de Physique, université Bordeaux I</i>
<b>1995 – 1996</b>	<i>Maîtrise de Physique, université Bordeaux I</i>
<b>1994 – 1995</b>	<i>Licence de Physique, université Bordeaux I</i>
<b>1992 – 1994</b>	<i>D.E.U.G. A, université Bordeaux I</i>

<sup>1</sup> [rachid.bouchakour@im2np.fr](mailto:rachid.bouchakour@im2np.fr)

<sup>2</sup> <http://www.im2np.fr/recherche/equipes/nanostructuration.html> ; [jean-marc.themlin@im2np.fr](mailto:jean-marc.themlin@im2np.fr)

<sup>3</sup> Institut für Physik. Klingelbergstrasse 82. CH-4056 Bâle. Suisse. Ernst Meyer : [ernst.meyer@unibas.ch](mailto:ernst.meyer@unibas.ch), <http://nanolino.unibas.ch/pages/group.htm>

<sup>4</sup> IBM Zurich Research Laboratory. Säumerstrasse 4 / Postfach. CH-8803 Rüschlikon. Suisse. Rolf Allenspach : [ral@zurich.ibm.com](mailto:ral@zurich.ibm.com) . <http://www.zurich.ibm.com/>

<sup>5</sup> Le CPMOH est devenu le Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine : <http://www.loma.cnrs.fr/>

<sup>6</sup> CBMN UMR 5248 CNRS - Université Bordeaux, Ave. Geoffroy St Hilaire, 33600 Pessac France.

[jp.aimé@cbmn.u-bordeaux.fr](mailto:jp.aimé@cbmn.u-bordeaux.fr)

<sup>7</sup> Cette thèse est téléchargeable sur le serveur de thèses en ligne du CNRS : [http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=eh45fgp0abfa959bnjt7c926g3&view\\_this\\_doc=tel-00008804&version=1](http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=eh45fgp0abfa959bnjt7c926g3&view_this_doc=tel-00008804&version=1)

## Expérience professionnelle<sup>8</sup>

Depuis 2005

### Physique expérimentale

- Microscopie à champ proche (STM, AFM non-contact) sous ultra-vide (UHV)
- Etude d'auto-assemblages de molécules organiques sur substrats métalliques, isolants et à grand gap à l'échelle de la molécule individuelle : croissance et épitaxie au substrat en relation avec les interactions inter-moléculaires<sup>9</sup>
- Optimisation d'un AFM commercial à température variable sous UHV pour fonctionnement en mode non-contact et sonde de Kelvin locale<sup>10</sup>.
- Optimisation du protocole de préparation de la 3x3 du 6H-SiC(0001)<sup>11</sup>

2001-2005 :  
post-doctorat

- Microscopie à force atomique en mode non-contact (nc-AFM) sous UHV et à température ambiante.
- Etude des propriétés d'assemblage de molécules organiques (porphyrines et phtalocyanines) sur des surfaces isolantes de cristaux ioniques : analyse à l'échelle de la molécule individuelle<sup>12</sup>.
- Maîtrise des techniques usuelles de préparation d'échantillons métalliques ou de cristaux ioniques pour l'UHV : clivage (*in/ex-situ*), recuits (dont hautes températures, >1000°C), bombardement ionique ou électronique.
- Maîtrise du dépôt en phase gazeuse (molécules organiques, cristaux ioniques)
- Conception, développement d'un évaporateur de molécules et d'un contrôleur PI sous LabVIEW<sup>TM</sup> pour le contrôle du taux d'évaporation.

2000-2001 :  
ATER

- Microscopie de force dynamique en atmosphère contrôlée sur des couches auto-assemblées.
- Etude des propriétés mécaniques de couches auto-assemblées d'organosilanes en vue du dépôt de molécules biologiques<sup>13</sup> (ADN). Collaborations développées avec des biologistes (Institut Bergonié, Bordeaux) et des chimistes (LCOO, Bordeaux).
- Mise en évidence de processus dissipatifs dépendants du temps liés au taux d'humidité à la surface d'échantillons de silice<sup>14</sup>.

1997-2000 :  
Doctorat

- Microscopie de force dynamique en atmosphère contrôlée sur des chaînes d'ADN<sup>Erreur</sup> : source de la référence non trouvée.
- Etude des propriétés mécaniques et de mesures locales d'interactions sur une chaîne d'ADN isolée à l'échelle de quelques paires de base<sup>15</sup>.
- Exploitation d'un microscope Digital Instruments « Nanoscope III » fonctionnant en atmosphère contrôlée dans une boîte à gants.
- Développement de protocoles de préparation de surfaces propres au dépôt de l'ADN : surfaces de silice greffées d'agents de couplage de type organosilanes.

Depuis 2001

### Modélisation physique

- Développement d'un microscope virtuel fonctionnant en NC-AFM avec le logiciel LabVIEW<sup>TM</sup> sur la base de l'électronique digitale du vrai microscope utilisé dans le laboratoire intégrant des fonctionnalités analogues (détecteur d'amplitude) et digitales (PLL, DSP). Une version C du

<sup>8</sup> Les publications (PXX) et contributions à des congrès (CXX) afférentes à chaque item sont indiquées en notes de bas de page selon la numérotation reportée dans les sections « Publications » et « Contributions à des congrès » en fin de CV.

<sup>9</sup> P24, P25, P27, P29, P32, P33, P34, P35, P36 ; C18, C19, C22, C23, C26, C27, C28, C29

<sup>10</sup> P25, P28, P31 ; C26, C27

<sup>11</sup> C15

<sup>12</sup> P16, 17, P18, P19, P20, P22 ; C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12

<sup>13</sup> P7, P8 ; C1

<sup>14</sup> P10 ;

<sup>15</sup> P1, P3, P8 ;



1997-2001

code est également fonctionnelle qui est maintenant utilisée en lieu et place du code LabVIEW<sup>16</sup>.

- Extension du code précédent pour intégrer les fonctionnalités du mode Kelvin. Les deux implémentations expérimentales connues du mode Kelvin ont été implémentées : modulation de fréquence et d'amplitude<sup>17</sup>
- Développement de plusieurs modèles analytiques pour la description du contraste à l'échelle atomique du potentiel de contact local observé expérimentalement sur la surface d'un cristal ionique.<sup>18</sup>
- Modélisation analytique et numérique (C<sup>++</sup>) de la dynamique non-linéaire d'une pointe oscillante au voisinage d'une surface dans ses différents modes d'interaction : attractif, répulsif et un mélange des deux<sup>19</sup>.
- Analyse de la stabilité d'un système oscillant non-linéaire à partir de ses équations du mouvement lentement variables dans le temps<sup>20</sup>.
- Développement de plusieurs modèles analytiques pour aborder les processus de dissipation à l'échelle nanométrique entre une pointe et une surface en relation avec ses propriétés viscoélastiques locales<sup>21</sup>.

Collaborations inter-laboratoires engagées (depuis 2005)

### Collaborations & responsabilités scientifiques

- **Xavier Bouju**, (CR1 au CEMES, groupe Nanosciences, [bouju@cemes.fr](mailto:bouju@cemes.fr)): simulateur non-contact AFM
- **Thilo Glatzel**, Associate Prof. dans le groupe de Ernst Meyer ([thilo.glatzel@unibas.ch](mailto:thilo.glatzel@unibas.ch)), Institut für physik, Bâle (Suisse): expériences en KPFM sur isolants et modélisation. Calculs avec le simulateur non-contact AFM/KPFM.
- **Adam Foster**, Professor, Department of Applied Physics, Aalto University School of Science and Technology ([adam.foster@tut.fi](mailto:adam.foster@tut.fi)): simulation des résultats expérimentaux KPFM à partir de champs de force *ab initio*.

Responsabilités scientifiques (depuis 2005) : 2009-2012

- Responsable scientifique du projet ANR PNANO MoLSiC (ANR-08-P058-36) pour l'IM2NP. Responsable scientifique global : X.Bouju. Durée du projet : 4 ans
- Implication dans un atelier pédagogique « Microscopie de force en mode non-contact » dans le cadre du forum des microscopies à champ proche (Lalonde les Maures)

2008

<sup>16</sup> P21 ; C9, C10, C12, C13, C27

<sup>17</sup> P26, P28, P31 ; C14, C16, C17, C20, C21, C22, C23, C24, C25, C27

<sup>18</sup> P23, P26, P30 ; C20, C21, C22, C23, C24, C25, C27

<sup>19</sup> P5, P15

<sup>20</sup> P2, P4, P5, P9, P11, P12, P14

<sup>21</sup> P6, P10, P13

## Enseignements et encadrements

### Enseignements

<b>2012-2013</b>	Un cours magistral : « Signaux » (L2S4) + T.P. T.P. d'électronique en L1S2. Mêmes enseignements que sur la période 2008-2010 par ailleurs : service complet
<b>2011-2012</b>	Idem que 2010-2011 : service complet
<b>2010-2011</b>	Un cours magistral : « Relativité restreinte » (L2S4). T.D. de relativité restreinte L3S6. T.P. d'électronique en L1S1 et L1S2. Mêmes enseignements que sur la période 2008-2010 par ailleurs : service complet
<b>2008-2010</b> (1/2 service pour cause de délégation CNRS : 2x6 mois)	Responsable d'une UE du Master Matériaux (UE1-6' : Traitement du signal, capteurs et interfaçage) : cours sur les capteurs, T.D. de LabVIEW et mini-projets d'instrumentation et d'interfaçage sous LabVIEW. T.P. Matlab de traitement du signal en M1 (Master Minélec)+T.D. associés. T.P. d'optique physique en L2S4
<b>2005-2008</b>	Deux cours magistraux : 1- « Relativité restreinte » (L2S4), 2- « Ondes électromagnétiques et optique physique » (L2S3) ; T.D. associés ; T.P. d'optique physique et géométrique (L2S4). Cours d'AFM en M2 (Master Recherche) : service complet
<b>2001-2005 : post-doctorat</b>	T.P. de physique nucléaire (expérience Rutherford) et de STM pour des étudiants de niveau L3 à l'institut de physique de Bâle
<b>2001 : ATER</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rénovation des T.P. de deuxième semestre de L1 : 6 T.P. dont 3 de mécanique et 3 d'optique. Volume horaire 30h (eq. T.D.). Développement d'un T.P. de mécanique avec acquisition et exploitation des données pour les étudiants sous LabVIEW<sup>TM</sup>.</li> <li>• Travaux Pratiques d'électricité. Elèves de premier semestre de L1. Volume horaire 60h (eq. T.D.).</li> </ul>
<b>2000 : Doctorat</b>	Travaux dirigés sur la physique des semi-conducteurs et des composants électroniques à l'IUT de Génie Electrique et Informatique Industrielle. Elèves de première année. Volume horaire 25h.
<b><u>Encadrements</u></b>	
<b>2012</b>	Encadrement d'une étudiante de M2 dans le cadre de son stage « <i>Etude par microscopie à force atomique en mode non-contact de la reconstruction 3x3 du 6H-SiC(0001) et d'autoassemblages moléculaires sur NaCl(001) et RbCl(001)</i> ». Cette étudiante a débuté sa thèse en Sept.2012.
<b>2011</b>	Encadrement d'un étudiant de M1 dans le cadre de son stage « <i>Microscopie à force atomique à haute fréquence</i> ».
<b>2010</b>	Encadrement d'un étudiant de M2 dans le cadre de son stage « <i>Optimisation de la reconstruction 3x3 de la surface 6H-SiC(0001) sur de larges domaines</i> ».
<b>2006</b>	Tuteur d'un étudiant en thèse, Rémy Pawlak, dans l'équipe sur le sujet « <i>Auto-assemblage et polymérisation 2D de molécules organiques en surface</i> ». Thèse soutenue le 03/12/2009.
<b>2005</b>	Encadrement d'un étudiant de M1 dans le cadre de son stage : « <i>Etude de la reconstruction 2x1 du Si(001) par microscopie à effet tunnel</i> ».

**2002 :  
post-doctorat**

- Début d'encadrement<sup>22</sup> d'un étudiant, Lars Zimmerli, dans le cadre de sa thèse concernant la croissance de monocouches de molécules ordonnées sur des surfaces isolantes.
- Encadrement d'une étudiante pendant 2 mois pour le développement d'une interface utilisateur sous LabVIEW<sup>TM</sup> pour la mesure et l'exploitation du bruit thermique des leviers de non-contact.

**2001 :  
ATER**

Encadrement d'un visiteur japonais pendant 1 mois dans le cadre du développement de simulations numériques.

**2000 :  
Doctorat**

Encadrement d'un étudiant dans le cadre de son stage de M1 de l'université Bordeaux I: « *Microscopie de force dynamique : traitement des nanopointes et étude de leur signature* ».

---

<sup>22</sup> Ce tutorat n'a pas eu l'occasion de se terminer avant la fin de mon post-doctorat.

## Compétences en informatique et NTIC

### Administration système

- Développement et gestion de l'administration système du réseau d'ordinateurs de l'équipe de Bordeaux (OS : Windows NT4.0).
- Configuration et administration des contrôleurs de domaine primaire et secondaire, administration des stations de travail.
- Gestion de la base de données des utilisateurs (profiles, données), droits NTFS, définition de stratégies de sécurité.
- Automatisation de tâches, scripts.

### NTIC

- Connaissance avancée des systèmes professionnels Microsoft Windows 2000 et XP (notamment orientés pour l'administration système)
- Gestion de serveurs FTP et HTML

### Logiciels

- LaTeX (interface WinEdit, compilateur MikeTeX) (connaissances avancées)
- Igor (connaissances avancées)
- LabVIEW™ (connaissances avancées : multithreading avec occurrences et notificateurs, interfaces utilisateurs avec gestion de queue d'évènements, I/O analogues et digitaux,...)
- Utilitaires de bureautique (connaissances avancées)
- Programmation C et C++ (connaissances avancées)
- Corel Draw11 (connaissances avancées)
- Matlab (connaissances avancées)
- Maple (bonne connaissance)
- SolidWorks, AutoCAD (notions)

## Liste de publications<sup>23</sup>

- 1999**
- P1. « Growth kinetics of a nanoprotuberance under the action of an oscillating nanotip. » J.-P.Aimé, D.Michel, R.Boisgard and L.Nony, **Phys. Rev. B** 59(3), 2407-2416 (1999).
- P2. « Relationship between the non linear dynamic behavior of an oscillating tip-microlever and the contrast at the atomic scale. » J.-P.Aimé, G.Couturier, R.Boisgard, L.Nony, **Appl. Surf. Sci.** 140, 333-338 (1999).
- P3. « Physics and physical chemistry at the nanotip scale: fundamental investigation in the mechanical response of soft materials with an atomic force microscope. » S.Marsaudon, L.Nony, D.Michel, J.-P.Aimé, chapter in the book « Microstructure and tribology of polymers surfaces » **A.C.S. Symposium series**.
- P4. « Non linear dynamic behavior of an oscillating tip-microlever system and the contrast at the atomic scale. » J.-P.Aimé, R.Boisgard, L.Nony, G.Couturier, **Phys. Rev. Lett.** 82(17), 3388-3391 (1999).
- P5. « Non linear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode. » L.Nony, R.Boisgard and J.-P.Aimé, **J. Chem. Phys.** 111(4), 1615-1627 (1999).
- 2001**
- P6. « Influence of non contact dissipation in Tapping mode: attempt to extract quantitative information on the surface properties with the local force probe method. » J.-P.Aimé, R.Boisgard, L.Nony, G.Couturier, **J. Chem. Phys.** 114(11), 4945-4954 (2001).
- P7. « Structural Characterization of Self-Assembled Monolayers Chemically Bonded on Silica Wafers by Dynamical Force Microscopy » S.Navarre, F.Choplin, B.Bennetau and L.Nony, J.-P.Aimé, **Langmuir** 17, 4844-4850 (2001).
- P8. « DNA properties investigated by dynamic force microscopy. » L.Nony, R.Boisgard, J.-P.Aimé, **Biomacromolecules** 2, 827-835 (2001).
- P9. « Stability criterions of an oscillating tip-cantilever system in dynamic force microscopy. » L.Nony, R.Boisgard, J.-P.Aimé, **Eur. Phys. J. B** 24, 2219-229 (2001).
- 2002**
- P10. « Dissipation induced by attractive interaction in dynamic force microscopy: contribution of adsorbed water layers. » L.Nony, T.Cohen-Bouhacina, J.-P.Aimé, **Surf. Sci.** 499, 152-160 (2002).
- P11. « Stability of an oscillating tip-cantilever system in NC-AFM: theoretical and numerical investigations. » G.Couturier, L.Nony, R.Boisgard, J.-P.Aimé, **J. Appl. Phys.** 91(4), 2537-2543 (2002).
- P12. « Stability analysis of an oscillating tip-cantilever system in NC-AFM. » G.Couturier, L.Nony, R.Boisgard, J.-P.Aimé, **Appl. Surf. Sci.** 188, 341-348 (2002).
- P13. « Simulation of fluctuation and dissipation in dynamic force microscopy. » H.Nanjo, L.Nony, M.Yoneya, N.Sanada, T.Iijima, J.-P.Aimé, **Appl. Surf. Sci.** 188, 349-354 (2002).
- 2003**
- P14. « Non-Contact Atomic Force Microscopy: stability criterion and dynamical responses of the frequency shift and damping signal. » G.Couturier, R.Boisgard, L.Nony and J.-P.Aimé, **Rev. Sci. Instr.** 74(5), 2726-2734 (2003).
- P15. « Simulation of Section Curve by Phase Constant Dynamic Mode Atomic Force Microscopy in non-contact situation. » H.Nanjo, L.Nony, M.Yoneya, J.-P.Aimé, **Appl. Surf. Sci.** 210, 49-53 210, 49-53 (2003).
- P16. « The Cu(100)-c(2x2)N structure studied by combined NC-AFM/STM. » S.Schär, R.Bennewitz, T.Eguchi, E.Gnecco, O.Pfeiffer, L.Nony, E.Meyer, **Appl. Surf. Sci.** 210, 43-48 (2003).
- 2004**
- P17. « Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces investigated by UHV non-contact AFM » L.Nony, R.Bennewitz, O.Pfeiffer, E.Gnecco, E.Meyer, T.Eguchi, A.Gourdon, C.Joachim, **Nanotechnology** 15, S91-S96 (2004).
- P18. « Distance dependence of Force and Dissipation in nc-AFM on Cu(100) and Al(111) » O.Pfeiffer, L.Nony, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, **Nanotechnology** 15, S101-S107 (2004).
- P19. « Ordered molecular assemblies confined in nanostructures on an insulator » L.Nony, E.Gnecco, R.Bennewitz, A.Baratoff, A.Alkaskas, O.Pfeiffer, S.Maier, A.Wetzel, E.Meyer and C.Gerber, **Nanoletters** 4, 2185-2189 (2004).

<sup>23</sup>

La majeure partie de ces publications est en libre accès sur ma page web personnelle, mentionnée en en-tête de ce CV, ainsi que sur le serveur d'archives en ligne du CNRS : <http://hal.archives-ouvertes.fr/>

2005

P20. « Force Microscopy on insulators: Imaging of organic molecules »  
O.Pfeiffer, E.Gnecco, L.Zimmerli, E.Meyer, L.Nony, R.Bennewitz, F.Diederich, H.Fanf, D.Bonifazi, **J. Phys.: conference series** 19, 166-174 (2005).

2006

P21. « A nc-AFM simulator with Phase Locked Loop frequency detection and excitation »  
L.Nony, D.Schär, A.Baratoff, A.Wetzel, R.Bennewitz, O.Pfeiffer, E.Meyer, **Phys. Rev. B** 74, 235439 (2006).

2008

P22. « Investigation of organic supramolecules by scanning probe microscopy in ultra-high vacuum »  
L.Nony, E.Gnecco and E.Meyer. Chapter in the book "Applied Scanning Probe Methods II" (Eds. B. Bhushan and H. Fuchs), **Springer-Verlag Berlin Heidelberg** (2006) (DOI 10.1007/b137427).

P23. « Analytical approach to the local contact potential difference on (100) ionic surfaces: implications for KPFM »

F.Bocquet, L.Nony, Ch.Loppacher and Th.Glatzel, **Phys. Rev. B** 78, 035410 (2008)

P24. « Evolution of the Electronic Structure at the Interface between a Thin Film of Halogenated Phthalocyanine and the Ag(111) Surface »

L.Giovanelli, P.Amsalem, J.M.Themlin, Y.Ksari, M.Abel, L.Nony, M.Koudia, F.Bondino, E.Magnano, M.Mossoyan-Deneux, and L.Porte, **J. Phys. Chem. C** 112, 8654-8661 (2008)

P25. « Interface dipole formation of different ZnPcCl8 phases on Ag(111) observed by Kelvin probe force microscopy »

P.Milde, U.Zerweck, L.Eng, M.Abel, L.Giovanelli, L.Nony, M.Mossoyan, L.Porte, and Ch.Loppacher, **Nanotechnology** 19, 305501 (2008)

2009

P26. « On the relevance of the atomic-scale contact potential difference by amplitude modulation- and frequency modulation-Kelvin probe force microscopy »

L.Nony, F.Bocquet, Ch.Loppacher and Th.Glatzel, **Nanotechnology** 20, 264014 (2009)

P27. « Robust supramolecular network on Ag(111): hydrogen-bond enhancement through partial alcohol dehydrogenation »

R.Pawlak, S.Claire, V.Oison, M.Abel, O.Ourdjini, N.A.A.Zwaneveld, D.Gigmes, D.Bertin, L.Nony and L.Porte, **ChemPhysChem** 10, 1032-1035 (2009)

P28. « Understanding the Atomic-Scale Contrast in Kelvin Probe Force Microscopy »

L.Nony, A.S.Foster, F.Bocquet and Ch.Loppacher **Phys. Rev. Lett.** 103, 036802 (2009)

2010

P29. « Supramolecular Assemblies of 1,4-Benzene Diboronic Acid on KCl(001) »

R.Pawlak, L.Nony, F.Bocquet, V.Oison, M.Sassi, J.-M.Debierre, Ch.Loppacher, and L.Porte, **J. Phys. Chem. C** 114, 9290-9295 (2010)

2011

P30. « Polarization effects in noncontact atomic force microscopy: A key to model the tip-sample interaction above charged adatoms »

F.Bocquet, L.Nony, and Ch.Loppacher, **Phys. Rev. B** 83, 035411 (2011)

P31. « Contribution of the numerical approach to Kelvin Probe Force Microscopy on the atomic-scale »,

L.Nony, A.S.Foster, F.Bocquet and Ch.Loppacher, Chapter in the book "Kelvin Probe Force Microscopy", (Eds. Sascha Sadewasser & Thilo Glatzel), **Springer-Verlag Berlin Heidelberg** (2011) (DOI 10.1007/978-3-642-22566-6)

P32. « FPGA-based programmable digital PLL with very high frequency resolution »

J.Bouloc, L.Nony, C.Loppacher, W.Rahajandraibe, F.Bocquet, L.Zaid, **Electronics, Circuits and Systems(ICECS), 2011 18th IEEE International Conference on**, 2011, Page(s): 370 – 373.

2012

P33. « Self-organized growth of molecular arrays at surfaces »

L.Porte et al., **Int. J. Nanotechnology** 9(3,4,5,6,7), p325-354 (2012)

P34. « Graphite, graphene on SiC, and graphene nanoribbons: Calculated images with a numerical FM-AFM »

F.Castanié, L.Nony, S.Gauthier and X.Bouju, **Beilstein J. of Nanotechnology** 3, p301-311 (2012)

P35. « Dipole-driven self-organization of zwitterionic molecules on alkali halide surfaces »

L.Nony et al., **Beilstein J. of Nanotechnology** 3, p285-293 (2012)

P36. « Inhomogeneous relaxation of a molecular layer on an insulator due to compressive stress »

F.Bocquet, L.Nony, S.C.B.Mannsfeld, V.Oison, R.Pawlak, L.Porte and Ch.Loppacher, **Phys. Rev. Lett.** 108, 206103 (2012)



## Contributions à des congrès (depuis 2001)

- 2001**
- C1. **Janvier 2001** : Smarton Program (Cambridge, Angleterre) :  
« *Physical and chemical properties of DNA investigated by dynamic force microscopy* » **L.Nony**, R.Boisgard, J.-P.Aimé (affiche).
- C2. **Août 2001** : Séminaire au laboratoire IBM (Zurich, Suisse) :  
« *Experimental results and theoretical approach on non-contact dissipation* » **L.Nony**.
- 2002**
- C3. **Février 2002** : 9<sup>th</sup> MEL-ARI/NID Workshop (Catania, Italie) :  
« *UHV AFM and nanostencil* » CEMES/CNRS: S.Gauthier, H.Tang, T.Zambelli, A.Piednoir, A.Gourdon, C.Joachim; University of Basel: R.Bennewitz, E.Gnecco, S.Schär, O.Pfeiffer, **E.Meyer**; Tokyo University : T. Eguchi ; TU Dresden : Ch.Loppacher ; IBM Research Lab.: R.Schlittler, L.Nony, C.Gerber, R.Allenspach (communication orale).
- C4. **Août 2002** : 5<sup>th</sup> International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, (Montréal, Canada) :  
« *Investigation of organic molecules on metals and insulators by UHV NC-AFM* » **L.Nony**, R.Bennewitz, E.Gnecco, O.Pfeiffer, S.Schär, A.Wetzel, T.Eguchi, R.Schlittler, E.Meyer (communication orale).  
« *Robust inversion algorithm for constant-amplitude dynamic mode atomic force microscopy in noncontact situation* » O.Pfeiffer, R.Hoffman, L.Nony, **A.Baratoff**, R.Bennewitz and E.Meyer (affiche).
- C5. **Août 2002** : Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique. Energie, Matériaux et Télécommunications, (Québec, Canada) :  
« *High-resolution force and dissipation microscopy* » R.Bennewitz, O.Pfeiffer, V.Barwich, S.Schär, **L.Nony**, E.Gnecco, A.Baratoff, and E.Meyer (communication orale).
- C6. **Septembre 2002** : Trends in Nanotechnology (Santiago de Compostella, Espagne) :  
« *Investigation of Organic Molecules on Surfaces by UHV NC-AFM* » **L.Nony**, R.Bennewitz, E.Gnecco, O.Pfeiffer, S.Schär, A.Wetzel, T.Eguchi, R.Schlittler, E.Meyer (affiche).
- 2003**
- C7. **Février 2003** : 11<sup>th</sup> MEL-ARI/NID Workshop (Toulouse, France) :  
« *Investigation of organic molecules on alkali halide crystals by UHV NC-AFM* » CEMES/CNRS: A.Gourdon, C.Joachim; University of Basel: **L.Nony**, R.Bennewitz, E.Gnecco, S.Schär, O.Pfeiffer, E.Meyer (affiche).
- C8. **Juin 2003** : 12<sup>th</sup> MEL-ARI/NID Workshop (Cork, Irlande) :  
« *Organic molecules on insulators investigated by nc-AFM* » CEMES/CNRS: A.Gourdon, C.Joachim; University of Basel: L.Nony, R.Bennewitz, E.Gnecco, S.Schär, O.Pfeiffer, **E.Meyer**; IBM Zurich: R.Schlittler, C.Gerber, R.Allenspach (communication orale).
- C9. **Août 2003** : 6<sup>th</sup> International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy (Dingle, Irlande) :  
« *Organic molecules on insulating surfaces investigated by UHV nc-AFM* » **L.Nony**, O.Pfeiffer, R.Bennewitz, E.Gnecco, E.Meyer (communication orale).  
« *A user-friendly nc-AFM simulator with PLL-controlled frequency detection and excitation.* » **L.Nony**, D.Schär, A.Wetzel, A.Baratoff, R.Bennewitz, O.Pfeiffer, E.Meyer (affiche).
- 2004**
- C10. **Mars 2004** : Réunion annuelle de la société Suisse de Physique (Neuchâtel, Suisse) :  
« *Confinement of molecular assemblies in atomically well-defined nanostructures on an insulating surface* ». **L.Nony et al.** (communication orale).  
« *A nc-AFM simulator with PLL-controlled frequency detection and excitation* » **L.Nony et al.**, (affiche).
- C11. **Juillet 2004** : 8<sup>th</sup> international conference on nanometer scale science and technology (NANO8) (Venise, Italie) :  
« *Ordered molecular assemblies confined on a nanostructured insulator : a UHV-AFM investigation* » **L.Nony et al.** (communication orale)
- C12. **Septembre 2004** : 7<sup>th</sup> International conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (Seattle, Etats-Unis) :  
« *Improved virtual nc-AFM with PLL-controlled frequency detection and excitation* » **L.Nony et al.** (affiche).  
« *Trapping and self-assembly of polar molecules in nanometer-sized pits on an insulator* » **L.Zimmerli**, L.Nony et al. (communication orale).
- 2006**
- C13. **30Juillet-4Août 2006**: International Conference on Nanoscience and Technology 2006 (Bâle, Suisse) :

- « *Studies using a virtual nc-AFM with PLL-controlled frequency detection and excitation* »  
**O.Pfeiffer**, L.Nony *et al.* (affiche)
- 2007
- C14. **16-20 Juillet 2006**: 9<sup>th</sup> International conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (Kobe, Japon) :  
 « *Kelvin Probe Force Microscopy -Limits of Resolution?* » **Th.Glatzel**, S.Maier, L.Zimmerli, A.Socoliuc, O.Pfeiffer, E.Gnecco, L.Nony, Ch.Werle, A.Tonin, H.-R.Hidber and E.Meyer (affiche)
- C15. **26-29 Mars 2007**: Forum des microscopies à champ proche (Aube, Fôret d’Orient, France) :  
 « *Conception d’un dispositif de préparation de substrats de SiC à réactivité variable en vue de l’auto-assemblage de molécules organiques* » **R.Pawlak**, L.Nony *et al.* (affiche)
- C16. **16-20 Septembre 2007** : 10<sup>th</sup> international nc-AFM conference (Antalya, Turquie) :  
 « *Addressing the issue of atomically resolved contact potential difference images in AM-KPFM on KBr with the nc-AFM simulator* » **L.Nony**, Th.Glatzel, O.Pfeiffer, S.Maier (communication orale).
- C17. **Décembre 2007**: 15<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (Atagawa, Japon) :  
 « *Atomically resolved KPFM measurements analyzed by a nc-AFM simulator* » **Th.Glatzel**, L.Nony (affiche).
- 2008
- C18. **17-21 Mars 2008** : Forum des microscopies à champ proche (Lalonde les maures, France) :  
 « *Applications et extensions du nc-AFM* » **L.Nony** (communication orale)
- C19. **27-28 Mars 2008** : X<sup>èmes</sup> journées thématiques de chimie théorique (Marseille, France) :  
 « *Exemples d’auto-assemblages moléculaires sur surfaces par AFM non-contact : étude à l’échelle de la molécule individuelle* » **L.Nony** (**conf. invitée** à l’initiative de S.Humbel, ISM2, [stephane.humbel@univ-cezanne.fr](mailto:stephane.humbel@univ-cezanne.fr))
- C20. **15-19 Septembre 2008** : 11<sup>th</sup> International conference on Non-contact Atomic Force Microscopy 2008 (Madrid, Espagne) :  
 « *Some aspects of high-resolution imaging with Kelvin Probe Force Microscopies* » **L.Nony** (communication orale)  
 « *Analytical and numerical approaches to the local contact potential difference on (001) ionic surfaces: implications for Kelvin Probe Force Microscopy* » **L.Nony**, F.Bocquet, Ch.Loppacher, Th.Glatzel (affiche)
- 2009
- C21. **Juin 2009**: Insitut für Physik (Bâle, Suisse) :  
 « *Understanding of atomic-scale contrast on alkali halides probed by KPFM* », **L.Nony** (**conf. invitée**, invitation à l’initiative de Th. Glatzel<sup>24</sup>)
- C22. **17-19 Juin 2009**: 11<sup>th</sup> International scanning probe microscopy conference (Madrid, Espagne) :  
 « *Two-dimensional growth of phenylene diboronic acid assisted by H-bonding* » R.Pawlak, **L.Nony**, F.Bocquet, M.Sassi, V.Oison, J.M. Debierre, L.Porte, Ch.Loppacher (affiche)  
 « *Contact potential difference on the atomic-scale probed by Kelvin Probe Force Microscopy: an imaging scenario* » **L.Nony**, A.S.Foster, F.Bocquet, Ch.Loppacher (communication orale)
- C23. **10-14 Août 2009** : 12<sup>th</sup> International conference on Non-contact Atomic Force Microscopy 2009 (Yale, Etats-Unis) :  
 « *Two-dimensional growth of phenylene diboronic acid assisted by H-bonding* » R.Pawlak, L.Nony, F.Bocquet, M.Sassi, V.Oison, J.M. Debierre, L.Porte, **Ch.Loppacher** (communication orale)  
 « *Contact potential difference on the atomic-scale probed by Kelvin Probe Force Microscopy: an imaging scenario* » L.Nony, A.Foster, F.Bocquet, **Ch.Loppacher** (affiche)
- 2010
- C24. **18 Octobre 2010**: Workshop on “New trends in electrical characterization by scanning probe microscopies”, Fondation Nanosciences (Grenoble, France) :  
 « *Advances in Kelvin Probe Force Microscopy on the atomic-scale: charge state characterization and chemical identification* », **L.Nony**, F.Bocquet, Ch.Loppacher (**conf. invitée** à l’initiative de F.Bertin, CEA Grenoble, [françois.bertin@cea.fr](mailto:françois.bertin@cea.fr))
- C25. **25 Novembre 2010**: Colloque franco-japonais organisé au CEMES (Toulouse, France) :  
 « *Advances in Kelvin Probe Force Microscopy on the atomic-scale: charge state characterization and chemical identification* », **L.Nony**, F.Bocquet, Ch.Loppacher (**conf. invitée** à l’initiative de X.Bouju<sup>24</sup>, CEMES)
- 2011
- C26. **28 Mars-1<sup>er</sup> Avril 2011** : Forum des microscopies à sonde locale (Ecully, France) :  
 « *Microscopie de force en mode non-contact* », **L.Nony** (**conf. invitée** à l’initiative du comité scientifique du forum)

<sup>24</sup>

Cf. coordonnées dans la section « Collaborations & responsabilités scientifiques »

2012

- C27. **18-22 Septembre 2011:** 14<sup>th</sup> International conference on nc-AFM, Lindau (Allemagne) :  
« *Polarization effects and charge state characterization in nc-AFM* » F.Bocquet, **L.Nony**, Ch.Loppacher (communication orale).  
« *Extended 2-dimensionnal growth of hexahydroxytriphenylene molecules on KCl* » L.Nony, F.Bocquet, S.Mannsfeld, V.Oison, F.Para, L.Porte, and **Ch.Loppacher** (communication orale).  
« *All digital PLL based control system for high-frequency NC-AFM cantilevers* » J.Bouloc, **L.Nony**, W.Rahajandraibe, F.Bocquet, L.Zaid and Ch.Loppacher (affiche).  
« *The role of a molecular dipole on the adsorption on an ionic surface* » L.Nony, F.Bocquet, F.Para, F.Chérioux, E.Duverger, F.Palmino, V.Luzet, L.Porte, and **Ch.Loppacher** (affiche).  
« *Single molecule in a tip-surface junction : Modeling and calculations in the context of non-contact AFM* » **F.Castanié**, L.Nony, S.Gauthier and X.Bouju (affiche)
- C28. **1-5 Juillet 2012:** 15<sup>th</sup> International conference on nc-AFM, Cesky Krumlov (Rép. Tchèque) :  
« *Self\_organization of zwitterionic molecules on alkali halide surfaces* » **L.Nony**, F.Bocquet, F.Palmino, F.Chérioux and Ch.Loppacher (affiche)  
« *Inhomogeneous relaxation of a molecular layer on an insulator due to compressive stress* » **L.Nony**, F.Bocquet, S.Mannsfeld, V.Oison, R.Pawlak, L.Porte and Ch.Loppacher (comm. orale)
- C29. **23-27 Juillet 2012:** International Conference on Nanoscience and Technology 2012 (Paris, France) :  
« *Dipole-driven self-organization of zwitterionic molecules on alkali halide surfaces* » **L.Nony**, F.Bocquet, F.Para, F.Chérioux, E.Duverger, F.Palmino, V.Luzet and Ch.Loppacher (comm. orale)  
« *Inhomogeneous relaxation of a molecular layer on an insulator due to compressive stress* » **L.Nony**, F.Bocquet, S.Mannsfeld, V.Oison, R.Pawlak, L.Porte and Ch.Loppacher (comm. orale)
- C30. **13-18 Janvier 2013 :** ARTIST Winter Workshop (Les Houches, France) :  
« *Influence of alkali halides crystals on the growth of molecular layers* » **L.Nony**, F.Bocquet, A.Amrous, F.Para and Ch.Loppacher (**conf. invitée** à l'initiative de André Gourdon<sup>25</sup>, CEMES)

2013

---

<sup>25</sup> gourdon@cemes.fr



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] *Proceedings of the International conference on non-contact AFM : 2012-Cesky Krumlov (Czech Republic); 2011-Lindau (Germany); 2010-Kanazawa (Japan); 2009 New Haven (USA); 2008-Madrid (Spain); 2007-Antalya (Turkey); 2006-Kobe (Japan); 2005-Bad Essen (Germany); 2004-Seattle (USA); 2003-Dingle (Ireland); 2002-Montreal (Canada); 2001-Kyoto (Japan); 2000-Hamburg (Germany); 1999-Pontresina (Switzerland); and 1998-Osaka (Japan).*
- [2] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer. Transient photoconductivity in a discotic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :457–460, 1993.
- [3] J.-P. Aimé, D. Michel, R. Boisgard, and L. Nony. Growth kinetics of a nanoprotuberance under the action of an oscillating nanotip. *Phys. Rev. B*, 59 :2407–2416, 1999.
- [4] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, 69 :668, 1991.
- [5] T.L. Andresen, F.C. Krebs, N. Thorup, and K. Bechgaard. Crystal structure of 2,3,6,7,10,11-oxytriphenylenes. implications for columnar discotic mesophases. *Chem. Mater.*, 12 :2428–2433, 2000.
- [6] T. Arai and M. Tomitori. Observation of electronic states on si(111)-7x7 through short-range attractive force with noncontact atomic force spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :256101, 2004.
- [7] A. Aviram and M.A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.*, 29 :277, 1974.
- [8] Y. Azuma, M. Kanehara, T. Teranishi, and Y. Majima. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :016108, 2006.
- [9] C. Barth and C.R. Henry. Kelvin probe force microscopy on surfaces of uhv cleaved ionic crystals. *Nanotechnology*, 17 :S155–S161, 2006.
- [10] C. Barth and C.R. Henry. Surface double layer on (001) surfaces of alkali halide crystals : A scanning force microscopy study. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :136804, 2007.
- [11] C. Barth and C.R. Henry. Imaging suzuki precipitates on nacl : Mg<sup>2+</sup>(001) by scanning force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :096101, 2008.
- [12] C. Barth and C.R. Henry. Nacl(001) surfaces nanostructured by suzuki precipitates : a scanning force microscopy study. *New J. Phys.*, 11 :043003, 2009.
- [13] C. Barth, A.S. Foster, M. Reichling, and A.L. Shluger. Contrast formation in atomic resolution scanning force microscopy on caf<sub>2</sub>(111) : experiment and theory. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :2061–2079, 2001.
- [14] C. Barth, T. Hynninen, M. Bielecki, C.R. Henry, A.S. Foster, F. Esch, and U. Heiz. Afm tip characterization by kelvin probe force microscopy. *New J. Phys.*, 12 :093024, 2010.

- [15] C. Barth, M. Gingras, A.S. Foster, A.Gulans, G.Félix, T.Hynninen, R. Peresutti, and C.R. Henry. Two-dimensional nanostructured growth of nanoclusters and molecules on insulating surfaces. *Adv. Mat.*, 2012.
- [16] J.V. Barth. Molecular architectonic on metal surfaces. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 58 : 375–407, 2007.
- [17] E. Bauer. Phaenomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflaechen.i. *Z. Kristallogr.*, 110 :372–394, 1958.
- [18] E. Bauer. Phaenomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflaechen.ii. *Z. Kristallogr.*, 110 :395–431, 1958.
- [19] R. Bennewitz, A.S. Foster, L.N. Kantorovich, M. Bammerlin, C. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer, and A.L. Shluger. Atomically resolved edges and kinks of nacl islands on cu(111) : Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 62 (3) :2074–2084, 2000.
- [20] R. Bennewitz, S. Schär, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such, J. Kolodziej, and M. Szymonski. Atomic resolution images of radiation damage in kbr. *Surf. Sci.*, 474 :L197–L202, 2001.
- [21] S. Berner, M. de Wild, L. Ramoino, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Gütherodt, H. Suzuki, D. Schlettwein, and T.A. Jung. Adsorption and two-dimensional phases of a large polar molecules : Sub-phtalocyanin on ag(111). *Phys. Rev. B*, 68 :115410, 2003.
- [22] F. Bocquet, L. Nony, C. Loppacher, and T. Glatzel. Analytical approach to the local contact potential difference on (001) ionic surfaces : Implications for kelvin probe force microscopy. *Phys. Rev. B*, 78 :035410, 2008.
- [23] F. Bocquet, L. Nony, and C. Loppacher. Polarization effects in noncontact atomic force microscopy : A key to model the tip-sample interaction above charged adatoms. *Phys. Rev. B*, 83 :035411, 2011.
- [24] F. Bocquet, L. Nony, S.C.B. Mannsfeld, V. Oison, R. Pawlak, L. Porte, and C. Loppacher. Inhomogeneous relaxation of a molecular layer on an insulator due to compressive stress. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :206103, 2012.
- [25] S.A. Burke, J.M. Mativetsky, R. Hoffmann, and P. Grütter. Nucleation and sub-monolayer growth of c60 on kbr. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :096102, 2005.
- [26] S.A. Burke, J.M. Mativetsky, S. Fostner, and P. Grütter. C60 on alkali halides : Epitaxy and morphology studied by noncontact afm. *Phys. Rev. B*, 76 :035419, 2007.
- [27] S.A. Burke, W. Ji, J.M. Mativetsky, J.M. Topple, S. Fostner, H.-J. Gao, H. Guo, and P. Grütter. Strain induced dewetting of a molecular system : Bimodal growth of ptcda on nacl. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :186104, 2008.
- [28] S.A. Burke, J.M. LeDue, Y. Miyahara, J.M. Topple, S. Fostner, and P. Grütter. Determination of local contact potential difference of ptcda on nacl : a comparison of techniques. *Nanotechnology*, 20 :264012, 2009.



- [29] S.A. Burke, J.M. LeDue, J.M. Topple, S. Fostner, and Peter Grütter. Relating the functional properties of an organic semiconductor to molecular structure by nc-afm. *Advanced Materials*, 21 :1–5, 2009.
- [30] S.A. Burke, J.M. Topple, and P. Grütter. Molecular dewetting on insulators. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 :423101, 2009.
- [31] Sarah A. Burke. *Building foundations for molecular electronics : growth of organic molecules on alkali halides as prototypical insulating substrates*. PhD thesis, Mc Gill University, 2008.
- [32] F. Castanié, L. Nony, S. Gauthier, and X. Bouju. Graphite, graphene on sic, and graphene nanoribbons : Calculated images with a numerical fm-afm. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3 :301–311., 2012.
- [33] F. Castanié, L. Nony, S. Gauthier, and X. Bouju. Image calculations with a numerical frequency-modulation atomic force microscope. *J. Phys. Chem. C*, 117 : 10492–10501, 2013.
- [34] Fabien Castanié. *Approche numérique et théorique du microscope à force atomique : interaction, dynamique et imagerie*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2012.
- [35] J. Colchero, A. Gil, and A.M. Beró. Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 64 :245403, 2001.
- [36] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.*, 107 :926, 2007.
- [37] G. Couturier, R. Boisgard, L. Nony, and J.-P. Aimé. Noncontact atomic force microscopy : stability criterion and dynamical responses of the shift of frequency and damping signal. *Rev. Sci. Instrum.*, 74(5) :2726–2734, 2003.
- [38] G. Couturier, R. Boisgard, D. Dietzel, and J.-P. Aimé. Damping and instability in non-contact atomic force microscopy : the contribution of the instrument. *Nanotechnology*, 16 :1346–1353, 2005.
- [39] M.A. Venegas de la Cerda, J. Abad, A. Madgavkar, D. Martrou, and S. Gauthier. Step-induced tip polarity reversal investigated by dynamic force microscopy on kbr(001). *Nanotechnology*, 19 :045503, 2008.
- [40] T. Dienel, C. Loppacher, S.C.B. Mannsfeld, R. Forker, and T. Fritz. Growth-mode-induced narrowing of optical spectra of an organic adlayer. *Advanced Materials*, 20 :959, 2008.
- [41] P. Dieska, I. Stich, and R. Pérez. Covalent and reversible short-range electrostatic imaging in noncontact atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :216401, 2003.
- [42] C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced Materials*, 14 :99–117, 2002.
- [43] I. Dorofeyev, H. Fuchs, G. Wenning, and B. Gotsmann. Brownian motion of microscopic solids under the action of fluctuating electromagnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 83(12) :2402–2405, 1999.

- [44] U. Dürig. Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 75(3) :433, 1999.
- [45] U. Dürig. Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 76(9) :1203, 2000.
- [46] G. Elias, T. Glatzel, E. Meyer, A. Schwarzman, A. Boag, and Y. Rosenwaks. The role of the cantilever in kelvin probe force microscopy measurements. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2 :252–260, 2011.
- [47] G.H. Enevoldsen, T. Glatzel, M.C. Christensen, J.V. Lauritsen, and F. Besenbacher. Atomic scale kelvin probe force microscopy studies of the surface potential variations on the tio<sub>2</sub>(110) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :236104, 2008.
- [48] J. Erskine-Murray. On contact electricity of metals. *Proc. Roy. Soc. London*, 63(389-400) :113–146, 1898. URL <http://rspl.royalsocietypublishing.org/content/63/389-400/113.full.pdf>.
- [49] T. Faury, S. Clair, M. Abel, F. Dumur, D. Gignes, and L. Porte. Sequential linking to control growth of a surface covalent organic framework. *J. Phys. Chem. C*, 116(7) :4819–4823, 2012.
- [50] M. Fendrich and T. Kunstmann. Organic molecular nanowires : N,n'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on kbr(001). *Appl. Phys. Lett.*, 91 :023101, 2007.
- [51] M. Fendrich, T. Kunstmann, D. Paulkowski, and R. Möller. Molecular resolution in dynamic force microscopy : topography and dissipation for weakly interacting systems. *Nanotechnology*, 18 :084004, 2007.
- [52] M. Fendrich, M. Lange, C. Weiss, T. Kunstmann, and R. Möller. N,n'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on alkali halide (001) surfaces. *J. Appl. Phys.*, 105 :094311, 2009.
- [53] A.S. Foster, C. Barth, and C.R. Henry. Chemical identification of ions in doped nacl by scanning force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :256103, 2009.
- [54] R. Garcia and R. Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surf. Sci. Repts.*, 47 :197–301, 2002.
- [55] R. Garcia, C.J. Gomez, N.F. Martinez, S. Patil, C. Dietz, and R. Magerle. Identification of nanoscale dissipation processes by dynamic atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :016103, 2006.
- [56] M. Gauthier, R. Pérez, T. Arai, M. Tomitori, and M. Tsukada. Interplay between nonlinearity, scan speed, damping and electronics in frequency modulation atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 89(14) :146104, 2002.
- [57] S.A. Ghasemi, S. Goedecker, A. Baratoff, T. Lenosky, E. Meyer, and H.J. Hug. Ubiquitous mechanisms of energy dissipation in noncontact atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :236106, 2008.
- [58] F.J. Giessibl. Atomic resolution of silicon(111)7x7 by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, 267(68) :1451–1455, 1995.

- [59] F.J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 56(24) :16010–16015, 1997.
- [60] F.J. Giessibl. Atomic resolution on si(111)7×7 by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. *Appl. Phys. Lett.*, 76(11) :1470, 2000.
- [61] F.J. Giessibl. A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 78(1) : 123, 2001.
- [62] F.J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75 :949–983, 2003.
- [63] F.J. Giessibl and H. Bielefeldt. Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 61(15) :9968, 2000.
- [64] F.J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart. Subatomic features on the silicon (111)-(737) surface observed by atomic force microscopy. *Science*, 289 :422–425, 2000.
- [65] A. Gil, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A.M. Baró. Electrostatic force gradient signal : resolution enhancement in electrostatic force microscopy and improved kelvin probe microscopy. *Nanotechnology*, 14 :332, 2003.
- [66] T. Glatzel, D. Fuertes Marrón, T. Schedel-Niedrig, S. Sadewasser, and M.C. Lux-Steiner. Cugase2 solar cell cross section studied by kelvin probe force microscopy in ultrahigh vacuum. *Appl. Phys. Lett.*, 81(11) :2017–2019, 2002.
- [67] T. Glatzel, S. Sadewasser, and M. Lux-Steiner. Amplitude or frequency modulation-detection in kelvin probe force microscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 210 : 84–89, 2003.
- [68] T. Glatzel, H. Hoppe, N.S. Sariftci, M.C. Lux-Steiner, and M. Komiyama. Kelvin probe force microscopy study of conjugated polymer/fullerene organic solar cells. *Jap. J. Appl. Phys.*, 44(7B) :5370–5373, 2005.
- [69] T. Glatzel, L. Zimmerli, S. Koch, S. Kawai, and E. Meyer. Molecular assemblies grown between metallic contacts on insulating surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 94 : 063303, 2009.
- [70] B. Grévin, R. Demadrille, M. Linares, R. Lazzaroni, and Philippe Leclère. Probing the local conformation within pi-conjugated one-dimensional supramolecular stacks using frequency modulation atomic force microscopy. *Adv. Mat.*, 21 :4124–4129, 2009.
- [71] L. Gross, R.R. Schlittler, G. Meyer, A. Vanhaverbeke, and R. Allenspach. Fabrication of ultrathin magnetic structures by nanostencil lithography in dynamic mode. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :093121, 2007.
- [72] L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F.J. Giessibl, and G. Meyer. Measuring the charge state of an adatom with noncontact atomic force microscopy. *Science*, 324 :1428–1431, 2009.
- [73] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, and G. Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, 325 :1110–1114, 2009.

- [74] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, G. Meyer, R. Ebel, W.M. Abdel-Mageed, and M. Jaspars. Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy. *Nature Chemistry*, 2 :821–825, 2010.
- [75] L. Gross, R.R. Schlittler, G. Meyer, and R. Allenspach. Magnetologic devices fabricated by nanostencil lithography. *Nanotechnology*, 21 :325301, 2010.
- [76] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, and G. Meyer. Bond-order discrimination by atomic force microscopy. *Science*, 337 :1326, 2012.
- [77] B. Grévin, M. Fakir, J. Hayton, M. Brun, R. Demadrille, and J. Faure-Vincent. Qplus afm driven nanostencil. *Rev. Sci. Instrum.*, 82 :063706, 2011.
- [78] H. Guo, D. Martrou, T. Zambelli, E. Dujardin, and S. Gauthier. Development of uhv dynamic nanostencil for surface patterning. *Rev. Sci. Instrum.*, 79 :103904, 2008.
- [79] D. G. Hall. *Boronic Acids : Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine*. Wiley-VCH, 2005.
- [80] A. J. Heinrich, C.P. Lutz, J.A. Gupta, and D.M. Eigler. Molecule cascades. *Science*, 298 :1381–1387, 2002.
- [81] S. Hembacher, F.J. Giessibl, J. Mannhart, and C.F. Quate. Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 100(22) :12539–12542, 2003.
- [82] A. Hinaut, K. Lekhal, G. Aivazian, S. Bataillé, A. Gourdon, D. Martrou, and S. Gauthier. Nc-afm study of the adsorption of hexamethoxytriphenylene on kbr(001). *J. Phys. Chem. C*, 115 :13338, 2011.
- [83] A. Hinaut, A. Pujol, F. Chaumeton, D. Martrou, A. Gourdon, and Sébastien Gauthier. An nc-afm and kpfm study of the adsorption of a triphenylene derivative on kbr(001). *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3 :221–229, 2012.
- [84] Antoine Hinaut. *Etude par microscopie à force atomique en mode non-contact et par microscopie de sonde de Kelvin de dérivés du triphénylène sur KBr(001) dans l'ultra-vide*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, 2012.
- [85] R. Hoffmann, M.A. Lantz, H.J. Hug, P.J.A. van Schendel, P. Kappenberger nad S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt. Atomic resolution imaging and force versus distance measurements on kbr(001) using low temperature scanning force microscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 188 :238–244, 2002.
- [86] R. Hoffmann, M.A. Lantz, H.J. Hug, P.J. A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt. Atomic resolution imaging and frequency versus distance measurements on nio(001) using low-temperature scanning force microscopy. *Phys. Rev. B*, 67 :085402, 2003.
- [87] R. Hoffmann, L.N. Kantorovich, A. Baratoff, H.J. Hug, and H.-J. Güntherodt. Sublattice identification in scanning force microscopy on alkali halide surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :146103, 2004.

- [88] R. Hoffmann, A. Baratoff, H.J. Hug, H.-R. Hidber, H.v Löhneysen, and H.-J. Güntherodt. Mechanical manifestations of rare atomic jumps in dynamic force microscopy. *Nanotechnology*, 18 :395503, 2007.
- [89] R. Hoffmann, D. Weiner, A. Schirmeisen, and A. S. Foster. Sublattice identification in scanning force microscopy of the nacl(001) surface. *Physical Review B*, 80 :115426, 2009.
- [90] H. Hölscher, W. Allers, U.D. Schwarz, and R. Wiesendanger. Determination of tip-sample interaction potentials by dynamic force spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83(23) :4780, 1999.
- [91] D.E. Hooks, T. Fritz, and M.D. Ward. Epitaxy and molecular organization on solid substrates. *Adv. Mat.*, 13 :227–241, 2001.
- [92] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro. Wsxn : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.*, 78 :013705, 2007.
- [93] H. Sirringhaus J. Zaumseil. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. *Chem. Rev.*, 107 :1296, 2007.
- [94] H.O. Jacobs, P. Leuchtmann, O.J. Homan, and A. Stemmer. Resolution and contrast in kelvin probe force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 84(3) :1168–1173, 1998.
- [95] C. Joachim, J.K. Gimzewski, and A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408 :541–548, 2000.
- [96] S.V. Kalinin and A. Gruverman. *Scanning Probe Microscopy : Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale*. 2007.
- [97] L.N. Kantorovich. A simple non-equilibrium theory of non-contact dissipation force microscopy. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13(5) :945, 2001.
- [98] L.N. Kantorovich. Stochastic friction force mechanism of energy dissipation in noncontact atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 64 :245409, 2001.
- [99] L.N. Kantorovich and T. Trevethan. General theory of microscopic dynamical response in surface probe microscopy : From imaging to dissipation. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :236102, 2004.
- [100] S. Kawai and H. Kawakatsu. Atomically resolved dynamic force microscopy operating at 4.7 mhz. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :133103, 2006.
- [101] S. Kawai, S. Kitamura, D. Kobayashi, S. Meguro, and H. Kawakatsu. An ultrasmall amplitude operation of dynamic force microscopy with second flexural mode. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :193107, 2005.
- [102] S. Kawai, F. Rose, T. Ishii, and H. Kawakatsu. Atomically resolved observation of the quenched si(111) surface with small amplitude dynamic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 99 :104312, 2006.
- [103] S. Kawai, F. Rose, T. Ishii, and H. Kawakatsu. Atomically resolved observation of the quenched si(111) surface with small amplitude dynamic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 99 :104312, 2006.

- [104] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, and E. Meyer. Systematic achievement of improved atomic-scale contrast via bimodal dynamic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :220801, 2009.
- [105] S. Kawai, S. Maier, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, L. Zimmerli, L.-A. Fendt, F. Diederich, and E. Meyer. Cutting and self-healing molecular wires studied by dynamic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 95 :103109, 2009.
- [106] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, and E. Meyer. Ultrasensitive detection of lateral atomic-scale interactions on graphite (0001) via bimodal dynamic force measurements. *Phys. Rev. B*, 81 :085420, 2010.
- [107] S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, A. Baratoff, and E. Meyer. Interaction-induced atomic displacements revealed by drift-corrected dynamic force spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 83 :035421, 2011.
- [108] S. Kawai, R. Pawlak, T. Glatzel, and E. Meyer. Systematic measurement of penta-cene assembled on cu(111) by bimodal dynamic force microscopy at room temperature. *Phys. Rev. B*, 84 :085429, 2011.
- [109] S. Kawai, F. Federici Canova, T. Glatzel, T. Hynninen, E. Meyer, and A.S. Foster. Measuring electric field induced subpicometer displacement of step edge ions. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :146101, 2012.
- [110] S. Kawai, S. Hafizovic, T. Glatzel, A. Baratoff, and E. Meyer. Rapid reconstruction of a strong nonlinear property by a multiple lock-in technique. *Phys. Rev. B*, 85 :165426, 2012.
- [111] Lord Kelvin. Contact electricity of metals. *Phil. Mag.*, 46 :82–120, 1898.
- [112] S. Kitamura and M. Iwatsuki. High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 72 :3154, 1998.
- [113] S. Kitamura, K. Suzuki, and M. Iwatsuki. High resolution imaging of contact potential difference using a novel ultrahigh vacuum non-contact atomic force microscope technique. *Appl. Surf. Sci.*, 140 :265–270, 1999.
- [114] S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki, and C.B. Mooney. Atomic-scale variations in contact potential difference on au/si(111) 7×7 surface in ultrahigh vacuum. *Appl. Surf. Sci.*, 157 :222, 2000.
- [115] M. Kittelmann, P. Rahe, M. Nimmrich, C. Hauke, A. Gourdon, and A. Kühnle. On-surface covalent linking of organic building blocks on a bulk insulator. *ACS-Nano*, 5 :8420–8425, 2011.
- [116] M. Kittelmann, P. Rahe, A. Gourdon, and A. Kühnle. Direct visualization of molecule deprotonation on an insulating surface. *ACS Nano*, 6 :7406–7410, 2012.
- [117] J. Kokavecz, Z. Toth, Z.L. Horvath, P. Heszler, and A. Mechler. Novel amplitude and frequency demodulation algorithm for a virtual dynamic atomic force microscope. *Nanotechnology*, 17 :S173–S177, 2006.
- [118] M. Körner, F. Loske, M. Einax, A. Kühnle, M. Reichling, and P. Maass. Second-layer induced island morphologies in thin-film growth of fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :016101, 2011.



- [119] F. Krok, K. Sajewicz, J. Konior, M. Goryl, P. Piatkowski, and M. Szymonski. Lateral resolution and potential sensitivity in kelvin probe force microscopy : Towards understanding of the sub-nanometer resolution. *Phys. Rev. B*, 77(23) : 235427, JUN 2008. ISSN 1098-0121. doi : {10.1103/PhysRevB.77.235427}.
- [120] L. Kronik and Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena : theory, experiments and applications. *Surf. Sci. Repts.*, 37(1-5) :1-206, 1999.
- [121] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, T. Wagner, R. Mölller, and R. Hoffmann. Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on kbr(001). *Phys. Rev. B*, 71 :121403(R), 2005.
- [122] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, and L. Grill. Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth. *Nature Chemistry*, 4 :215-220, 2012.
- [123] J. Lamère, P. Lacroix, N. Farfan, J. Rivera, R. Santillan, and K.J. Nakatani. Synthesis, characterization and nonlinear optical (nlo) properties of a push-pull bisboronate chromophore with a potential electric field induced nlo switch. *J. Mater. Chem.*, 16 :2913-2920, 2006.
- [124] M.A. Lantz, H.J. Hug, P.J.A. van Schendel, R. Hoffmann, S. Martin, A. Baratoff, A. Abdurixit, H.-J. Güntherodt, and C. Gerber. Low temperature scanning force microscopy of the si(111)-7x7 surface. *Phys. Rev. Lett.*, 84(12) :2642-2645, 2000.
- [125] J.-M. Lehn. *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*. Verlag Chemie, 1995.
- [126] T. Leoni, O. Guillermet, H. Walch, V. Langlais, A. Scheuermann, J. Bonvoisin, and S. Gauthier. Controlling the charge state of a single redox molecular switch. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :216103, 2011.
- [127] C. Loppacher, M. Bammerlin, F.M. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H.-R. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Fast digital electronics for application in dynamic force microscopy using high-q cantilevers. *Appl. Phys. A*, 66 :S215-S218, 1998.
- [128] C. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, S. Schär, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Dynamic force microscopy of copper surfaces- atomic resolution and distance dependence of tip-sample interaction and tunneling current. *Phys. Rev. B*, 62(24) :16944, 2000.
- [129] C. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Lüthi, R. Schlittler, J.K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim. Direct determination of the energy required to operate a single molecule switch. *Phys. Rev. Lett.*, 90 : 066107, 2003.
- [130] C. Loppacher, U. Zerweck, and L. M. Eng. Kelvin probe force microscopy of alkali chloride thin films on au(111). *Nanotechnology*, 15 :S9, 2004.
- [131] C. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, E. Beyreuther, T. Otto, S. Grafström, and L.M. Eng. Fm demodulated kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking. *Nanotechnology*, 16 :S1-S6, 2005.

- [132] F. Loske and A. Kühnle. Manipulation of c60 islands on the rutile tio<sub>2</sub> (110) surface using noncontact atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 95 :043110, 2009.
- [133] F. Loske, R. Bechstein, J. Schütte, F. Ostendorf, M. Reichling, and A. Kühnle. Growth of ordered c60 islands on tio<sub>2</sub>(110). *Nanotechnology*, 20 :065606, 2009.
- [134] F. Loske, P. Rahe, and A. Kühnle. Contrast inversion in non-contact atomic force microscopy imaging of c60 molecules. *Nanotechnology*, 20 :264010, 2009.
- [135] J. Lübke, L. Tröger, S. Torbrügge, R. Bechstein, C. Richter, A. Kühnle, and M. Reichling. Achieving high effective q-factors in ultra-high vacuum dynamic force microscopy. *Meas. Sci. Technol.*, 21 :125501 (9pp), 2010.
- [136] S. Maier, L.-A. Fendt, L. Zimmerli, T. Glatzel, O. Pfeiffer, F. Diederich, and E. Meyer. Nanoscale engineering of molecular porphyrin wires on insulating surfaces. *Small*, 4 :1115–1118, 2008.
- [137] S.C.B. Mannsfeld and T. Fritz. Understanding organic-inorganic heteroepitaxial growth of molecules on crystalline substrates : Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 71 :235405, 2005.
- [138] S.C.B. Mannsfeld, K. Leo, and T. Fritz. Line-on-line coincidence : A new type of epitaxy found in organic-organic heterolayers. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :056104, 2005.
- [139] Y. Martin, D.W. Abraham, and H.K. Wickramasinghe. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 52 (13) :1103–1105, 1988.
- [140] J.M. Mativetsky, S.A. Burke, S. Fostner, and Peter Grütter. Nanoscale pits as templates for building a molecular device. *Small*, 3 :818–821, 2007.
- [141] T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes, and D. Stiévenard. Probing nanoscale dipole-dipole interactions by electric force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 92(16) : 166101, 2004.
- [142] W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummela, and S. Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf. Sci. Repts.*, 66 :1–27, 2011.
- [143] P. Milde, U. Zerweck, L.M. Eng, M. Abel, L. Giovanelli, L. Nony, M. Mossoyan, L. Porte, and C. Loppacher. Interface dipole formation of different znpccl<sub>8</sub> phases on ag(111) observed by kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology*, 19 :305501, 2008.
- [144] F. Mohn, L. Gross, N. Moll, and G. Meyer. Imaging the charge distribution within a single molecule. *Nature Nanotechnology*, 7(4) :227–231, 2012.
- [145] André Moliton. *Electronique et optoélectronique organiques*. Springer, 2011.
- [146] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer, Berlin, Germany, 2002.
- [147] S. Morita, F. Giessibl, and R. Wiesendanger, editors. *Non-Contact Atomic Force Microscopy*. Springer, 2009.
- [148] M. Nonnenmacher, M.P. O’Boyle, and H.K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 58 :2921–2923, 1991.

- [149] L. Nony, R. Boisgard, and J.-P. Aimé. Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode. *J. Chem. Phys.*, 111(4) : 1615–1627, 1999.
- [150] L. Nony, R. Boisgard, and J.-P. Aimé. Stability criterions of an oscillating tip-cantilever system in dynamic force microscopy. *Eur. Phys. J. B*, 24 :221–229, 2001.
- [151] L. Nony, T. Cohen-Bouhacina, and J.-P. Aimé. Dissipation induced by attractive interaction in dynamic force microscopy : contribution of adsorbed water layers. *Surf. Sci.*, 499 :152–160, 2002.
- [152] L. Nony, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, E. Gnecco, A. Baratoff, E. Meyer, T. Eguchi, A. Gourdon, and C. Joachim. Cu-tbpp and ptcda molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact afm. *Nanotechnology*, 15 : S91–S96, 2004.
- [153] L. Nony, E. Gnecco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzel, E. Meyer, and C. Gerber. Observation of individual molecules trapped on a nanostructured insulator. *Nano Lett.*, 4 :2185–2189, 2004.
- [154] L. Nony, A. Baratoff, D. Schär, O. Pfeiffer, A. Wetzel, and E. Meyer. Noncontact atomic force microscopy simulator with phase-locked-loop controlled frequency detection and excitation. *Phys. Rev. B*, 74 :235439, 2006.
- [155] L. Nony, F. Bocquet, C. Loppacher, and T. Glatzel. On the relevance of the atomic-scale contact potential difference by amplitude-modulation and frequency-modulation kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology*, 20 : 264014, 2009.
- [156] L. Nony, A.S. Foster, F. Bocquet, and C. Loppacher. Understanding the atomic-scale contrast in kelvin probe force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :036802, 2009.
- [157] L. Nony, A. Foster, F. Bocquet, and C. Loppacher. *Kelvin Probe Force Microscopy*, chapter « Contribution of the numerical approach to Kelvin Probe Force Microscopy on the atomic-scale », pages 69–97. T. Glatzel and S. Sadewasser, 2011.
- [158] L. Nony, F. Bocquet, F. Para, F. Chérioux, E. Duverger, F. Palmino, V. Luzet, and C. Loppacher. Dipole-driven self-organization of zwitterionic molecules on alkali halide surfaces. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3 :285–293., 2012.
- [159] K. Okamoto, Y. Sugawara, and S. Morita. The imaging mechanism of atomic-scale kelvin probe force microscopy and its application to atomic-scale force mapping. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 :7163–7168, 2003.
- [160] K. Okamoto, K. Yoshimoto, Y. Sugawara, and S. Morita. Kpfm imaging of si(111)( $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ )-sb surface for atom distinction using nc-afm. *Appl. Surf. Sci.*, 210 :128–133, 2003.
- [161] R. Otero, J.M. Gallego, A.L. Vázquez de Parga, N. Martín, and R. Miranda. Molecular self-assembly at solid surfaces. *Advanced Materials*, 23 :5148–5176, 2011.

- [162] O. Ourdjini, R. Pawlak Remy, M. Abel, S. Clair, L. Chen, N. Bergeon, M. Sassi, V. Oison, J.-M. Debierre, R. Coratger, and L. Porte. Substrate-mediated ordering and defect analysis of a surface covalent organic framework. *Phys. Rev. B*, 84(12) : 125421, 2011.
- [163] Oualid Ourdjini. *Etude par microscopie à effet tunnel de la croissance de polymères 2D sur des surfaces métalliques*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille, 2012.
- [164] N. Oyabu, O. Custance, I. Yi, Y. Sugawara, and S. Morita. Mechanical vertical manipulation of selected single atoms by soft nanoindentation using near contact atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :176102, 2003.
- [165] O.H. Pakarinen, J.M. Mativetsky, A. Gulans, M.J. Puska, A.S. Foster, and P. Grütter. Role of van der waals forces in the adsorption and diffusion of organic molecules on an insulating surface. *Phys. Rev. B*, 80 :085401, 2009.
- [166] R. Pawlak, L. Nony, F. Bocquet, V. Oison, M. Sassi, J.-M. Debierre, C. Loppacher, and Louis Porte. Supramolecular assemblies of 1,4-benzene diboronic acid on kcl(001). *J. Phys. Chem. C*, 114 :9290–9295, 2010.
- [167] R. Pérez, I. Stich, M.C. Payne, and K. Terakura. Surface-tip interactions in non-contact atomic-force microscopy on reactive surfaces : Si(111). *Phys. Rev. B*, 58 : 10835–10849, 1998.
- [168] O. Pfeiffer, L. Nony, R. Bennewitz, A. Baratoff, and E. Meyer. Distance dependence of force and dissipation in non-contact atomic force microscopy on cu(100) and al(111). *Nanotechnology*, 15 :S101–S107, January 2004.
- [169] J. Polesel-Maris and S. Gauthier. A virtual dynamic atomic force microscope for image calculations. *J. Appl. Phys.*, 97 :044902, 2005.
- [170] J. Polesel-Maris, M.A. Venegas de la Cerda, D. Martrou, and S. Gauthier. Noise in frequency-modulation dynamic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 79 :235401, 2009.
- [171] P. Rahe, R. Bechstein, and A. Kühnle. Vertical and lateral drift corrections of scanning probe microscopy images. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28 :C4E31–C4E38, 2010.
- [172] P. Rahe, R. Lindner, M. Kittelmann, M. Nimmrich, and A. Kühnle. From dewetting to wetting molecular layers : c<sub>60</sub> on cacO<sub>3</sub>(10-14) as a case study. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 14 :6544–6548, 2012.
- [173] P. Rodriguez-Cuamatzi, G. Vargas-Diaz, T. Maris, J. Wuest, and H. Höpfl. 1,4-phenylenediboronic acid. *Acta Crystallogr.*, E60 :01315–01317, 2004.
- [174] K. Ruschmeier, A. Schirmeisen, and R.Hoffmann. Atomic scale force vector fields. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :156102, 2008.
- [175] A. Sadeghi, A. Baratoff, S.A. Ghasemi, S. Goedecker, T. Glatzel, S. Kawai, and E. Meyer. Multiscale approach for simulations of kelvin probe force microscopy with atomic resolution. *Phys. Rev. B*, 86 :075407, 2012.
- [176] J.E. Sader and S.P. Jarvis. Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 84 :1801–1803, 2004.

- [177] S. Sadewasser, G. Villanueva, and J. A. Plaza. Special cantilever geometry for the access of higher oscillation modes in atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :033106, 2006.
- [178] K. Sajewicz, F. Krok, and J. Konior. Bias potential for tip-plane systems in kelvin probe force microscopy imaging of non-uniform surface potential distributions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49 :025201, 2010.
- [179] Akira Sasahara, Chi Lun Pang, and Hiroshi Onishi. Probe microscope observation of platinum atoms deposited on the  $\text{tio}_2(110)$ - $(1 \times 1)$  surface. *J. Phys. Chem. B*, 110 :13453–13457, 2006.
- [180] J. Schütte, R. Bechstein, P. Rahe, M. Rohlfing, A. Kühnle, and H. Langhals. Imaging perylene derivatives on rutile  $\text{tio}_2(110)$  by noncontact atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 79 :045428, 2009.
- [181] J. Schütte, R. Bechstein, M. Rohlfing, M. Reichling, and A. Kühnle. Cooperative mechanism for anchoring highly polar molecules at an ionic surface. *Phys. Rev. B*, 80 :205421, 2009.
- [182] J. Schütte, R. Bechstein, P. Rahe, H. Langhals, M. Rohlfing, and A. Kühnle. Single-molecule switching with non-contact atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 22 :245701, 2011.
- [183] A. Schwarz, W. Allers, U.D. Schwarz, and R. Wiesendanger. Dynamic-mode scanning force microscopy study of  $\text{n-inas}(110)$ - $(1 \times 1)$  at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 61(4) :2837–2845, 2000.
- [184] E.J. Spadafora, R. Demadrille, B. Ratier, and B. Grévin. Imaging the carrier photogeneration in nanoscale phase segregated organic heterojunctions by kelvin probe force microscopy. *Nano Lett.*, 10 :3337–3342, 2010.
- [185] E.J. Spadafora, M. Linares, W.Z.N. Yahya, F. Lincker, R. Demadrille, and B. Grévin. Local contact potential difference of molecular self-assemblies investigated by kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :233102, 2011.
- [186] Evan Spadafora. *Etude par Microscopie à Force Atomique en mode non-contact et Microscopie à sonde Kelvin de matériaux modèles pour le photovoltaïque*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [187] Springer, editor. *Kelvin Probe Force Microscopy : Measuring and Compensating Electrostatic Forces*. Sascha Sadewasser and Thilo Glatzel, 2011.
- [188] T. Steiner. The hydrogen bond in solid states. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 :48–76, 2002.
- [189] R. Stomp, Y. Miyahara, S. Schaer, Q. Sun, H. Guo, P. Grütter, S. Studenikin, P. Poole, and A. Sachrajda. Detection of single-electron charging in an individual  $\text{inas}$  quantum dot by noncontact atomic-force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :056802, 2005.
- [190] B. Such, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski, P. Struski, F. Krok, and M. Szymonski. Surface topography dependent desorption of alkali halides. *Phys. Rev. Lett.*, 85(12) :2621–2624, 2000.

- [191] B. Such, T. Trevethan, T. Glatzel, S. Kawai, L. Zimmerli, E. Meyer, A.L. Shluger, C.H.M. Amijs, P. de Mendoza, and A.M. Echavarren. Functionalized truxenes : Adsorption and diffusion of single molecules on the kbr(001) surface. *ACS Nano*, 4 :3429–3439, 2010.
- [192] Y. Sugawara, T. Uchihashi, M. Abe, and S. Morita. True atomic resolution imaging of surface structure and surface charge on gaas(110). *Appl. Surf. Sci.*, 140 : 371, 1999.
- [193] Y. Sugimoto, P. Jelinek, P. Pou, M. Abe, S. Morita, R. Perez, and O. Custance. Mechanism for room-temperature single-atom lateral manipulations on semiconductors using dynamic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :106104, 2007.
- [194] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Péerez, S. Morita, and O. Custance. Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature*, 446 :64–67, 2007.
- [195] Y. Sugimoto, T. Namikawa, K. Miki, M. Abe, and S. Morita. Vertical and lateral force mapping on the si(111)-(7×7) surface by dynamic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 77 :195424, 2008.
- [196] G. Teobaldi, K. Lämmle, T. Trevethan, M. Watkins, A. Schwarz, R. Wiesendanger, and A. L. Shluger. Chemical resolution at ionic crystal surfaces using dynamic atomic force microscopy with metallic tips. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :216102, 2011.
- [197] M. Ternes, C.P. Lutz, C.F. Hirjibehedin, F.J. Giessibl, and A.J. Heinrich. The force needed to move an atom on a surface. *Science*, 319 :1066–1069, 2008.
- [198] B.D. Terris, J.E. Stern, D. Rugar, and H.J. Mamin. Contact electrification using force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :2669, 1989.
- [199] J.M. Topple, S.A. Burke, S. Fostner, and P. Grütter. Thin film evolution : Dewetting dynamics of a bimodal molecular system. *Phys. Rev. B*, 79 :205414, 2009.
- [200] J.M. Topple, S.A. Burke, W. Ji, S. Fostner, A. Tekiel, and P. Grütter. Tailoring the morphology and dewetting of an organic thin film. *J. Phys. Chem. C*, 115 : 217–224, 2011.
- [201] T. Trevethan and L. Kantorovich. Atomistic simulations of the adhesion hysteresis mechanism of atomic scale dissipation in non-contact atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 15 :S34–S39, 2004.
- [202] T. Trevethan and L. Kantorovich. Physical dissipation mechanisms in non-contact atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 15 :S44–S48, 2004.
- [203] T. Trevethan and A.L. Shluger. Modeling the diffusive motion of large organic molecules on insulating surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 112 :19577–19583, 2008.
- [204] T. Trevethan, L. Kantorovich, J. Polesel-Maris, and S. Gauthier. Is atomic-scale dissipation in nc-afm real? investigation using virtual atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 18 :084017, 2007.
- [205] T. Uchihashi, U. Ramsperger, T. Nakayama, and M. Aono. Nanostencil-fabricated electrodes for electron transport measurements of atomically thin nanowires in ultrahigh vacuum. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 :1797–1799, 2008.



- [206] E.Y. Vedmedenko, Q. Zhu, U. Kaiser, A. Schwarz, and R. Wiesendanger. Atomic-scale magnetic dissipation from spin-dependent adhesion hysteresis. *Phys. Rev. B*, 85 :174410, 2012.
- [207] R.E. Watson, J.W. Davenport, M.L. Perlam, and T.K. Sham. Madelung effects at crystals surfaces : implications for photoemission. *Phys. Rev. B*, 24 :1791–1797, 1981.
- [208] J. Welker and F. Giessibl. Revealing the angular symmetry of chemical bonds by atomic force microscopy. *Science*, 336 :444, 2012.
- [209] A. Yurtsever, Y. Sugimoto, M. Fukumoto, M. Abe, and S. Morita. Effect of tip polarity on kelvin probe force microscopy images of thin insulator  $\text{CaF}_2$  films on  $\text{Si}(111)$ . *Appl. Phys. Lett.*, 101 :083119, 2012.
- [210] P. Zahl, M. Bammerlin, G. Meyer, and R.R. Schlittler. All-in-one static and dynamic nanostencil atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy system. *Rev. Sci. Instrum.*, 76 :023707, 2005.
- [211] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, and L.M. Eng. Accuracy and resolution limits of kelvin probe force microscopy. *Phys. Rev. B*, 71 :125424, 2005.
- [212] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, and L. Eng. Kelvin probe force microscopy of  $\text{C}_{60}$  on metal substrates : towards molecular resolution. *Nanotechnology*, 18 :084006, 2007.
- [213] N.A.A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gimes, D. Bertin, and L. Porte. Organized formation of 2d extended covalent organic frameworks at surfaces. *Journal of American Chemical Society*, 130(21) :6678–6679, 2008.