



HAL
open science

Analyses ultrasonores et micro-ondes appliquées à l'imagerie et à la spectroscopie haute résolution

Nicolas Pocholle

► **To cite this version:**

Nicolas Pocholle. Analyses ultrasonores et micro-ondes appliquées à l'imagerie et à la spectroscopie haute résolution. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Français. NNT : 2023UBFCK040 . tel-04428046

HAL Id: tel-04428046

<https://theses.hal.science/tel-04428046v1>

Submitted on 31 Jan 2024

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.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR CNRS 6303 -
Département Nanosciences

Ecole doctorale n°553
ÉCOLE DOCTORALE CARNOT PASTEUR

Doctorat de Physique

Par
Monsieur Nicolas POCHOLLE

Analyses ultrasonores et micro-ondes appliquées à l'imagerie et à la spectroscopie haute résolution

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 12 juillet 2023 à 10h00

Salle E101 de l'UFR Sciences et techniques de Dijon

Composition du Jury :

MONTESIN Tony	Professeur à l'université de Bourgogne	Président
DAZZI Alexandre	Professeur à l'université Paris-Saclay	Rapporteur
GAUTIER Brice	Professeur à l'INSA Lyon	Rapporteur
COQ GERMANICUS Rosine	Maitre de conférences à l'université de Caen	Examinatrice
LESNIEWSKA Eric	Professeur à l'université de Bourgogne	Directeur de thèse
BOURILLOT Eric	Maitre de conférences à l'université de Bourgogne	Codirecteur de thèse

Titre : Analyses ultrasonores et micro-ondes appliquées à l'imagerie et à la spectroscopie haute résolution

Mots clés : Microscope à force atomique (AFM), Microscope acoustique (UA-AFM), Microscope micro-ondes locale (SMM), Tomographie, Spectroscopie

Résumé : Comprendre et caractériser la matière avec une haute sensibilité et une résolution dans ses trois dimensions, en interaction avec différents environnements, en statique ou en dynamique et dans la mesure du possible de façon non destructive restent et demeurent l'un des principaux défis des nanotechnologies. Nous avons proposé de surmonter les limites existantes des méthodes non-destructives en développant des techniques capables de mesurer les changements locaux des propriétés dans les matériaux. Sur la base de la microscopie à force atomique, un microscope acoustique (UA-AFM) et un microscope micro-ondes locale (SMM) ont été développés pour la détection non destructive de défauts, de changement de phase qui peuvent évoluer de la taille nanométrique à micrométrique, la détection d'éléments chimiques, la mesure de la diffusion d'éléments chimiques légers dans les métaux et la mesure de contraintes résiduelles. Cette thèse se concentre sur le développement des microscopes acoustiques et micro-ondes ainsi que sur leurs potentiels de caractérisation.

Title: Ultrasonic and microwave analysis applied to imaging and high-resolution spectroscopy

Keywords: Atomic force microscope (AFM), Acoustic microscope (UA-AFM), Local microwave microscope (SMM), Tomography, Spectroscopy

Abstract: Understanding and characterizing matter with high sensitivity and resolution in its three dimensions, in interaction with different environments, statically or dynamically and as far as possible in a non-destructive way remains one of the main challenges of nanotechnologies. We have proposed to overcome the existing limitations of non-destructive methods by developing techniques capable of measuring local changes of properties in materials. Based on atomic force microscopy, an acoustic microscope (UA-AFM) and a local microwave microscope (LMMS) have been developed for the non-destructive detection of defects, phase changes that can range from nanometer to micrometer in size, detection of chemical elements, measurement of diffusion of light chemical elements in metals and measurement of residual stresses. This thesis focuses on the development of acoustic and microwave microscopes and their characterization potential.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Nano-AFM (UMR CNRS 6303) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB). Je remercie le Professeur Alain Dereux et le Professeur Stephane Guerin, directeurs du laboratoire, de m'y avoir accueilli durant ces années.

Je remercie tout particulièrement mes deux directeurs de thèse, le professeur Eric Lesniewska et le docteur Eric Bourillot qui m'ont transmis leurs savoirs et le goût de la recherche. Le chemin a été long mais leur patiente a fini par porter ses fruits. Merci aussi pour toutes ses idées qui me semblaient de base "saugrenus" et qui aux finales ont fait de ces années des moments riches scientifiquement et personnellement.

J'exprime toute ma gratitude au professeur Alexandre Dazzi de l'université de Paris-Sud ainsi qu'au professeur Brice Gautier de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon qui ont accepté de rapporter mon travail de thèse.

Merci à Madame Rosine Coq Germanicus, maitre de conférences à l'université de Caen d'avoir examiné mon travail avec Monsieur Tony Montesin, Professeur à l'université de Bourgogne.

Pour terminer ces remerciements, j'ai une grosse pensée pour ma famille, mes parents, Manon et mes amis.

Table des matières

Remerciements.....	iv
Table des matières.....	v
Introduction générale.....	1
1. Etat de l'art.....	8
1.1. Microscopie acoustique	9
1.1.1. Mode synthetising AFM (MS-AFM).....	12
1.2. Microscopie micro-onde	24
1.2.1. Physique des micro-ondes	26
1.2.2. SMM.....	31
1.2.3. Conclusion	55
2. Evolutions techniques.....	56
2.1. Evolution du microscope MS-AFM : le microscope UA-AFM	56
2.1.1. Mécanique : nouvelles platines acoustiques	56
2.1.2. Electronique : upgrade et automatisation.....	62
2.1.3. Mesures physiques.....	67
2.2. Evolutions du microscope micro-onde SMM.....	75
2.2.1. Analyseur de réseau vectoriel	75
2.2.2. Automatisation de la mesure point par point	76
2.2.3. Traitement des données	78
2.2.4. Microscopie micro-ondes à pointe droite	81
2.3. Conclusion	86
3. Ultra-sound Acoustic Atomic Force Microscopy (UA-AFM), microscopie acoustique	87
3.1. Imagerie acoustique de levures	88
3.2. Couplage acoustique et spectroscopie IR	96
3.3. Tomographie 3D de polymère pour micro-switch.....	102
3.4. Identification spectrale.....	109

3.5. Identification de contaminants sur des poudres pharmaceutiques	116
3.6. Conclusion	121
4. Analyse Micro-Ondes appliquées aux matériaux.....	122
4.1. Matériaux métalliques : Détection de la diffusion d'hydrogène	123
4.2. Matériaux métalliques : Mesures de contraintes.....	132
4.3. Matériaux métalliques : Mesures de contraintes et différenciation chimique.....	138
4.4. Matériaux diélectriques : Estimation de la proportion de mélange de deux polymères	145
4.5. Conclusion	151
Conclusion générale	153
Bibliographie	155
Liste des publications.....	162
Curriculum Vitae	163

Introduction générale

Comprendre et caractériser la matière avec une haute sensibilité et une résolution dans ses trois dimensions, en interaction avec différents environnements, en statique ou en dynamique et dans la mesure du possible de façon non destructive restent et demeurent l'un des principaux défis des nanosciences. Une avancée majeure dans le domaine des nanosciences a été l'invention en 1981 de la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy ou STM) qui a donné naissance par la suite à tout ce que l'on nommera la microscopie à sonde locale ou de champ proche (Scanning Probe Microscopy ou SPM). Le point commun à toutes ces microscopies à sonde locale est le balayage d'une pointe sonde à proximité d'un échantillon. Ces techniques fournissent alors des cartographies des échantillons avec une très haute résolution et des propriétés spécifiques de la surface (structurales, électroniques, chimiques, optiques...) de l'échantillon selon le type de sonde utilisé, à une échelle nanométrique ou subnanométrique. Par leur renouvellement incessant depuis 30 ans et leur grand pouvoir de résolution, comme le montre le schéma suivant, les microscopies à sonde locale tendent à prendre le relais des microscopies classiques (optique et électronique) pour étudier la matière dans trois secteurs : les semi-conducteurs, les matériaux et nanomatériaux et les sciences de la vie.

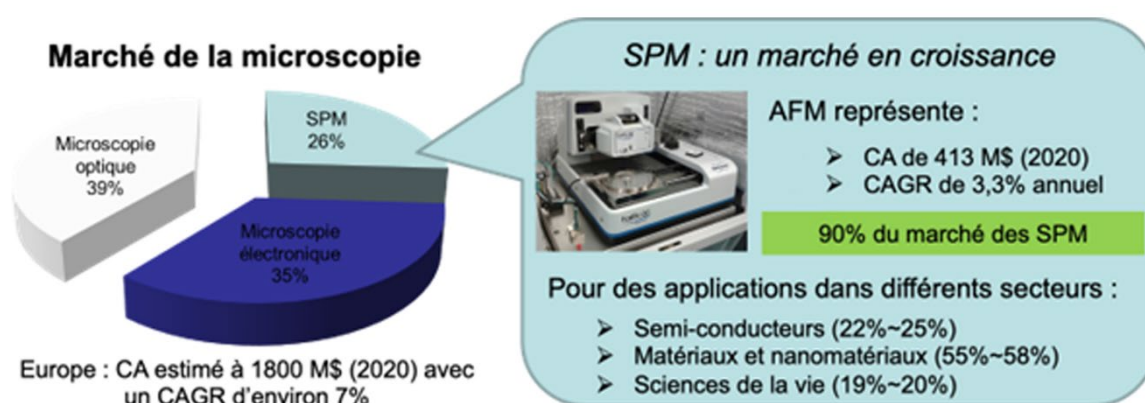


Figure 1: Tendence du marché européen de la microscopie par produits (2015-2021).
CA = chiffre d'affaires ; CAGR = taux actuariel (ou taux de croissance annuel moyen)

Dans ce contexte, la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM) représente à lui seul 90 % du marché des microscopies de champ proche avec un taux de croissance annuel (CAGR) de 3,3%. Cet outil exceptionnel s'est imposé dans le champ des microscopes de champ proche de par sa haute résolution spatiale pour la caractérisation des surfaces et surtout par sa polyvalence pour explorer les propriétés des échantillons diélectriques et biologiques, ainsi que des matériaux à l'état solide, comme les métaux, à l'air comme en liquide. Si la microscopie à force atomique (AFM) est une technologie maintenant éprouvée depuis près de 30 ans dans le but de caractériser la surface de matériaux afin de répondre à des besoins dans de nombreux secteurs de la Recherche et de la Recherche & Développement. Cette technique de microscopie à sonde locale de haute résolution offre de nombreux avantages :

- Observation d'échantillons conducteurs ou isolants sur le plan électrique ;
- Cartographie de surfaces molles ou rigides ;
- Temps de préparation des échantillons très faibles voire inexistant ;
- Caractérisation sous environnement contrôlé : air, gaz, humidité et température contrôlées (ambiante à 350°C), en milieu liquide (pH contrôlé) ;
- Caractérisation de nanostructures en particulier de porteurs chauds photoluminescents illustrée par nos travaux [1] ;
- Possibilité d'étudier le comportement dynamique des échantillons en suivant leur évolution au cours du temps (intérêt en sciences de la vie).

Cette technique est sans cesse en évolution afin de répondre à des besoins d'analyse grandissants dans tous les secteurs. Dans les années 2010, nous pouvons citer par exemple, l'augmentation de la vitesse d'acquisition des images avec le développement de la microscopie à force atomique à haute vitesse, par le professeur T. Ando de l'université de Kanazawa. Depuis d'autres groupes ont exploité et développé cette technique. Cette technique permet une vitesse d'acquisition de 25-50 images / sec et donc de capturer la dynamique d'échantillons biologiques tels que les résultats obtenus sur des membranes biologiques en temps réel [2].

Également dans les années 2000, nous pouvons citer le développement de la microscopie à force atomique couplée à la spectroscopie infrarouge permettant de réaliser la cartographie chimique d'échantillon inorganique ou organique avec des résolutions nanométriques [3]. Sur la base d'un microscope à force atomique, cette technique offre alors la possibilité d'étudier en détail la structure et la composition chimique d'un échantillon, avec une résolution dépassant la spectrométrie infrarouge conventionnelle. Elle peut être utilisée aussi bien en science des matériaux qu'en science du vivant illustré par nos travaux sur l'ADN [4].

Notons, en lien avec ce qui sera vu dans le cadre de ce travail, le développement dans les années 2004 de la caractérisation "tomographique" à haute résolution basée sur la microscopie à force atomique acoustique dénommée microscopie de champ proche holographique ultrasonore dans une première version (Scanning Near Field Scanning Ultrasound Holography ou SNFUH) [5] puis du microscope à force atomique à synthèse de mode (Mode Synthesizing Atomic Force Microscopy ou MSAFM). Ces méthodes permettent d'effectuer une imagerie haute résolution non destructive à l'échelle nanométrique de composants de densité différente [6]. Dans cet état d'esprit, le laboratoire ICB a développé et breveté (2020) son propre système de microscopie acoustique de champ proche basée sur l'AFM et nommée Ultra-sound Acoustic Atomic Force Microscopy (UA-AFM) et dont nous verrons les développements, essentiellement sur des matériaux organiques et inorganiques.

Dans les années 2010, notre attention s'est portée sur la microscopie micro-ondes de champ proche (Scanning Microwave Microscopy ou SMM). Si depuis les années 1970, les micro-ondes sont utilisés comme méthode de contrôle non destructif (CND) dans de nombreuses applications telles que la détection d'inclusions dans des matériaux alvéolaires, la mesure de la densité du bois, la mesure de l'épaisseur des écrans des véhicules [7], [8], la mesure des épaisseurs diélectriques ou des matériaux composites, la détection des variations d'épaisseur dans les milieux stratifiés, la caractérisation des composants du mélange diélectrique, la détermination des phases physico-chimiques des matériaux [9], [10]. C'est avec le développement de l'analyseur de réseau vectoriel (VNA) et de son couplage avec les techniques de sonde locales (SPM) dans les années 90 que l'utilisation des micro-ondes trouve un réel impact dans le contrôle non destructif à l'échelle locale. L'analyse micro-onde

est basée sur le principe de variation des champs électromagnétiques en interaction avec la matière. Elle exploite le fait qu'une onde électromagnétique a une amplitude et une phase qui varient à travers, ou après réflexion sur un matériau. Généralement, ces variations sont dictées par les propriétés diélectriques, conductrices, magnétiques et/ou géométriques du matériau.

Les matériaux métalliques et diélectriques sont couramment utilisés dans les industries de l'automobile, de l'aéronautique, de l'aérospatiale, du ferroviaire, de la construction et du nucléaire. Des méthodes de contrôle non destructif (CND) sont nécessaires pour surveiller leur état. L'optimisation de la durée de vie de ces composants nécessiterait la détection, l'identification et le suivi des défauts formés sous la surface illustrée par nos travaux sur les surfaces texturées par laser [11]. Cependant, les techniques de contrôle non destructif conventionnelles ne permettent de détecter l'usure ou les zones défectueuses qu'à un stade avancé de leur développement, tandis que les premiers stades de la formation des défauts (micro-fissuration) restent difficilement détectables.

J'ai choisi d'illustrer simplement quelques-unes des problématiques auxquelles j'ai été amené à répondre dans le cadre de prestations et de recherche et développements expérimentaux.

En métallurgie, la diffusion d'éléments chimiques légers tels que l'oxygène, l'hélium, l'hydrogène ou l'azote peut engendrer la dégradation des composants métalliques. La présence et la migration de ces éléments légers dans les solides peuvent induire des changements locaux avec des effets macroscopiques irréversibles. La plupart de ces changements sont préjudiciables à la fonctionnalité des composants. Cependant, la cartographie de la distribution des éléments chimiques légers au voisinage de la surface d'un métal n'est pas chose simple avec les techniques d'analyse de surface usuelles. La microscopie micro-ondes avec sa grande sensibilité de détection des modifications de propriétés locales de la matière, a pu également répondre à ce défi.

Dans le domaine médical et pharmaceutique, la détection de traces de composant chimiques est un enjeu important. La quantification de contaminants sous forme de traces est réalisable avec de nombreuses techniques mais la détermination de leur localisation est plus difficile. Dans le domaine des poudres pharmaceutiques, la pureté des éléments est un critère important, or, malgré une pureté élevée, si les contaminants ne se trouvent qu'en surface d'un vecteur de principe actif, ils représenteront la majeure partie de la surface accessible de ce vecteur. La microscopie acoustique par son haut pouvoir de discrimination, peut apporter une solution à ce problème. La microscopie acoustique s'est montrée efficace pour étudier ces changements de densité des échantillons et détecter des défauts sub-surfaciques dans les composés complexes.

Nous avons proposé de surmonter les limites existantes des méthodes non-destructives en développant des techniques capables de mesurer les changements locaux des propriétés dans les matériaux. Sur la base de la microscopie à force atomique, un microscope acoustique (UA-AFM) et un microscope micro-ondes locale (SMM) ont été développés pour la détection non destructive de défauts, de changement de phase qui peuvent évoluer de la taille nanométrique à micrométrique, la détection d'éléments chimiques, la mesure de la diffusion d'éléments chimiques légers dans les métaux et la mesure de contraintes résiduelles.

Cette thèse se concentre sur le développement des microscopes acoustiques et micro-ondes ainsi que sur leurs potentiels de caractérisation.

Ce travail est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre, l'état de l'art des microscopies acoustiques et micro-ondes est présenté ainsi que leurs limitations ;
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes évolutions techniques réalisées pour contourner les limitations existantes ;
- Le troisième chapitre présente des résultats et des applications possibles de la microscopie à force atomique acoustique (UA-AFM) ;
- Le quatrième chapitre présente des résultats qui illustrent des applications potentielles de la microscopie micro-ondes locale (SMM).

1. Etat de l'art

Dans ce chapitre, nous allons présenter le principe et le fonctionnement de la microscopie à force atomique (AFM) couplée à des ondes acoustiques ainsi qu'à des ondes micro-ondes. Cette présentation vise à expliquer les connaissances de base sur lesquelles cette thèse et ses avancées s'appuient.

En premier lieu la microscopie acoustique sera présentée et plus précisément le Mode synthetising atomique force microscope (MS-AFM). Nous verrons son fonctionnement, ses capacités d'imagerie et ses limitations.

Dans un deuxième temps, nous verrons la microscopie micro-ondes et le Scanning Microwaves Microscope.

1.1. Microscopie acoustique

Une onde acoustique (fréquence comprise entre 10^{-3} Hz et 10^9 Hz) est une onde mécanique qui se propage dans un milieu matériel et dont la vitesse de propagation dépend du milieu. La profondeur de pénétration de ces ondes dépend des milieux en fonction de l'atténuation du milieu. De façon générale, plus la fréquence est basse plus l'onde va en profondeur de quelques mètres à quelques millimètres. A ce titre les ondes acoustiques sont utilisées fortement dans le contrôle non destructif (CND).

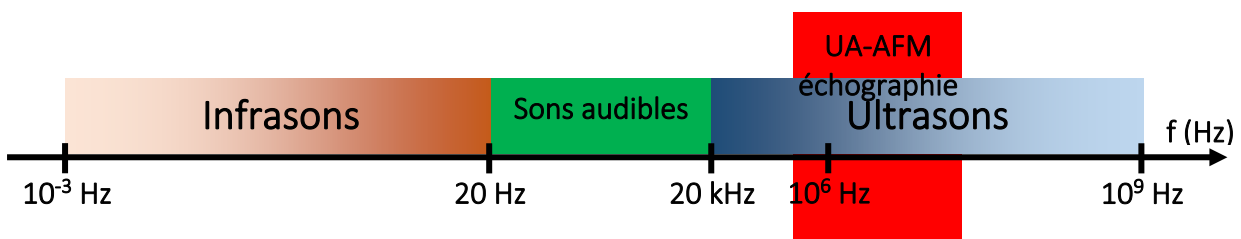


Figure 2 : Les différents domaines des ondes acoustiques.

Comme technique de contrôle non destructif citons l'imagerie acoustique ultrasonore qui permet l'investigation d'échantillons en profondeur, la détection de défauts enterrés, l'usure de pièces... Ces ondes ultrasonores sont sensibles aux propriétés du matériau telles que la rigidité ou la densité [12][13][6]. Une modification de ces propriétés provoque des variations d'amplitude et de phase de l'onde sonore incidente, modification mesurable et quantifiable.

L'échographie médicale constitue une des techniques d'imagerie ultrasonore les plus connues. Elle permet d'imager, de façon non destructive, l'intérieur du corps humain. Habituellement pour une échographie prénatale, les ondes ultrasonores utilisées sont dans une gamme allant de 1 à 5 MHz. Elles donnent une résolution latérale maximale de l'ordre du millimètre pour des profondeurs de quelques centimètres. En augmentant la fréquence de travail, il est possible d'augmenter la résolution latérale jusqu'à la centaine de micromètres (pour des fréquences supérieures à 10 MHz). Cette technique utilise une sonde émettrice mono-fréquentielle, adaptée et adaptable à la fréquence de travail souhaitée et un récepteur de taille centimétrique et travail en champ lointain.

Des microscopes utilisant les ultrasons pour des inspections non-destructives à l'intérieur de la matière sont également disponibles sur le marché. L'image acoustique générée est

1.1. Microscopie acoustique

analysée pour détecter et dimensionner les défauts (fissures, lacunes, etc.). Ces microscopes utilisent des ondes mécaniques ultrasonores à différentes fréquences (de quelques MHz à quelques GHz) pour reconstituer des images de la structure interne de matériaux, optiquement opaques, avec des résolutions d'image du millimètre au micromètre. Les applications sont nombreuses car cette méthode permet aussi bien de détecter des défauts (décollements, délaminations, fissures, zone de vide) dans des assemblages de matériaux multicouches, que de mesurer les propriétés mécaniques des matériaux mis en jeu (densité, élasticité, viscosité, porosité). Cependant, cette technique ne permet pas d'imager des édifices sub-micrométriques.

Afin de s'affranchir des limites de résolution inhérente à ces techniques conventionnelles (quelques centaines de micromètre) tout en gardant la possibilité de faire du contrôle non destructif en profondeur, a été développé, sur la base de la microscopie à force atomique (AFM), le Mode Synthetising Atomique Force Microscope (MS-AFM) alliant l'intérêt des ondes acoustiques et la résolution du microscope à force atomique.

Dans le présent travail, nous utilisons le microscope à force atomique pour dépasser la limite de diffraction de la microscopie acoustique conventionnelle grâce à son effet de sonde locale. Nous verrons qu'en utilisant cette nouvelle approche, il est possible d'analyser l'échantillon en profondeur tout en maintenant une résolution nanométrique associée à la microscopie AFM [14].

Ces dernières années plusieurs dispositifs de microscope à force atomique couplés à des ondes acoustiques ont vu le jour comme par exemple le microscope à force ultrasonique (UFM ; 1993) [15][16][17] ou le microscope acoustique à force atomique (AFAM) [18] [19]. Ces dispositifs étaient basés sur l'interaction d'une seule onde ultrasonore émise sous l'échantillon afin d'étudier des défauts sub-surfacique encapsulés dans l'échantillon par l'analyse de l'amplitude et de la phase du signal acoustique détecté par le levier proche de la surface de l'échantillon. Ensuite, pour augmenter la sensibilité de détection, la technique a été améliorée en ajoutant une seconde onde ultrasonore au niveau du levier AFM. Ainsi sont apparues l'holographie par balayage en ultrasons en champ proche (SNFUH ; 2005) [5][20] et la microscopie à force atomique à synthèse de mode (MS-AFM ; 2013) [21].

Le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) a développé en 2016 et breveté en 2018 un nouveau dispositif de microscopie acoustique ultrasonore sur base

AFM dénommé Ultra-sound Acoustic Atomic Force Microscopy (UA-AFM ; US patent 11/803421). Comme nous le verrons, ce nouveau dispositif est une amélioration du dispositif MS-AFM correspondant à un besoin grandissant dans de nombreux domaines pour lier la caractérisation volumique non destructive à haute résolution, telle qu'utilisée par l'UA-AFM et d'autres analyses comme la spectroscopie Infra-Rouge.

Dans un premier temps le MS-AFM sera présenté pour expliquer le principe de mesure de la microscopie acoustique ultrasonore ainsi que les limitations de cette configuration. Dans un second temps, le nouveau dispositif de microscopie ultrasonore UA-AFM développé par l'équipe sera décrit et expliqué.

1.1.1. Mode synthetising AFM (MS-AFM)

1.1.1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de la microscopie MS-AFM repose sur la mesure des variations d'amplitude et de phase des ondes mécaniques de surface générées par le mélange de deux ondes ultrasonores. L'une est créée par l'oscillation forcée du levier AFM et l'autre par l'oscillation de l'échantillon à des fréquences, notées f_p et f_s , (Figure 3). Une variation de densité ou de tout autre défaut sub-surfacique sera détectée par la variation d'amplitude et de phase du signal à la fréquence $\Delta f = |f_p - f_s|$ (de quelques kHz à des centaines de kHz).

Dans le dispositif MSAFM utilisé au laboratoire, les fréquences appliquées varient de 1 MHz à 10 MHz. Les ondes acoustiques sont générées par deux générateurs de fréquences (AGILENT 33220A) connectés à des céramiques piézoélectriques (PI France) d'épaisseur 0,5 mm (électrode CuNi, céramique PZT Pb-Zc-Ta PIC 151). Une détection synchrone (SRS 844 de Stanford Research Systems) est utilisée pour mesurer la variation d'amplitude et de phase du signal acoustique à la fréquence Δf . Pour ce faire, les deux sorties des générateurs de fréquence sont connectées à un circuit mélangeur (Mini-circuits ZAD-6) suivi d'un filtre passe-bas (1,9 MHz) pour isoler le signal de référence Δf (défini par la différence de fréquence $\Delta f = |f_p - f_s|$) nécessaire à la détection synchrone (Signal Ref). Pour réaliser la détection du signal d'amplitude et/ou de phase acoustique mesurée par le levier AFM, le signal de déflexion du levier AFM est relié à la détection synchrone (Signal IN) et comparée au signal de référence Δf . L'image acoustique (amplitude et/ou phase) formée est enregistrée simultanément avec la topographie de la surface en chaque point du balayage par la lecture des signaux amplitude et phase de la détection synchrone (CH1 output et CH2 output) reliés aux voies d'entrées auxiliaires (Aux A et Aux B) du contrôleur du microscope AFM. Nous avons choisi de faire apparaître les variations d'amplitude sur le canal « Aux A » et celles de phase sur le canal « Aux B ». La configuration de l'expérience est présentée Figure 3 et Figure 4.

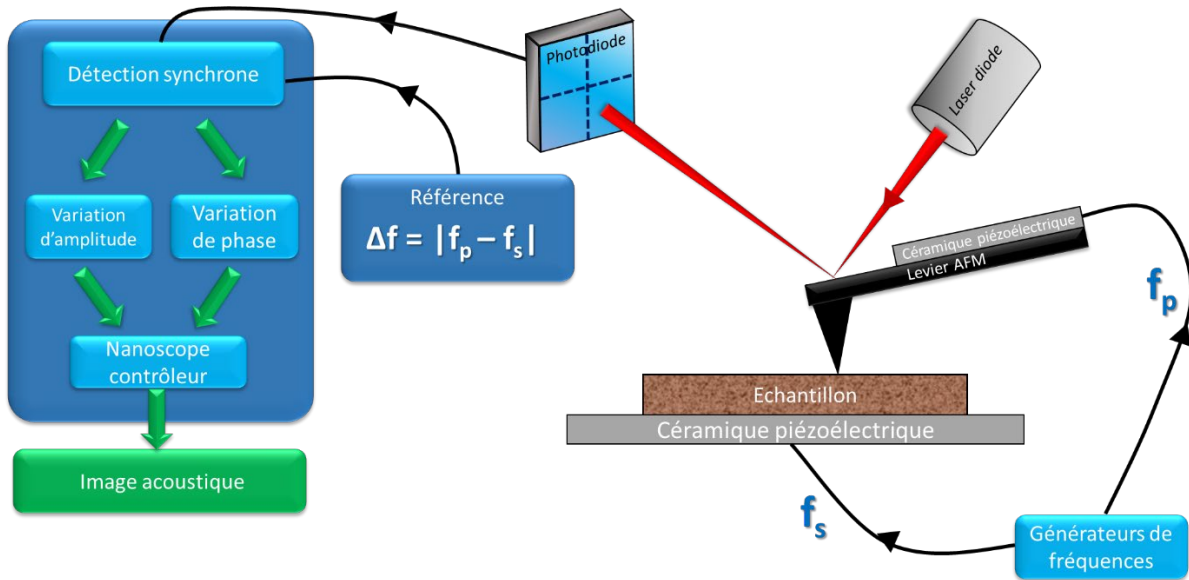


Figure 3 : Configuration expérimentale du MS-AFM.

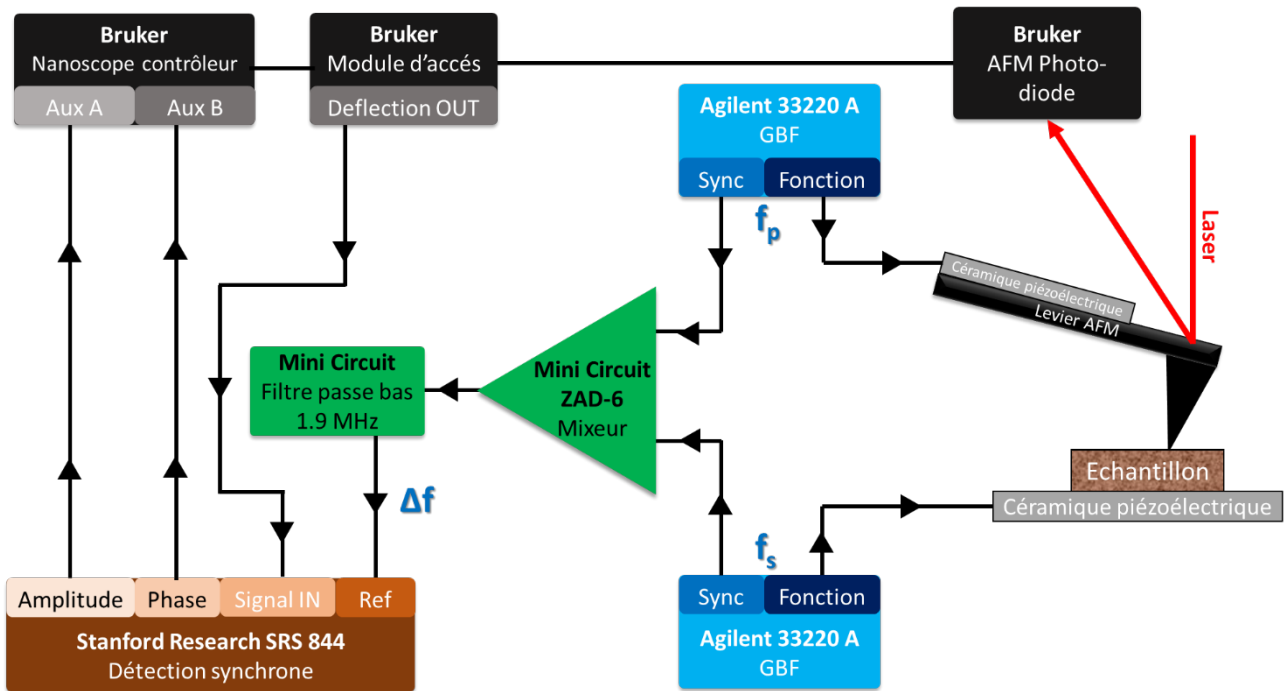


Figure 4 : Configuration électronique du MS-AFM

À l'aide d'échantillons d'étalonnage, il a été démontré que les signaux étaient sensibles aux défauts enterrés tels que des nanoparticules et des défauts nanostructurés [13][14][22][23][24]. La Figure 5 illustre ce phénomène. L'onde synthétisée est modifiée par la

1.1. Microscopie acoustique

présence d'une particule enterrée à l'intérieur de l'échantillon. La détection synchrone est suffisamment sensible à de tels changements.

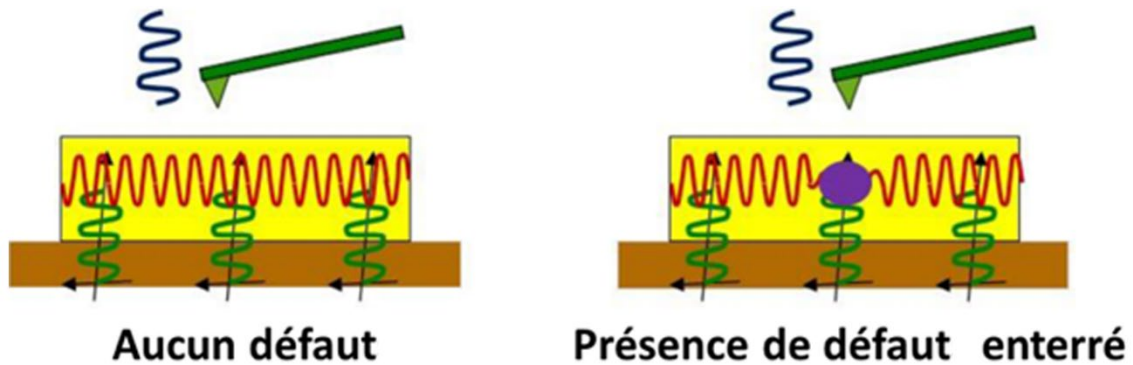


Figure 5 : Principe de détection d'un défaut sous la surface dans un matériau homogène. L'onde acoustique de fréquence f_p est représentée en bleu et l'onde de fréquence f_s en vert. L'onde résultante de l'interaction non linéaire est représentée en rouge.

1.1.1.2. Modèle théorique

Si la microscopie à force atomique fournit principalement des propriétés de surface, l'observation non invasive de défauts sub-surface à l'échelle nanométrique reste un défi. Dans le cas du MS-AFM, son principe de fonctionnement repose sur le mélange non linéaire de deux ondes ultrasonores. Le produit du mélange résultant de l'interaction non linéaire pointe-échantillon, contient des informations sub-surface provenant de l'échantillon [25][26][27][28].

Un modèle simple, validé expérimentalement, a été développé pour montrer le lien entre l'investigation en profondeur de cette technique et la variation de fréquence $\Delta f = |f_p - f_s|$. Il est basé sur un calcul prédictif de l'évolution des coefficients d'atténuation des ondes ultrasonores en fonction de la profondeur au sein de l'échantillon $z\Delta_f$ aux fréquences appliquées (f_s et f_p) et à la différence de fréquence Δf . Considérons deux ondes ultrasonores S_s et S_p , d'amplitudes respectives A_s et A_p , définies de la façon suivante :

$$S_p(t) = A_p e^{-\frac{\alpha_p z}{v}} \cos(\omega_p t + \varphi_p)$$

$$S_s(t) = A_s e^{-\frac{\alpha_s z}{v}} \cos(\omega_s t + \varphi_s)$$

Où α_s et α_p sont les coefficients d'atténuation, $\omega_p = 2\pi f_p$ et $\omega_s = 2\pi f_s$ les fréquences des ondes générées et v est la vitesse des ondes ultrasonores dans le matériau (dans ce cas, la vitesse est considérée comme identique pour les deux ondes). L'information sub-surfacique est contenue dans l'oscillation à la différence de fréquence Δf [29][30], il faut donc regarder ici le produit du mélange.

En supposant que $A_p = A_s$, la somme des deux ondes est telle que :

$$S = 2A(z) \cos(\Delta\omega t + \Delta\varphi_a) \cos(\Delta\Omega t + \Delta\varphi_p)$$

$$\text{avec } \Delta\omega = \frac{|\omega_s - \omega_p|}{2} = 2\pi \frac{|f_s - f_p|}{2} = \pi\Delta f \quad \text{et} \quad \Delta\Omega = \frac{\omega_s + \omega_p}{2}$$

L'amplitude d'atténuation de l'onde mélangée $A(z)$ est :

$$A(z) = A_0 e^{-\frac{|\alpha_p - \alpha_s|z}{v}}$$

Seul le signal lié à la différence Δf est pris en compte dans le dispositif expérimental et donc nous pourrions simplifier l'expression comme suit :

$$S'(t) = A(z) \cos(\Delta\omega t + \Delta\varphi_a)$$

Cette dernière expression permet d'évaluer le rôle joué par le terme d'amplitude d'atténuation $A(z)$ sur la profondeur d'investigation pour un Δf donné. Ainsi, $S'(t)$ sera maximal lorsque $A(z)$ sera maximal, c'est-à-dire lorsque $|\alpha_p - \alpha_s|$ atteint sa valeur minimale.

Au cours de sa propagation dans le matériau, l'énergie des ondes ultrasonores est atténuée via divers mécanismes (réflexion, réfraction, diffusion, absorption ...).

Globalement, l'atténuation $A(z)$ (ou encore $|A(z)|^2$ si nous parlons d'énergie) suit une loi exponentielle qui peut s'exprimer en fonction de l'intensité I_0 à la surface du matériau et de l'intensité I_z à la profondeur z telle que : $A(z) = 10 \log\left(\frac{I_0}{I_z}\right)$. En conséquence, pour un matériau et une fréquence ultrasonores donnés, l'atténuation $A_z(dB)$ augmente linéairement avec la profondeur d'investigation $z_{\Delta f}$ telle que : $A_z(dB) \propto \alpha z_{\Delta f} \propto f z$ où α est le coefficient d'atténuation (en dB.cm^{-1}), f est la fréquence (en Hz) et $z_{\Delta f}$ en cm. De plus, le coefficient d'atténuation α exprimé pour chaque composante α_p et α_s dépend de la profondeur $z_{\Delta f}$ de la manière suivante :

$$\alpha = e^{-\frac{f \cdot z_{\Delta f} \cdot \ln(10)/10}{v}}$$

1.1. Microscopie acoustique

Ainsi, le calcul du minimum résultant de l'atténuation du mélange des ondes est lié à la valeur absolue de la différence $|\alpha_p - \alpha_s|$ des coefficients d'atténuation. Ce coefficient est calculé pour chaque valeur Δf sous différents ensembles de paramètres (Figure 6).

La Figure 6 montre l'influence des fréquences des ondes ultrasonores sur la profondeur d'investigation et selon ce jeu de fréquences qu'il est possible de sonder différentes profondeurs de l'échantillon étudié. En effet selon le couple de fréquences, le mélange des deux ondes, correspondant à une différence de fréquence donnée, présentera un minimum d'atténuation à une profondeur donnée et donc un maximum de signal détecté pour cette profondeur, permettant du coup, l'imagerie sub-surfacique à différentes profondeurs.

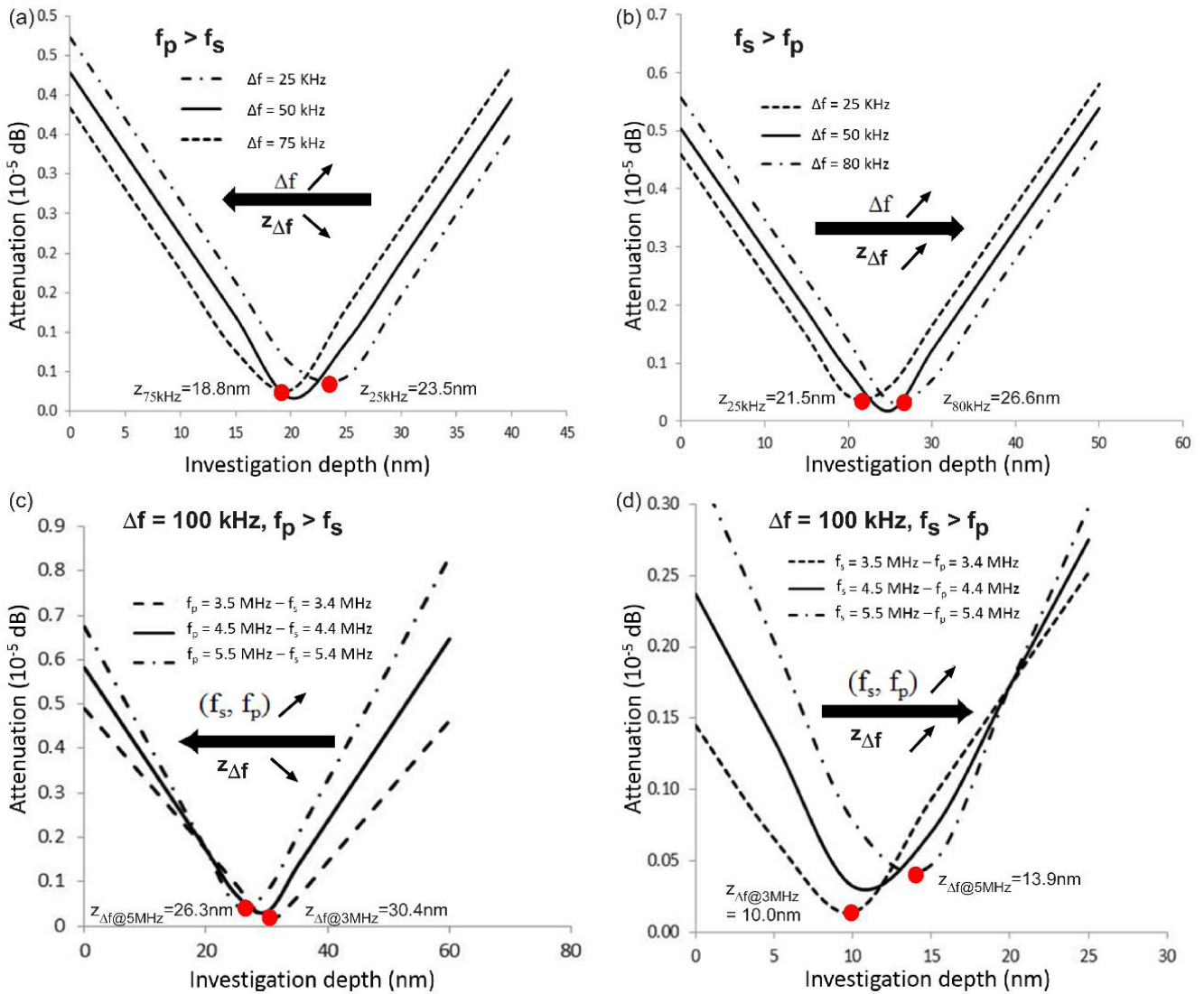


Figure 6 : Évolution de la profondeur d'investigation $z_{\Delta f}$.

(a) Evolution du coefficient d'atténuation dans le cas où $f_s < f_p$. La valeur de la fréquence d'excitation de la pointe f_p a été fixée à 4,500 MHz, tandis que la fréquence d'excitation de l'échantillon f_s a diminué progressivement de 4,475 à 4,425 MHz. (b) Evolution du coefficient d'atténuation dans le cas où $f_s > f_p$. La fréquence d'excitation de l'échantillon a été fixée à $f_s = 4,500$ MHz, tandis que la fréquence d'excitation de la pointe f_p est passée de 4,525 MHz à 4,580 MHz. (c) Influence du changement de plage de fréquences sur la profondeur d'investigation $z_{\Delta f}$ dans le cas où $f_s < f_p$ pour un Δf fixé à 100 kHz. (d) Influence du changement de plage de fréquence sur la profondeur d'investigation $z_{\Delta f}$ dans le cas où $f_s > f_p$ pour un Δf fixé à 100 kHz.

1.1.1.3. Validation expérimentale du modèle numérique

Pour mieux appréhender la sensibilité du microscope MS-AFM, une structure avec des variations de densité interne de l'ordre du nanomètre a été caractérisée. Les nanoparticules étaient composées de deux couches de matériaux métalliques différents. Cet échantillon est composé d'un substrat en silicium (wafer) gravé par RIE (Reactive-Ion Etching – gravure ionique réactive) sur lequel de l'or et du nickel ont été déposés. Cela est illustré à la Figure 7.

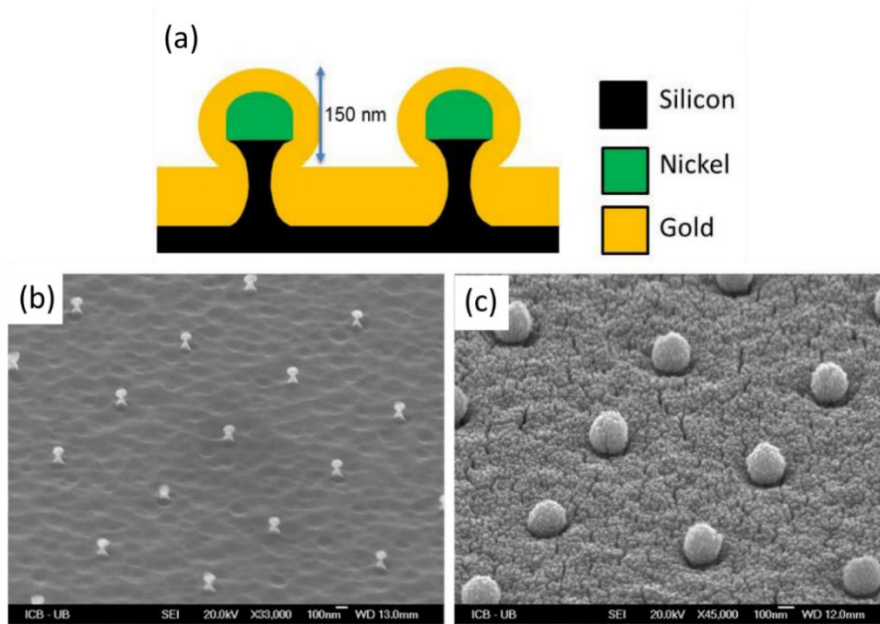


Figure 7 : Échantillon de validation du principe du microscope ultrason.
(a) Schéma en coupe de l'échantillon. (b) image MEB de l'échantillon avant le dépôt de la couche d'or. (c) image MEB des structures de l'échantillon final

Les réseaux de nanoparticules composées de nickel et d'or ont tout d'abord été caractérisés en AFM et en MEB pour l'imagerie de surface. L'image MEB de la Figure 7b montre la sphère de nickel reposant sur la colonne de silicium avant le dépôt d'or. Après le dépôt d'or, l'échantillon est constitué d'un ensemble de nanoparticules d'or sphériques espacées régulièrement (Figure 7c). L'image AFM de la topographie (Figure 8a) donne la même information que l'image MEB mais nous permet d'avoir une mesure précise des structures, à savoir, une hauteur de structure de 150 nm et un diamètre d'environ 580 nm.

Des images de phase MS-AFM ont été acquises (Figure 8b à Figure 8e) et révèlent la présence du noyau à l'intérieur des nanoparticules. En faisant varier la fréquence, il est possible d'observer une variation du diamètre du noyau. Selon le calcul numérique présenté précédemment, où $f_p < f_s$, une augmentation de Δf correspond à un plan d'image plus proche

de la surface. Ainsi, en ajustant la fréquence, il a pu être observé de grandes variations du diamètre du noyau. Pour une différence de fréquence Δf de 140 kHz, un diamètre de cœur de 233 nm a été mesuré. A $\Delta f = 100$ kHz, une augmentation du diamètre du noyau à 516 nm pouvait être observée. Enfin, le diamètre diminue à 290 nm à $\Delta f = 90$ kHz. Comme nous pourrions le constater, le changement de dimension observé est en bon accord avec le plan de sondage et suit l'évolution prédite par le modèle numérique.

Les résultats sont d'autant plus significatifs que la structure est composée de deux métaux et ne pourraient donc pas être caractérisées par des mesures d'élasticité ou par toute autre technique non destructive. Les résultats mettent en évidence la capacité du MS-AFM d'accéder à la caractérisation non destructive de telles structures qui ne peuvent pas être étudiées par des moyens conventionnels[31].

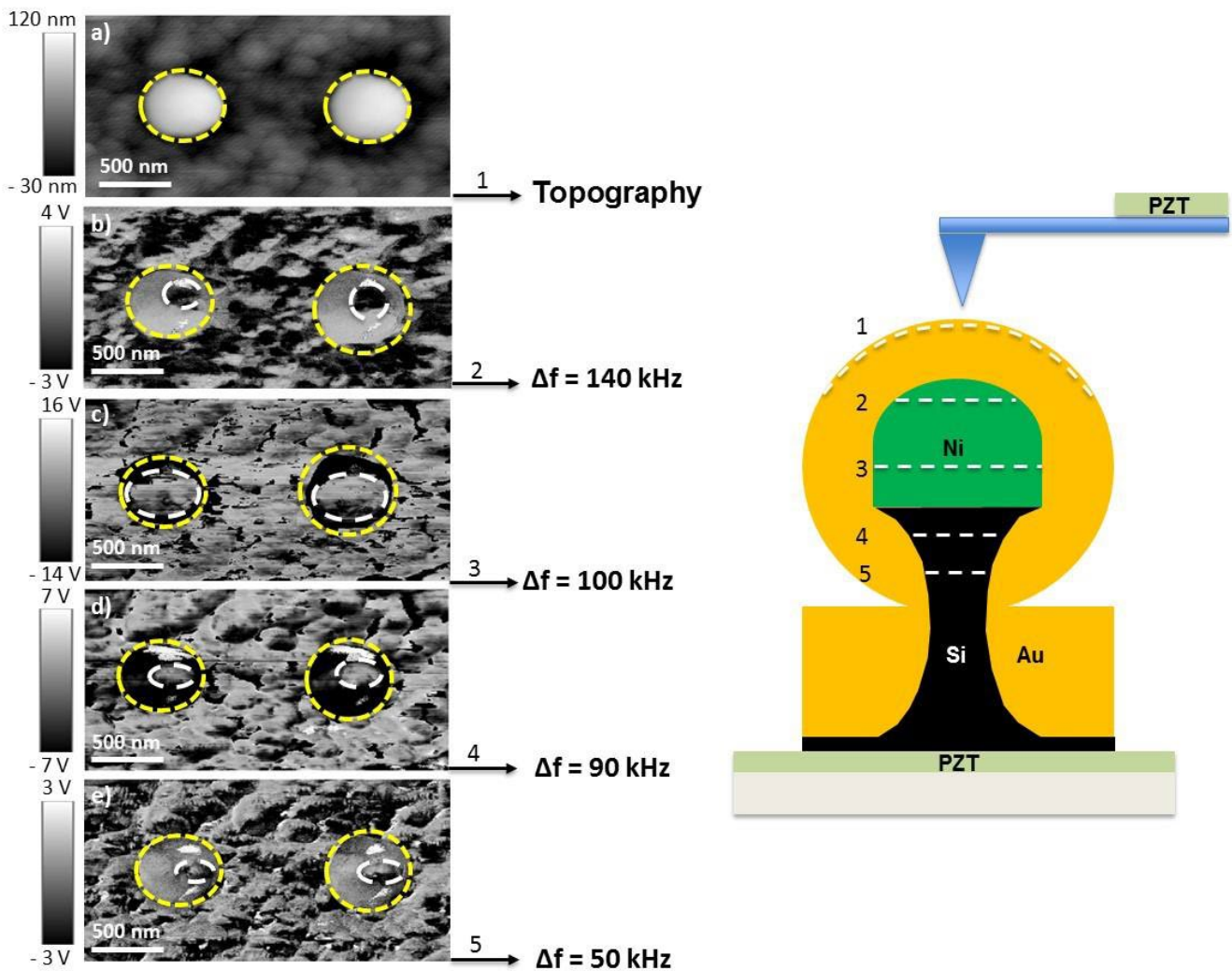


Figure 8 : Étude de l'échantillon en MS-AFM à différentes fréquences Δf .
 (a) Image topographique de l'échantillon. (b) - (e) Image acoustique de phase.

1.1.1.4. Limitations

Dans ce dispositif expérimental, trois problèmes majeurs ont été identifiés.

Le **premier** est lié à l'emplacement de la céramique piézoélectrique au niveau du levier AFM. Outre la complexité de coller la céramique sur le support de levier sans l'endommager, voir le détruire, les connexions électriques posent également un problème : elles ne doivent pas gêner le positionnement du levier dans le support et sont susceptibles de créer des courts-circuits. Enfin et surtout, la céramique crée une surépaisseur qui décale le levier vis-à-vis du système d'alignement laser-photodiode de l'AFM. Dans la plupart des cas il est possible de rattraper ce décalage laser-photodiode grâce au miroir d'alignement présent sur la tête de l'AFM. Toutefois dans certains cas (par exemple en milieu liquide), ce n'est tout simplement pas possible. Ceci est illustré dans la Figure 9.

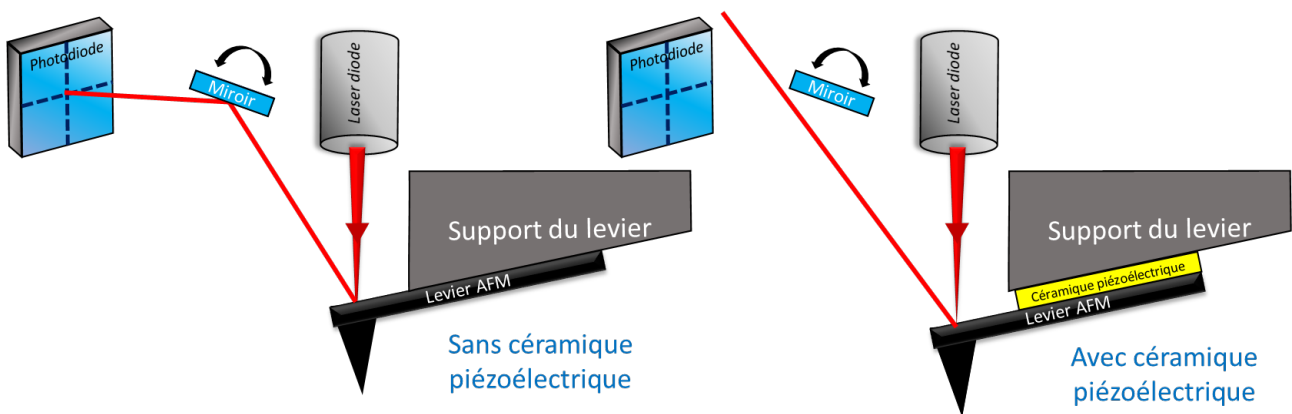


Figure 9 : Schéma illustrant le décalage du faisceau laser de l'AFM provoqué par l'ajout de la céramique piézoélectrique entre le Holder et le support de levier.

La **deuxième limitation** vient du choix des fréquences. Comme nous l'avons vu, la profondeur d'investigation dépend de Δf qui dépend du choix des deux fréquences f_p et f_s . Sans connaissance des coefficients d'atténuation des milieux à étudier (ce qui est pratiquement toujours le cas), le choix de ces deux fréquences s'effectue de manière empirique. Pour cela un balayage manuel de la plage de fréquence utile (1 à 10 MHz) est réalisé jusqu'à l'obtention du couple f_p et f_s permettant une investigation sur une certaine profondeur. Cette méthode est très peu pratique et peut s'avérer longue et fastidieuse.

Enfin la **troisième limitation** provient de l'impossibilité de coupler cette technique avec une excitation optique en réflexion totale interne (ATR : Attenuated Total Reflectance) comme par

exemple la spectroscopie et imagerie infrarouge (Nano-IR). En effet, la présence de la céramique piézoélectrique placée sous l'échantillon empêche toute possibilité d'illumination de l'échantillon par une source laser sous l'échantillon.

1.1.1.5. Conclusion

Le développement d'un modèle numérique a permis de montrer que les paramètres, tels que la gamme de fréquence utilisée (f_s , f_p) et les variations de Δf , influent sur la profondeur d'investigation de l'échantillon lors de l'imagerie MS-AFM. De plus, les relations entre la plage de fréquence, Δf et profondeur d'investigation $z_{\Delta f}$ pour des études sub-surfaciques sont fortement liées à la nature de l'échantillon. Ce mode MS-AFM peut devenir un outil très utile pour le contrôle non destructif sub-surfacique par sa possibilité de reconstruction tridimensionnelle d'objets avec une résolution spatiale nanométrique (résolution latérale, résolution en profondeur). Cependant, certains problèmes doivent être corrigés afin de faire de cette technique une plateforme facile d'utilisation par l'ensemble de la communauté de microscopiste AFM. Pour cela, le laboratoire ICB a développé l'UA-AFM pour tenter de corriger en partie les défauts évoqués précédemment et faire une platine adaptable à tout type de microscope à force atomique.

1.2. Microscopie micro-onde

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques comprises dans la gamme des radiofréquences (10^4 à 10^7 Hz), également appelées ondes hyperfréquences. La microscopie micro-ondes va utiliser des fréquences compris dans l'intervalle 300 MHz à 300 GHz :

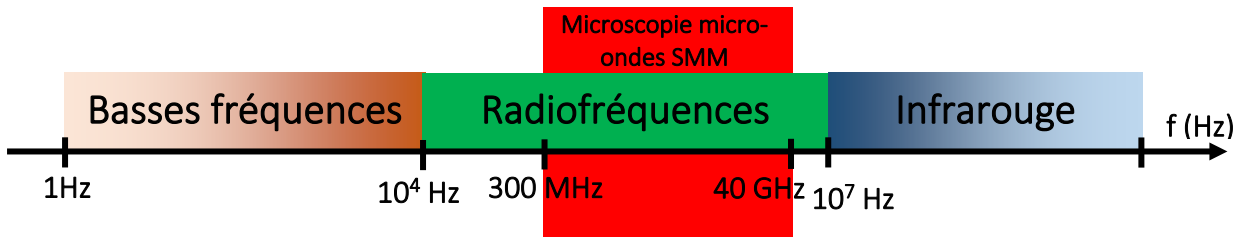


Figure 10 : Gamme de fréquences des ondes micro-ondes.

En termes de longueur d'onde, les micro-ondes sont de taille millimétrique à centimétrique.

La microscopie micro-ondes va étudier l'interaction de la matière avec ces ondes.

Il existe trois types d'interactions entre la matière et les ondes électromagnétiques :

- L'absorption où l'énergie de l'onde électromagnétique est transformée en une autre forme d'énergie par la matière qu'elle rencontre ;
- La transmission où la totalité ou une partie de l'énergie de l'onde électromagnétique traverse la matière ;
- La réflexion ou la diffusion où la totalité ou une partie de l'onde change de direction à l'interface avec la matière.

Dans la plupart des cas, ces trois mécanismes sont mis en jeu en même temps lorsqu'une onde interagit avec de la matière.

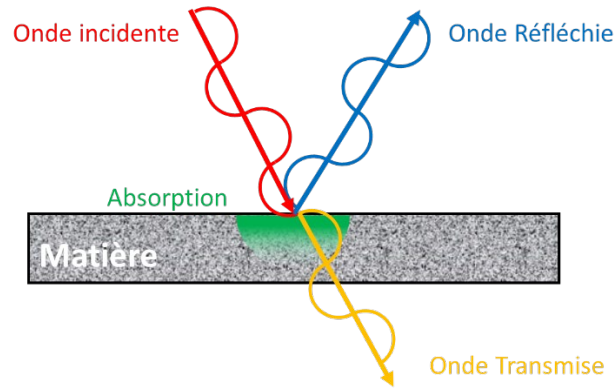


Figure 11 : Interaction d'une onde électromagnétique avec la matière.

Les matériaux opaques aux ondes micro-ondes sont des matériaux conducteurs grâce à leurs électrons libres et vont réfléchir l'onde micro-ondes. Les métaux par exemple ne transmettent pas les micro-ondes mais les réfléchissent, il n'est possible de chauffer de l'eau dans un récipient en métal dans un four micro-onde.

Les matériaux transparents aux ondes micro-ondes sont des matériaux isolants, ils ne disposent pas d'électrons libres et vont transmettent l'onde micro-ondes. Le verre par exemple laisse passer les ondes micro-ondes, il est possible de chauffer de l'eau dans un récipient en verre dans un four micro-onde.

Comme toutes ondes électromagnétiques, les ondes micro-ondes sont constituées de deux composantes : le champ électrique et le champ magnétique. Ils se propagent de façon perpendiculaire l'un vis-à-vis de l'autre. Les équations de Maxwell-Lorentz montrent la dépendance de l'un envers l'autre et met en évidence trois paramètres fondamentaux caractérisant la matière :

- La conductivité électrique qui caractérise l'aptitude d'un matériau à laisser se déplacer les charges électriques librement au sein de ce dernier. La conductivité électrique est notée σ et a pour unité $S.m^{-1}$;
- La permittivité diélectrique qui décrit la réponse d'un milieu (organisation des charges) à un champ électrique. Elle est notée ϵ et a pour unité $F.m^{-1}$;
- La perméabilité magnétique qui caractérise la capacité d'un matériau à modifier un champ magnétique. Elle est notée μ et a pour unité $H.m^{-1}$.

1.2.1. Physique des micro-ondes

1.2.1.1. Limite de résolution en champ lointain

Du fait de la limitation de leur résolution spatiale (autour de $\lambda/2$), les techniques de caractérisation en champ lointain ne sont utilisées que pour la détection de défauts millimétriques. Les sondes utilisées dans les techniques micro-ondes conventionnelles sont des antennes directives faisant office d'émetteur et de récepteur pour les micro-ondes. L'échantillon à tester est situé dans la zone de champ lointain de l'antenne, c'est-à-dire à une distance d de l'antenne définie par :

$$d > \frac{2 \cdot D^2}{\lambda}$$

Où d représente la plus grande dimension de l'antenne et λ la longueur d'onde de l'onde micro-onde.

Si un défaut de dimension supérieure à $\lambda/2$ est localisé dans le faisceau de l'antenne, nous pourrons observer une variation du coefficient de réflexion (S_{11}) de l'antenne.

En utilisant la limite d'Abbe, nous pouvons calculer la résolution spatiale des défauts détectés avec de telles techniques. Avec λ dans l'air compris entre 1 mm (pour $f = 300$ GHz) et 1 m (pour $f = 300$ MHz), la limite de résolution spatiale des techniques hyperfréquences en champ lointain varie de 0,5 mm (pour $f = 300$ GHz) à 0,5 m (pour $f = 300$ MHz). Ainsi, les méthodes basées sur la détection de défauts en champ lointain ne sont pas adaptées pour la détection de micro/nano défauts.

1.2.1.2. Coefficient de réflexion S_{11}

Le paramètre S décrit la relation entre l'entrée et la sortie d'un système électrique. Dans le cas du microscope micro-onde SMM, S_{11} représente la puissance reçue par le port 1 du VNA par rapport à la puissance émise par ce même port. Le VNA peut être schématisé par un simple circuit électrique comme suit :

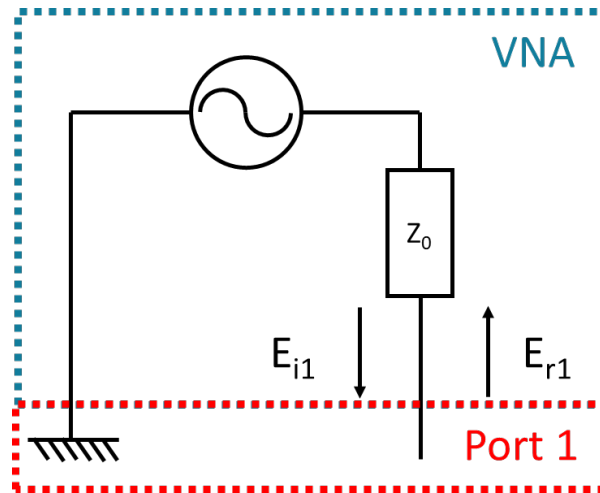


Figure 12. Schéma équivalent de l'analyseur de réseau vectoriel VNA.

L'analyseur de réseau vectoriel VNA va mesurer E_{i1} et E_{r1} qui représente respectivement l'onde incidente et l'onde réfléchie tel que :

$$V_1 = E_{i1} + E_{r1} \quad : \text{ tension le long de la ligne}$$

Et

$$I_1 = \frac{E_{i1} - E_{r1}}{Z_0} \quad : \text{ courant dans la ligne}$$

Nous notons :

$$a_1 = \frac{E_{i1}}{\sqrt{Z_0}} \quad : \text{ racine carrée de la puissance émise}$$

Et

$$b_1 = \frac{E_{r1}}{\sqrt{Z_0}} \quad : \text{ racine carrée de la puissance réfléchie}$$

Ainsi nous pouvons définir S_{11} :

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1}$$

1.2.1.3. Impédance

L'introduction d'un échantillon en bout de ligne va induire des modifications de S_{11} dues à sa propre impédance Z_L . L'impédance de l'échantillon est un nombre complexe avec une forte dépendance en fréquence. La mesure SMM permet de calculer les composantes d'impédance

réelle et imaginaire correspondantes en exprimant d'abord les parties réelle et imaginaire du coefficient de réflexion comme suit :

$$\Gamma_r = |\Gamma_L| \cos\left(\varphi \frac{\pi}{180}\right)$$

$$\Gamma_i = |\Gamma_L| \sin\left(\varphi \frac{\pi}{180}\right)$$

Où φ est la phase mesurée et $|\Gamma_L|$ le module de l'amplitude de la variation du coefficient de réflexion :

$$|\Gamma_L| = 10^{(S_{11}/20)}$$

Ainsi, la quantité de signal réfléchi par l'échantillon, Γ_L , dépend directement du degré de désadaptation en impédance entre la source hyperfréquence, Z_0 (valeur normalisée de l'industrie de 50 Ω) et l'impédance Z_L de l'échantillon. Son expression peut être notée comme suit :

$$\Gamma_L = \frac{V_{réfléchie}}{V_{incidente}} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} = \Gamma_r + j\Gamma_i$$

En définissant l'impédance Z_0 à 50 Ω , nous pouvons définir l'impédance normalisée :

$$Z = \frac{Z_L}{Z_0} = \frac{R + jX}{Z_0} = r + jx$$

Nous pouvons réécrire l'expression du coefficient de réflexion :

$$\Gamma_L = \Gamma_r + j\Gamma_i = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} = \frac{(Z_L - Z_0)/Z_0}{(Z_L + Z_0)/Z_0} = \frac{Z - 1}{Z + 1} = \frac{r + jx - 1}{r + jx + 1}$$

Et l'expression de l'impédance normalisée :

$$Z = r + jx = \frac{1 + \Gamma_L}{1 - \Gamma_L} = \frac{1 + \Gamma_r + j\Gamma_i}{1 - \Gamma_r + j\Gamma_i}$$

Où :

$$r = \frac{1 - \Gamma_r^2 - \Gamma_i^2}{(1 - \Gamma_r)^2 + \Gamma_i^2}$$

$$x = \frac{2\Gamma_i}{(1 - \Gamma_r)^2 + \Gamma_i^2}$$

R est la partie réelle de l'impédance, la résistance (Ω) de l'échantillon et x, la partie imaginaire, la réactance (Ω). Comme la sensibilité du coefficient de réflexion Γ_L , à l'impédance r, diminue rapidement pour les très hautes impédances ($r > 10 \text{ k}\Omega$ pour $|\Gamma_L| > 0,99$) et pour les très faibles impédances ($r < 250 \text{ m}\Omega$ pour $|\Gamma_L| < -0,99$), les fréquences de travail seront

choisies en fonction de leur degré d'adaptation avec la source hyperfréquence pour éviter les pertes de sensibilité du coefficient de réflexion.

1.2.1.4. Profondeur de pénétration

Les micro-ondes ont une certaine profondeur de pénétration dans les matériaux, appelée effet de peau. L'effet de peau montre que l'amplitude de l'onde électromagnétique décroît en $1/e$ depuis la surface du matériau étudié. L'expression de la profondeur de pénétration δ du champ électromagnétique est :

$$\delta = \frac{1}{\alpha}$$

Où α représente l'atténuation et s'exprime :

$$\alpha = \omega \left(\frac{\mu_0 \mu_r \sigma}{2} \right)^2 \left[(1 + (\tan \Delta)^2)^{1/2} - 1 \right]^{1/2}$$

μ_0 est la perméabilité du vide ($4\pi 10^{-7}$ H.m⁻¹), μ_r la perméabilité relative au conducteur, σ la conductivité électrique (en S.m⁻¹), ω la pulsation ($\omega=2\pi f$ en rad.s⁻¹) et $\tan\Delta$ la tangente du facteur de perte qui représente l'efficacité du matériau pour convertir l'énergie absorbée en chaleur.

On remarque donc que plus la fréquence de l'onde sera élevée, moins l'onde pénétrera dans le matériau et au contraire, plus la fréquence sera faible, plus cette dernière pénétrera profondément.

Pour le cas particulier des matériaux conducteurs, la profondeur de pénétration pourra s'écrire :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu_0 \mu_r \sigma f}}$$

δ est la profondeur de pénétration (en m) et f la fréquence de l'onde (en Hz).

L'utilisation de différentes fréquences d'excitations permettra d'avoir accès à différents volumes d'analyses. Dans certains cas il sera possible d'estimer la profondeur d'analyses. Cela se révélera utile pour avoir accès à des défauts sub-surfaciques comme l'illustre la Figure 13.

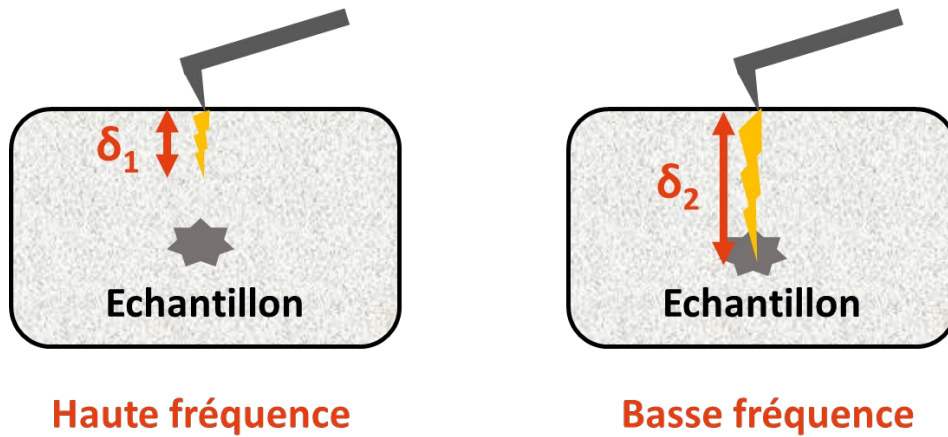


Figure 13 : Illustration de l'effet peau.

Selon les propriétés électriques et magnétiques du matériau, une fréquence trop élevée ne donne pas accès à une profondeur de peau (δ_1) suffisante pour détecter le défaut. La fréquence doit être adaptée pour chaque matériau et défaut.

Ainsi, le microscope micro-onde fournira des informations sur les différences de phase et d'amplitude des ondes réfléchies à différentes fréquences, qui sont directement liées à la nature du matériau. La fréquence de l'onde va influencer la profondeur de peau, que nous pouvons optimiser pour détecter des défauts dans le volume des échantillons.

1.2.2. SMM

1.2.2.1. Présentation

En 2008, la société Agilent Technologies a développé une nouvelle technique de microscopie à balayage de sonde (SPM) basé sur un microscope commercial AFM 5600LS (Agilent Technologies) combiné à un analyseur de réseau vectoriel micro-ondes (VNA N5230A, Agilent Technologies). Ce microscope allie les capacités de mesure électromagnétique d'un VNA et la résolution spatiale nanométrique d'un microscope AFM. Cette technique, appelée Scanning Microwave Microscope SMM (Microscopie Micro-ondes à Balayage), est une technique non destructive qui permet la caractérisation de défauts localisés dans le volume d'un échantillon.

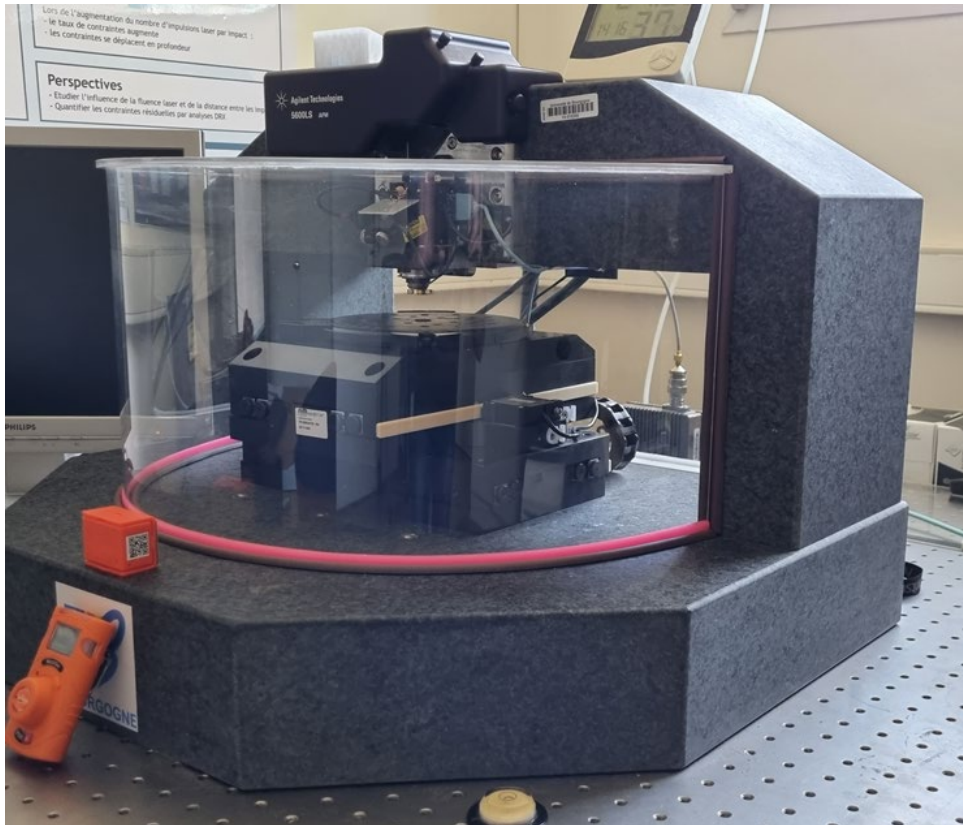


Figure 14 : Photo du dispositif SMM utilisé au laboratoire ICB.
Le dispositif est composé d'une arche en granite supportant la tête AFM, sous laquelle se trouve une platine motorisée de déplacement XY. L'ensemble se trouve dans une enceinte fermée pour contrôler l'humidité relative lors des mesures.

1.2. Microscopie micro-onde

Un signal hyperfréquence est envoyé directement depuis l'analyseur de réseau et est transmis via un câble coaxial et un circuit résonant à une sonde AFM conductrice qui est en contact avec l'échantillon à étudier. La Figure 15 illustre schématiquement le système.

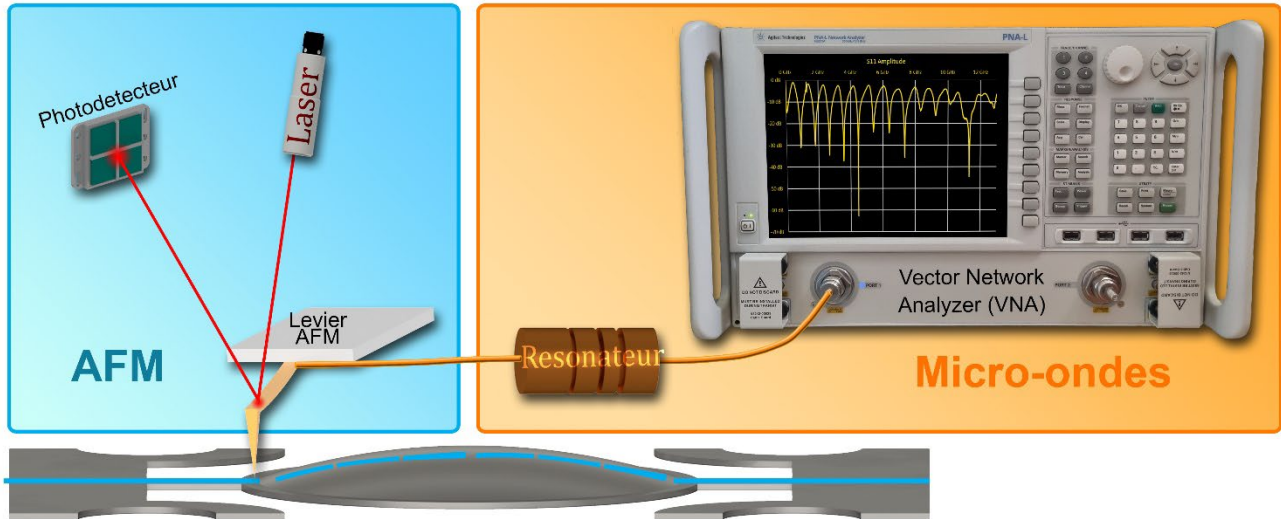


Figure 15 : Schéma de principe du SMM.

Une pointe conductrice est reliée à un levier en métal conducteur.

Elle agit à la fois comme une sonde AFM à l'échelle nanométrique et comme une antenne émetteur-récepteur GHz. Le signal haute fréquence voyage de l'analyseur de réseau vectoriel à la sonde conductrice, qui est en contact avec l'échantillon à caractériser.

Selon les propriétés électriques de l'échantillon (c'est-à-dire l'impédance de l'échantillon), l'échantillon absorbe ou réfléchit en partie l'onde haute fréquence. L'onde réfléchie traverse la ligne de transmission jusqu'à l'analyseur de réseau vectoriel où elle est analysée.

Le système émetteur-récepteur est limité à la gamme de fréquence accessible donnée par l'ensemble pointe/levier/résonateur/câble coaxial et par les interactions entre la pointe et l'échantillon. Seules certaines fréquences sont utilisables. Il s'agit des fréquences présentant des pertes maximales (pic) sur le signal d'amplitude micro-ondes correspondant à un maximum d'énergie transmise en bout de pointe.

Cette énergie transmise au milieu pourra alors interagir avec ce dernier et l'onde réfléchie modulée sera captée par le levier. Hors contact, à l'air, le spectre est présenté à la Figure 16.

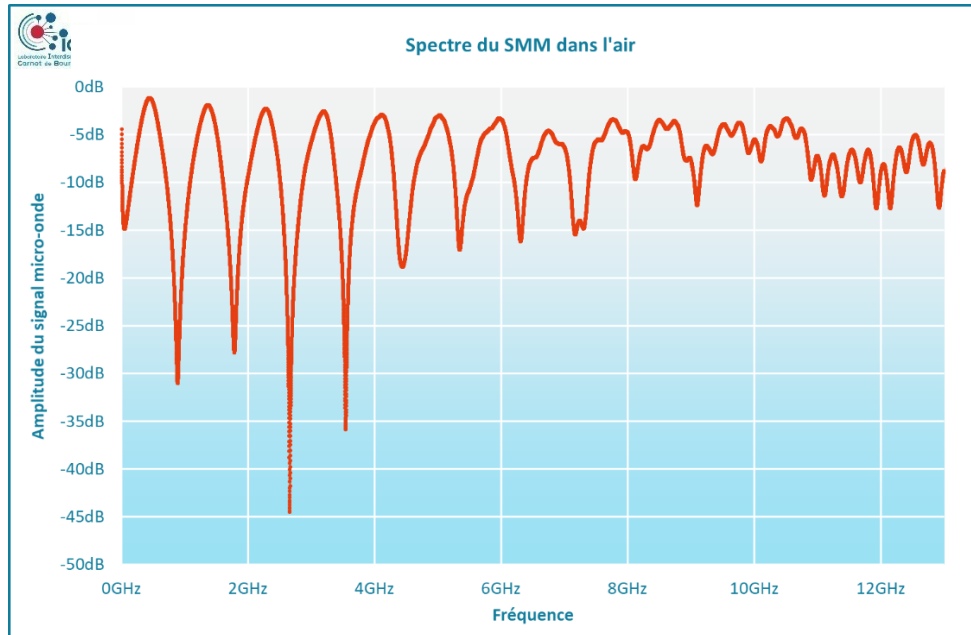


Figure 16 : spectre dans l'air du SMM

Il existe deux modes de mesures en microscopie SMM comme dans les autres techniques basées sur la microscopie à force atomique : le mode imagerie et le mode point par point (Point and Shoot). Dans le mode imagerie, la pointe du microscope AFM balaye en contact la surface de l'échantillon et à chaque point de mesure du balayage, le paramètre S_{11} est enregistré par l'analyseur de réseau vectoriel VNA. Dans ce mode, l'enregistrement du signal micro-onde se fait à fréquence fixe et une image à cette fréquence est alors générée par le système. Le mode point par point est lui aussi effectué au contact mais l'AFM n'effectue pas de balayage. La pointe vient au contact et un enregistrement du spectre micro-onde sur une plage définie (pouvant aller sur l'ensemble de la plage de l'analyseur de réseau vectoriel) est réalisée. Ensuite la pointe est relevée et l'échantillon est déplacé vers une nouvelle coordonnée de mesure. Ce mode permet de réaliser des lignes de mesures ou des matrices de points de grandes tailles (supérieur au $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ de balayage de l'AFM) et a l'intérêt d'enregistrer de nombreuses fréquences d'intérêt d'un seul coup.

Le choix du levier AFM est primordial pour la microscopie micro-ondes. Ce dernier doit être conducteur afin de transmettre les ondes micro-ondes en bout de pointe. Il existe deux références de type de leviers à notre disposition chez BRUKER, les SCM (Scanning Capacitance Microscopy) et les RMN (Rocky Mountain Nanotechnology). Les SCM sont des leviers rectangulaires silicium traditionnels avec un "coating" Platini-um-Iridium conducteur ($k = 0.1$

1.2. Microscopie micro-onde

ou 3 N.m^{-1} ; 25 nm de rayon de pointe). Les RMN sont des leviers rectangulaires en platine pur sur un substrat en céramique ($k = 0.3, 0.8, 10$ ou 18 N.m^{-1} ; 8 nm de rayon de pointe). En dehors des rayons de pointe et des constantes de raideur, la grande différence entre ces leviers est la hauteur de la pointe. Les leviers SCM ont une pointe d'environ $10 \mu\text{m}$ de hauteur alors qu'elle est de $100 \mu\text{m}$ de hauteur pour les leviers RMN. Cette différence de hauteur de pointe va jouer un rôle dans la qualité de la mesure micro-ondes. En effet, lorsqu'un échantillon a une rugosité de surface élevée, le levier peut se retrouver à proximité de la surface et des capacités parasites peuvent alors se créer entre l'échantillon et le levier, venant perturber la mesure. Ceci est illustré par la Figure 17. Il est ainsi préférable d'utiliser des leviers de type RMN pour éviter ce type de problèmes malgré un coût d'achat deux fois plus élevé.

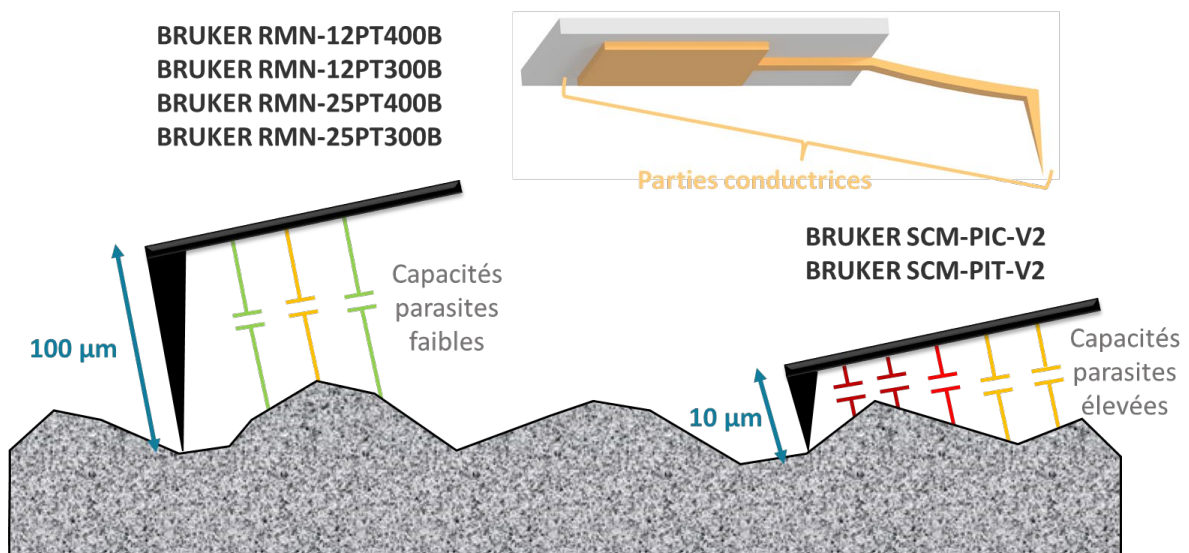


Figure 17 : Illustration des capacités parasites entre le levier et l'échantillon selon le type de levier.

1.2.2.2. Tomographie

Afin d'évaluer l'influence de la fréquence micro-onde sur la profondeur d'investigation, un échantillon calibré a été fabriqué par Lithographie par faisceau d'électrons en utilisant un Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à un dispositif de lithographie RAITH140, [32].

L'échantillon est constitué de motifs en forme de L de 30 nm de profondeur remplis d'un film d'aluminium de 20 nm d'épaisseur. Ensuite, une couche de nickel de 95 nm d'épaisseur a été évaporée afin de recouvrir ces structures. Ainsi, des structures enterrées d'aluminium sous une couche connue de nickel ont été obtenues (Figure 18).

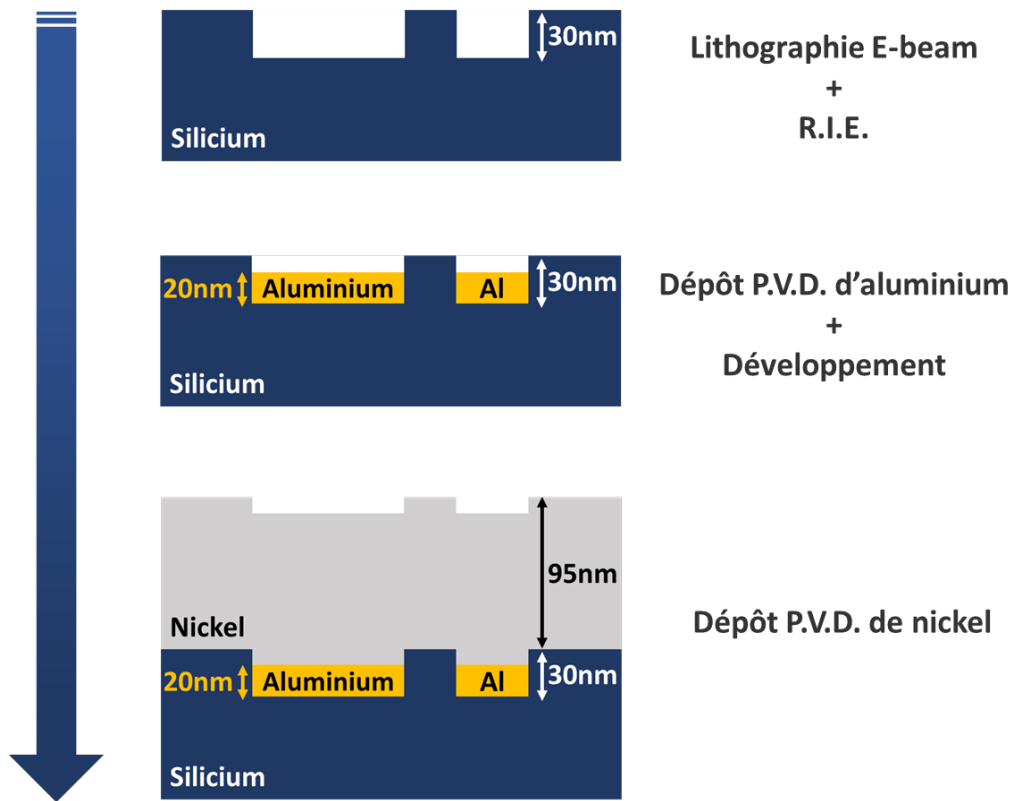


Figure 18 : Étapes de fabrication de l'échantillon de calibration de la profondeur d'investigation SMM.

Des images AFM l'échantillon final montrent la surface des motifs (avec des variations de hauteur de 10 nm à la surface). Sur la topographie (Figure 19a), les motifs apparaissent à un niveau plus bas que sur la surface non traitée.

Afin de prouver que la surface n'est composée que de nickel, une image de friction (balayage à 90° par rapport à l'axe du levier) a été réalisée sur cet échantillon. L'image a confirmé que le substrat et les motifs sont de même composition car le contraste des couleurs est identique (Figure 19b).

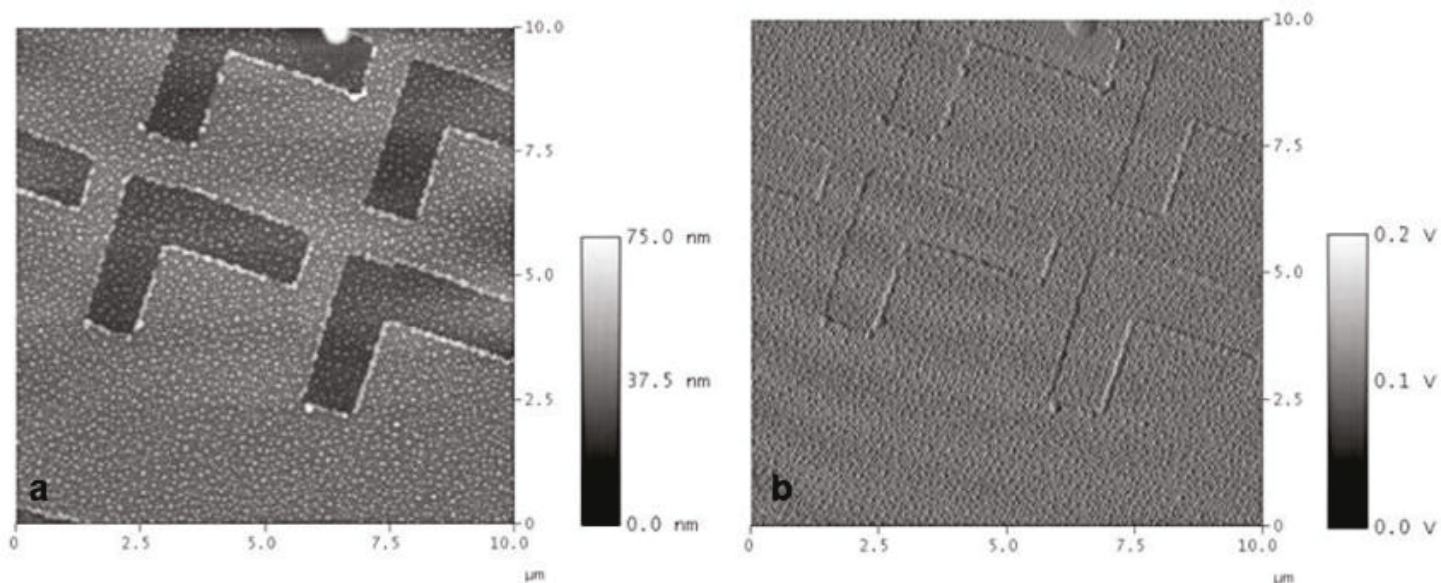


Figure 19 : Images AFM de la surface de l'échantillon d'étalonnage SMM.
(a) : image topographique ; (b) : images de friction.

Des images SMM à différentes fréquences ont été réalisées. A partir de la perméabilité magnétique et de la conductivité électrique connue du nickel, il est possible, grâce à la l'équation de la profondeur de peau, de calculer la profondeur d'investigation des ondes micro-ondes selon leurs fréquences.

Ainsi, des images SMM ont pu être réalisées à différentes profondeurs dans l'échantillon. Les images du signal de phase sont présentées dans la Figure 20.

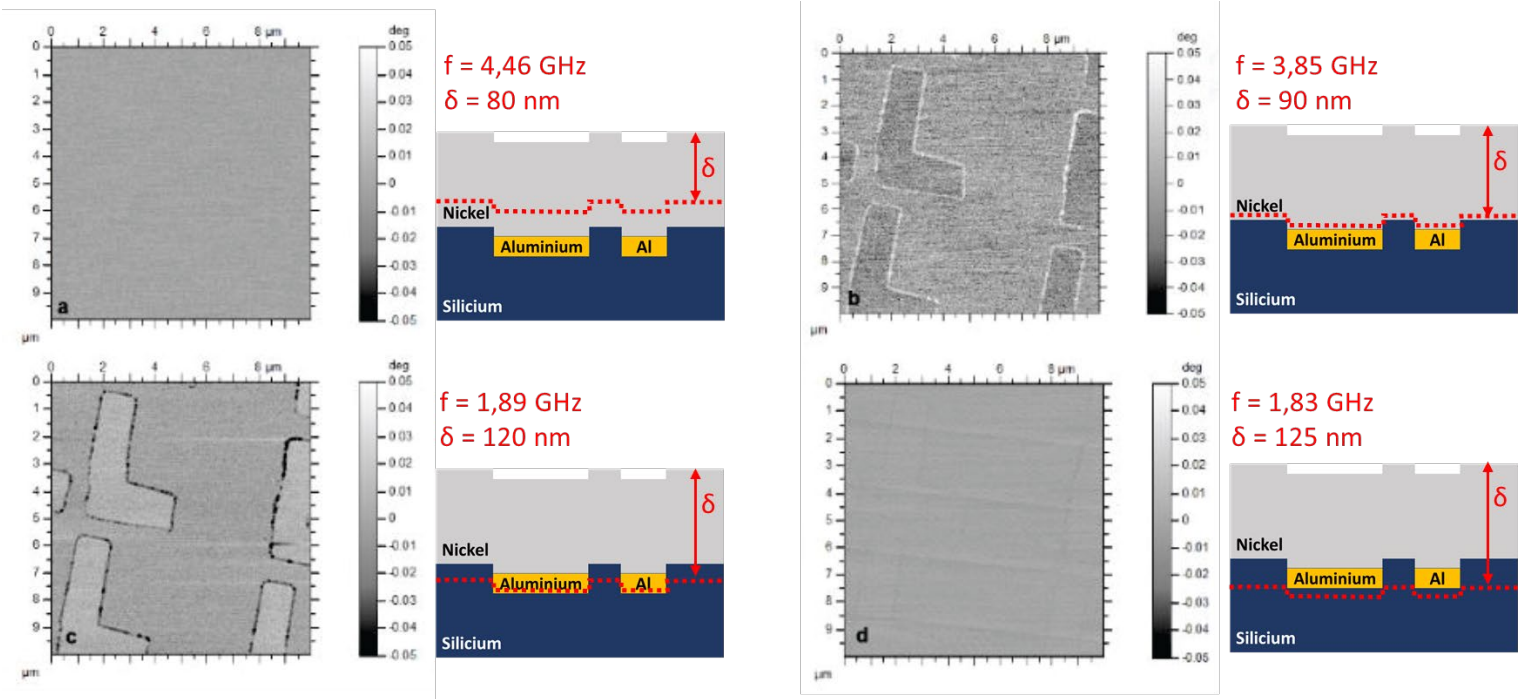


Figure 20 : Images du signal de phase SMM réalisées sur l'échantillon d'étalonnage à différentes fréquences. La ligne en pointillés rouges sur les schémas représente la profondeur d'investigation de l'onde micro-ondes pour les différentes fréquences employées.

Pour la fréquence $f = 4,485$ GHz (correspondant à une profondeur d'environ 80 nm), l'image de phase SMM ne montre aucune variation car l'onde micro-ondes ne sonde que la couche de nickel.

Pour la fréquence $f = 3,852$ GHz (correspondant à une profondeur d'environ 90 nm), le plan sondé est situé à l'interface Si/Ni. L'image de phase SMM montre une légère variation de contrastes entre la couche de Ni et la proximité des motifs de Si, révélant ainsi la présence de différents matériaux.

Pour la fréquence $f = 1,878$ GHz (profondeur d'environ 120 nm) l'onde sonde un plan situé à l'intérieur des motifs d'aluminium ainsi que dans le silicium. L'image de phase SMM montre clairement une différence de matériaux entre les motifs d'aluminium et le substrat de silicium. Le silicium étant un semi-conducteur, il a une conductivité électrique plus faible que celle des métaux. Ces différences de propriétés se retrouvent sur l'image SMM dans les variations contrastes.

Pour la fréquence $f = 1,831$ GHz (correspondant à une profondeur d'environ de 125 nm) le plan balayé se trouve en dessous des motifs d'aluminium, à l'intérieur du substrat de silicium.

C'est pour cela qu'il n'est pas possible d'observer de variation du signal de phase SMM pour cette fréquence.

Cet échantillon a donc permis de corréler la profondeur d'investigation en fonction de la fréquence utilisée. Cela montre qu'il sera possible d'effectuer une cartographie en profondeur dans le volume d'un échantillon et ce avec une résolution nanométrique.

1.2.2.3. Différenciation chimique

La présence et la migration d'éléments chimiques légers (hélium, hydrogène, azote et oxygène) dans les matériaux peuvent induire des changements importants de leurs propriétés physiques. Ils peuvent entraîner des modifications irréversibles des propriétés mécaniques, telles qu'une perte de ductilité ou de résistance, entraînant une perte de fonctionnalité du matériau. La mesure de la distribution spatiale des éléments chimiques légers dans un métal est utile pour la compréhension des mécanismes régissant la diffusion ou pour valider des modèles et leurs paramètres.

Les techniques les plus courantes se limitent aux mesures de surface (spectrométrie à dispersion d'énergie – EDS, spectroscopie à dispersion de longueur d'onde – WDS, spectroscopie des rayons X – XPS et spectroscopie électronique Auger). Ces techniques sont essentiellement utilisées pour l'analyse de surface car les interactions du faisceau d'électrons avec le matériau limitent leur profondeur de pénétration à des dizaines de nanomètres sous la surface [33]–[35]. Ainsi, déterminer avec précision la concentration d'éléments légers dans un métal, est quasiment impossible avec les techniques de surface conventionnelles en particulier pour les espèces très volatiles (comme l'hydrogène) ou lorsque la contamination de surface (oxydation) pendant la préparation de la surface ne peut être évitée. Les résultats obtenus avec les méthodes classiques correspondent à une moyenne des informations obtenues sur un petit volume ($1\mu\text{m}^3$ pour l'EDS par exemple) incluant celle de la surface contaminée, ce qui peut rendre le résultat inexploitable.

Pour mettre en évidence les capacités du microscope SMM à détecter des éléments chimiques légers dans des métaux, un échantillon de zirconium a été oxydé afin d'étudier le gradient de diffusion d'oxygène dans ce dernier. L'oxygène dissous dans le zirconium produit des différences notables dans les propriétés physiques et chimiques du métal [36], [37].

Le zirconium a été oxydé à haute température pour produire de la diffusion d'atomes d'oxygène dans son réseau métallique. Le zirconium est très réactif avec l'oxygène, créant une pollution de surface inévitable lors de la préparation des échantillons. Il faudra donc sonder la matière à plusieurs centaines de nanomètres sous la surface pour ne pas être sensible à cette pollution de surface. La diffusion devrait être la même selon la profondeur sous la surface de la zone balayée au-delà des premières centaines de nm.

En théorie, deux couches successives recouvrent le métal d'origine pur : une région extérieure de ZrO_2 et un métal intermédiaire enrichi en oxygène ($Zr-O$). Un schéma de l'échantillon est présenté à la Figure 21.

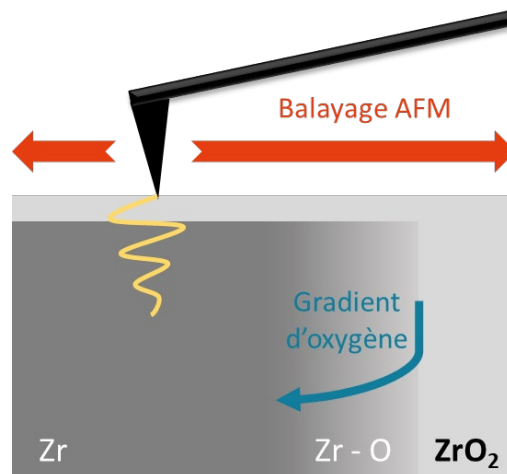


Figure 21 : Représentation schématique de l'échantillon de zirconium oxydé étudié en SMM.

Pour effectuer les mesures SMM, une gamme de fréquences appropriée a été utilisée pour sonder l'intérieur de l'échantillon, sous la couche superficielle de pollution.

En prenant comme référence les paramètres de Zr pur ($\sigma = 2,36 \times 10^6 \Omega^{-1}.m^{-1}$, $\mu \approx 1$ [38]), les fréquences 11,83 GHz, 6,87 GHz et 2,21 GHz vont permettre d'atteindre une profondeur d'investigation comprise entre 3 et 7 micromètres sous la surface de l'échantillon, en dessus de la couche de pollution (Figure 22).

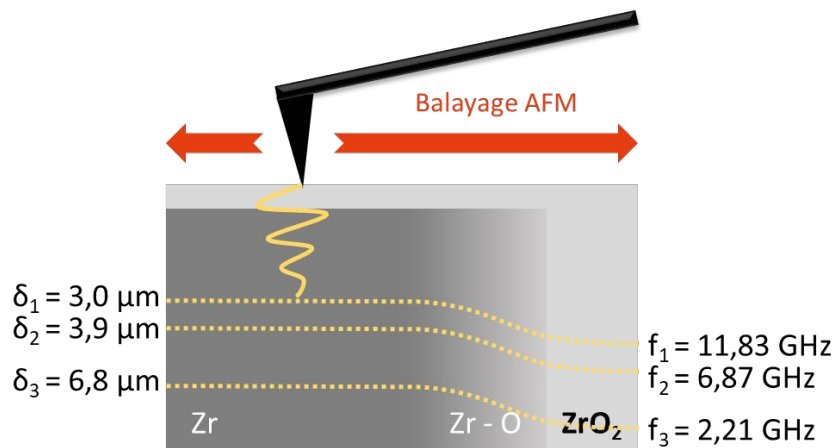


Figure 22 : Représentation schématique de la zone sondée en fonction de la fréquence. La profondeur de pénétration change dans la zone oxydée due à une conductivité électrique différente.

Les images de la topographie ainsi que la variation du signal de phase SMM aux différentes fréquences sont présentées dans la Figure 23.

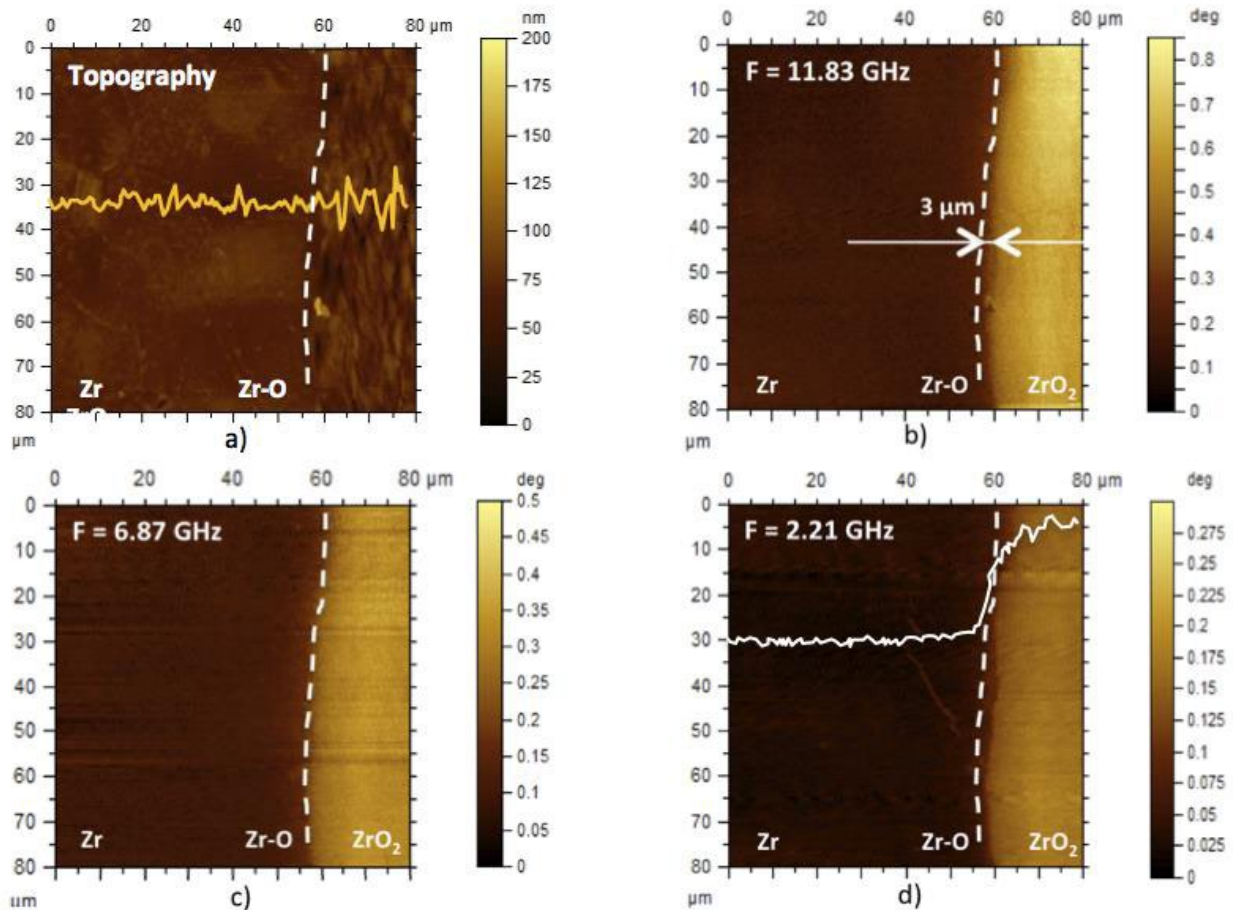


Figure 23 : Résultats SMM de l'échantillon de zirconium oxydé.
 (a) topographie, la ligne orange est un profil en coupe ; (b) signal de phase à 11.83 GHz ; (c) signal de phase à 7.87 GHz ; (d) signal de phase à 2.21 GHz, la ligne blanche est un profil en coupe

Le profil sur l'image topographique de la Figure 23 (a) montre que la rugosité est d'environ 20 nm, ce qui est très faible par rapport à la taille de la zone balayée de 80 μm x 80 μm . Sur cette image il est possible de voir l'interface oxyde-métal grâce au changement de rugosité entre ces deux zones. Cette interface a été matérialisée par une ligne en pointillés blancs et a été reportée sur les images de phase.

Les images de la phase SMM montrent des variations du signal qui sont visibles pour les trois fréquences utilisées. En se référant à la ligne en pointillés blancs, la zone Zr est bien différente de la zone ZrO_2 et la démarcation suit bien cette ligne. Entre ces deux zones franches, un gradient est observable (profil blanc sur la Figure 23 (d)). Ce gradient correspond à la zone de diffusion de l'oxygène dans le zirconium.

Ces modifications du signal de phase ne peuvent être expliquées que par un changement de conductivité dans le matériau. Seule la présence d'oxygène dans le zirconium varie et peut

produire des variations de la conductivité dans l'échantillon. Le déphasage SMM est nécessairement lié à un changement de composition du matériau au fur et à mesure que l'onde se propage dans la zone enrichie en oxygène par rapport à la zone de Zirconium pur. De fait, la variation du signal de phase ne peut s'expliquer que par l'enrichissement du métal en oxygène.

La taille du gradient mesuré sur les images de phase est d'environ 18 μm pour toutes les profondeurs étudiées ici.

Afin de confirmer ce résultat, des mesures par microsonde nucléaire (NRA) ont été réalisées sur la même zone qu'étudiées en SMM. La microsonde nucléaire est un outil d'analyse non destructif permettant la caractérisation élémentaire d'échantillons à l'échelle micrométrique (taille de sonde d'environ 3 μm). Cette technique permet à la fois une investigation volumétrique et la détermination des pourcentages atomiques des échantillons étudiés. Ici, la NRA a été utilisée pour comparer les variations de phase SMM au pourcentage atomique d'oxygène dans le zirconium déterminé par cette technique. Les résultats sont présentés en Figure 24.

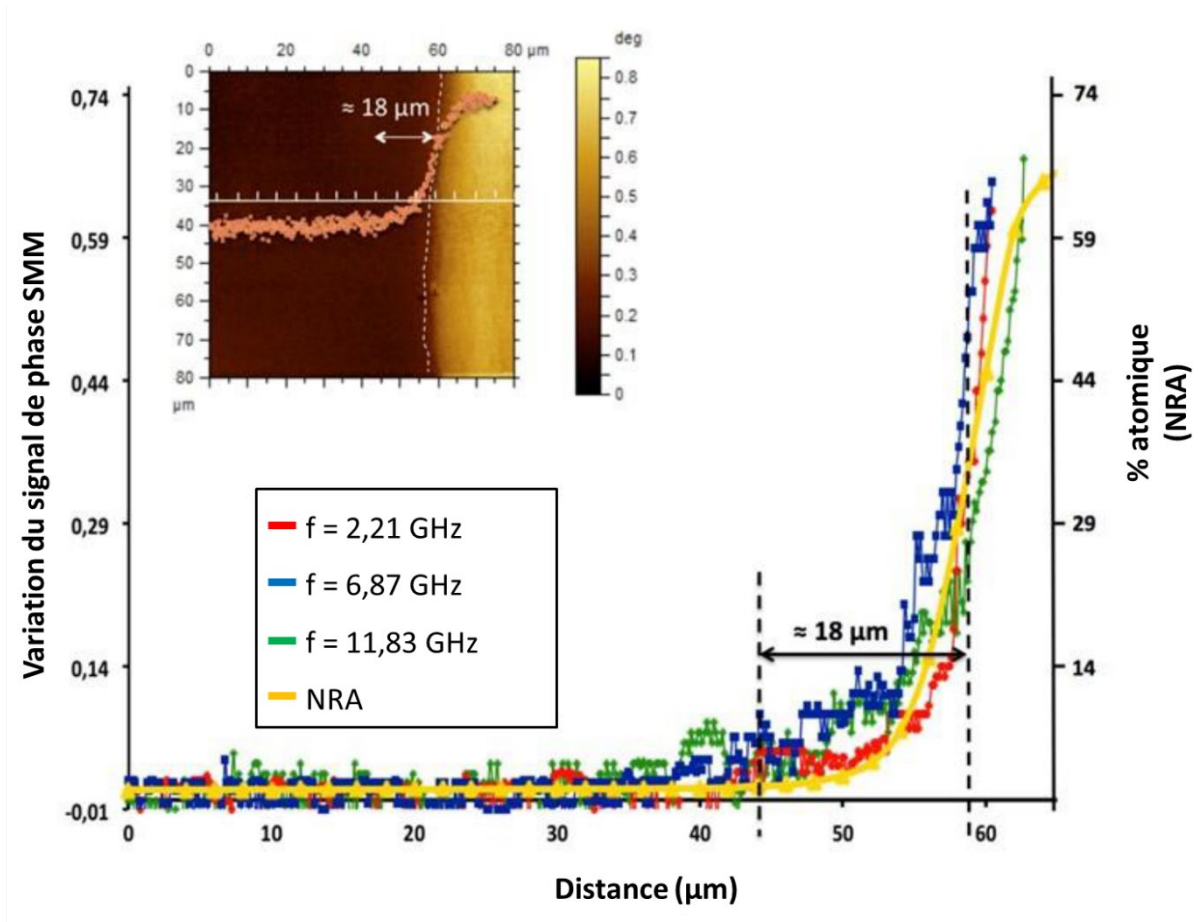


Figure 24 : Profils de phase (rouge, bleu et vert), pour plusieurs profondeurs, superposés aux résultats NRA (jaune).

En utilisant plusieurs fréquences, nous pourrions obtenir des informations à différentes profondeurs. Pour comparer les informations entre les signaux obtenus à différentes fréquences, une procédure de normalisation a été appliquée. L'échelle et le décalage sont choisis afin d'obtenir une valeur 0 pour le Zr pur et 1 pour la zone ZrO_2 .

Les profils de variation de phase obtenus pour les trois fréquences, donc à trois profondeurs différentes, se superposent correctement à celui obtenu par NRA. Le profil de variation de phase peut être utilisé pour révéler la présence d'oxygène et mesurer sa longueur de diffusion.

Dans le cas du zirconium, nous savons qu'à l'interface oxyde-métal la concentration en oxygène ne peut atteindre qu'une valeur de solubilité maximale de 29% atomique [39]. Puis, la concentration en oxygène diminue progressivement de 29% atomique à l'interface à 0% atomique dans la zone de zirconium pur. Il est alors tout à fait possible de relier le signal de

phase à la concentration d'oxygène dans le métal et ainsi déterminer le taux d'oxygène avec une résolution nanométrique.

En conclusion, cette étude montre que le microscope micro-onde a la possibilité de caractériser la distribution en profondeur d'éléments chimiques légers comme l'oxygène dans un métal. Le grand avantage de cette technique par rapport à celles actuellement utilisées est que les mesures peuvent être réalisées sous une surface contaminée, sans préparation spécifique de l'échantillon. L'étalonnage du signal de phase SMM par rapport à la concentration de l'élément chimique dissous dans le métal pourrait conduire à une technique quantitative avec une résolution spatiale submicronique.

1.2.2.4. Contraintes résiduelles

La caractérisation non destructive des contraintes résiduelles est un enjeu majeur de la recherche sur les matériaux métalliques. En effet, leur mesure est nécessaire pour créer un matériau avec les propriétés requises ainsi que pour anticiper ses évolutions dans le temps.

Les contraintes résiduelles sont présentes dans presque tous les solides, y compris les métaux, les verres, les céramiques ou les polymères. Elles se créent, la plupart du temps, lors de la fabrication et la mise en forme des matériaux (procédés industriels). Presque chaque processus de fabrication conduit à un nouvel état de contraintes résiduelles, surtout si la pièce subit des traitements mécaniques et/ou thermiques. Ces contraintes résiduelles (σ_{res}) peuvent être des déformations statiques élastiques multiaxiales, auto-équilibrées, existant dans un système isolé de température constante et avec un environnement stable.

Ces contraintes existent à différents niveaux.

Du fait de la nature polycristalline et multi phasée de la plupart des matériaux métalliques, les déformations à l'origine des contraintes résiduelles peuvent affecter le matériau aux échelles macroscopique, microscopique ou atomique. Selon l'échelle, il faut considérer au moins trois types de contraintes différentes [40] :

- **Premier ordre : les contraintes résiduelles macroscopiques σ_{IR} .**

Elles se situent à l'échelle d'un nombre multiple de grains ou à l'échelle du composant entier. Ces contraintes sont homogènes (constantes en intensité et en direction sur de grands domaines composés d'un grand nombre de grains). Elles

peuvent être caractérisés à l'aide de jauges, qui mesurent les déformations générées par la contrainte.

- **Deuxième ordre : les contraintes résiduelles microscopiques homogènes σ_{IIR} .**

Elles sont homogènes sur des domaines correspondant à un grain ou à une partie de grain pour les matériaux monophasés. Elles proviennent de la différence d'orientation cristalline entre grains voisins. Lors d'une sollicitation mécanique du matériau, certains grains vont atteindre la limite d'élasticité ce qui va conduire à une hétérogénéité dans le comportement du matériau.

- **Troisième ordre : contrainte résiduelle microscopique hétérogène σ_{IIIR} .**

Elles sont hétérogènes à travers le cristal et même à des distances interatomiques. Ces contraintes sont générées par toutes sortes de défauts dans les cristaux présents dans les grains. Il s'agit de manque d'atomes, de défaut interstitiel, de substitution d'atomes, de dislocations ou de macles cristallines [41].

Les contraintes résiduelles ont un impact important sur la durée de vie et la qualité des matériaux et des composants. Des contraintes résiduelles importantes peuvent provoquer la rupture ou la défaillance d'un matériau ou d'un composant. Le défaut induisant la rupture du matériau se forme souvent à la surface de la pièce.

En effet, la rugosité de la surface et son contact direct avec les milieux environnants peuvent générer des concentrations de contraintes.

En conséquence, les traitements de surface sont apparus comme une solution efficace pour améliorer les performances des matériaux dans les applications industrielles [42], [43].

Pouvoir anticiper l'évolution des contraintes au cours du temps dans les matériaux est un enjeu majeur, de l'industrie.

La mesure des contraintes à l'intérieur des matériaux est basée principalement sur deux techniques : la technique du trou incrémental [44] (technique destructive) et la diffraction des rayons X [45] (non destructive).

Ces techniques ne permettent pas de caractériser toutes sortes d'échantillons : une géométrie complexe et/ou un échantillon trop fin ne serait pas adapté à ces techniques. Généralement, les mesures correspondent à une moyenne des informations obtenues sur un petit volume et/ou corrélées au diamètre du faisceau (environ 10 μm pour la DRX). De plus, ces techniques ne fournissent pas de mesure directe de contrainte résiduelle dans les

1.2. Microscopie micro-onde

matériaux. Par conséquent, une technique non destructive à haute résolution, précise et rapide fournissant une mesure directe de la contrainte résiduelle est un enjeu majeur de développement. Le microscope micro-onde, de par sa précision nanométrique et son couplage aux micro-ondes, peut répondre à cette problématique. Afin d'illustrer cette capacité, une étude sur du zirconium grenailé a été réalisée.

Le grenailage est un traitement mécanique à froid utilisé pour modifier les propriétés mécaniques des métaux. Des billes de métal, de verre ou de céramique sont projetées sur la surface à traiter (Figure 25) pour créer une déformation plastique ϵ_p et des contraintes résiduelles σ_{res} (Figure 26). Le but de ce traitement est d'augmenter la résistance à la fatigue et à la corrosion des matériaux afin d'améliorer les performances et la durée de vie de composants mécaniques.

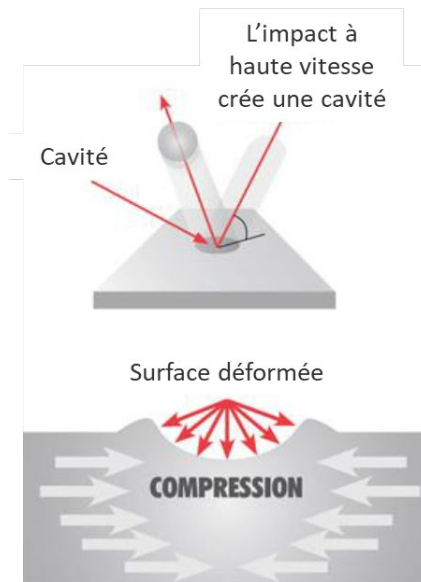


Figure 25 : Schéma de principe du grenailage et de ses effets.

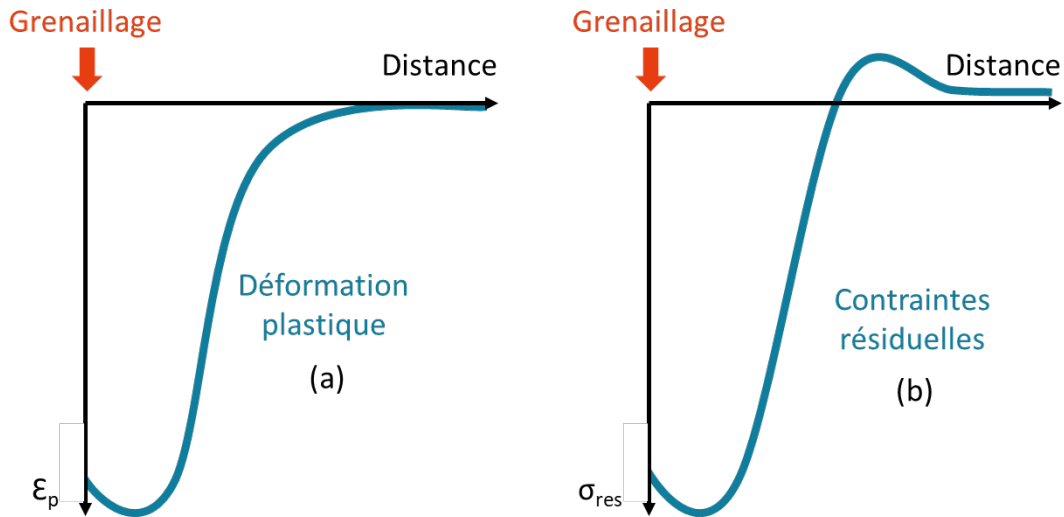


Figure 26 : Profils caractéristiques obtenus lors du grenailage.
 (a) déformation plastique ϵ_p ; (b) variation de contraintes résiduelles σ_{res}

Afin d'optimiser le traitement, plusieurs paramètres peuvent être modifiés et affecter l'état de contrainte résiduelle : le temps de grenailage, le diamètre des billes, la nature et le poids de la grenaille et la vitesse de projection.

Dans cette étude, le grenailage a été réalisé pendant 10 minutes sur des plaques en zircon de $80 \times 40 \times 2 \text{ mm}^3$. Les paramètres ont été choisis pour introduire des contraintes résiduelles dans une couche d'environ $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur sous la surface métallique. Le procédé utilise des billes de carbure de tungstène de 2 mm de diamètre et une sonotrode vibrant à 20 kHz avec une amplitude de $24 \mu\text{m}$.

Méthode du trou incrémental

Dans un premier temps, des mesures de contraintes ont été réalisées par la méthode du trou incrémental. Elle consiste en un trou percé dans le matériau à l'endroit où l'on veut mesurer les contraintes résiduelles. Grâce au perçage du trou, les contraintes résiduelles sont relâchées et des déformations apparaissent à la surface de la matière et sont mesurées à l'aide de jauges de contrainte collées autour du trou. A partir des déformations mesurées, les contraintes résiduelles sont calculées grâce à des modèles mathématiques et des constantes d'étalonnage. **Cette méthode indirecte semi-destructive mesure la distribution des contraintes résiduelles suivant une direction (seules σ_{xx} et σ_{yy} sont évaluées), un sens et une amplitude dépendant de la profondeur du trou.**

1.2. Microscopie micro-onde

La Figure 27 présente le profil de contrainte résiduelle pour un échantillon grenailé 10 min. Les mesures montrent une forme particulière de la répartition des contraintes : les couches les plus superficielles sont légèrement comprimées puis plus profondes le gradient de contrainte négatif conduit à une valeur minimale située à environ 100 μm de profondeur suivie d'une inversion du signe du gradient conduisant à des valeurs positives.

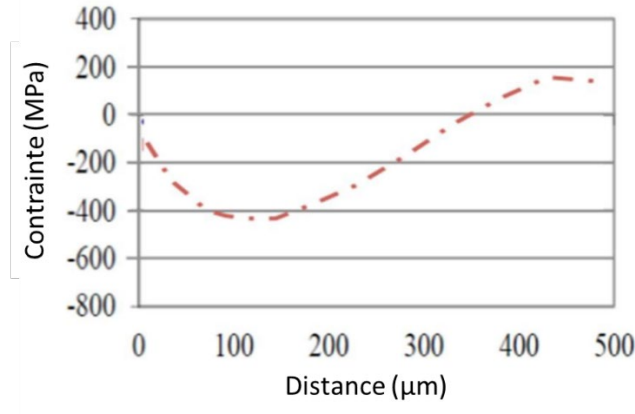


Figure 27 : Profil de contrainte résiduelle obtenu par la méthode du trou incrémental du zirconium grenailé

A l'aide du microscope micro-onde, une mesure de variation d'amplitude a été faite sur le même échantillon ainsi que sur un échantillon grenailé pendant 30 min. Les échantillons ont été découpés puis polis afin d'avoir accès à la tranche. Des mesures ont été réalisées tous les 5 μm et l'amplitude du signal micro-onde à une fréquence donnée comparée aux mesures réalisées par trou incrémental est présentée dans la Figure 28.

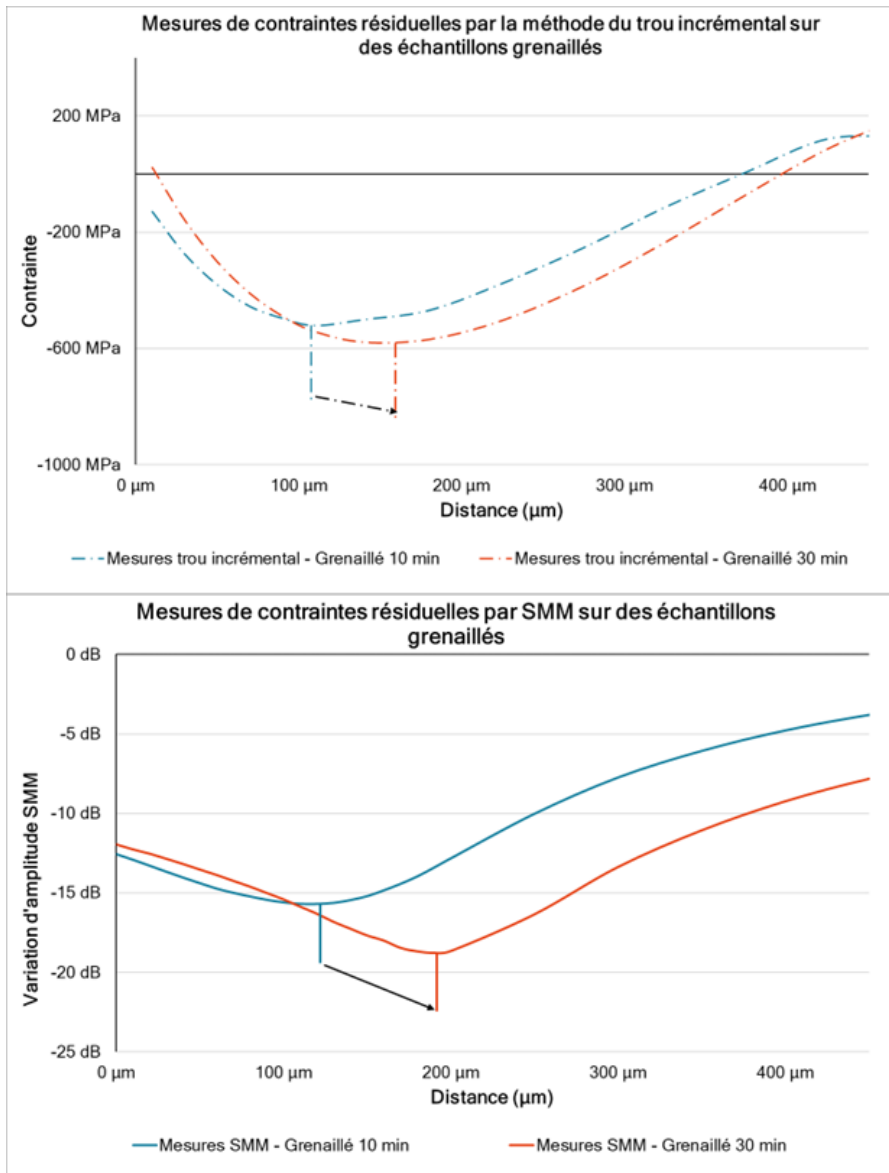


Figure 28 : Mesures SMM comparées au profil d'indentation montrant une bonne concordance.

Nous pourrions encore remarquer la bonne corrélation entre le profil obtenu par microscopie micro-onde et celui obtenu par mesure du trou incrémental. Le point intéressant à noter est que le microscope micro-onde ressort un profil semblable au profil des contraintes résiduelles et ce directement à partir de la mesure.

1.2.2.5. Limitations

1.2.2.5.1. Matériels

Le microscope micro-onde est limité à une gamme de fréquences allant de 0.8 à 13 GHz. Pour certaines applications et notamment pour les échantillons non métalliques où l'onde micro-onde se propage sur de très grandes distances/profondeurs, il est nécessaire d'avoir de plus hautes fréquences afin d'être plus proche de la surface. Ceci a été en partie résolu en changeant le VNA Agilent d'origine pour le remplacer par un VNA Copper Mountain R180. Ce dernier à une plage de fréquences allant de 0.8 à 18 GHz et à des performances (stabilité, précision de mesures...) plus élevées que le VNA Agilent (Figure 29).

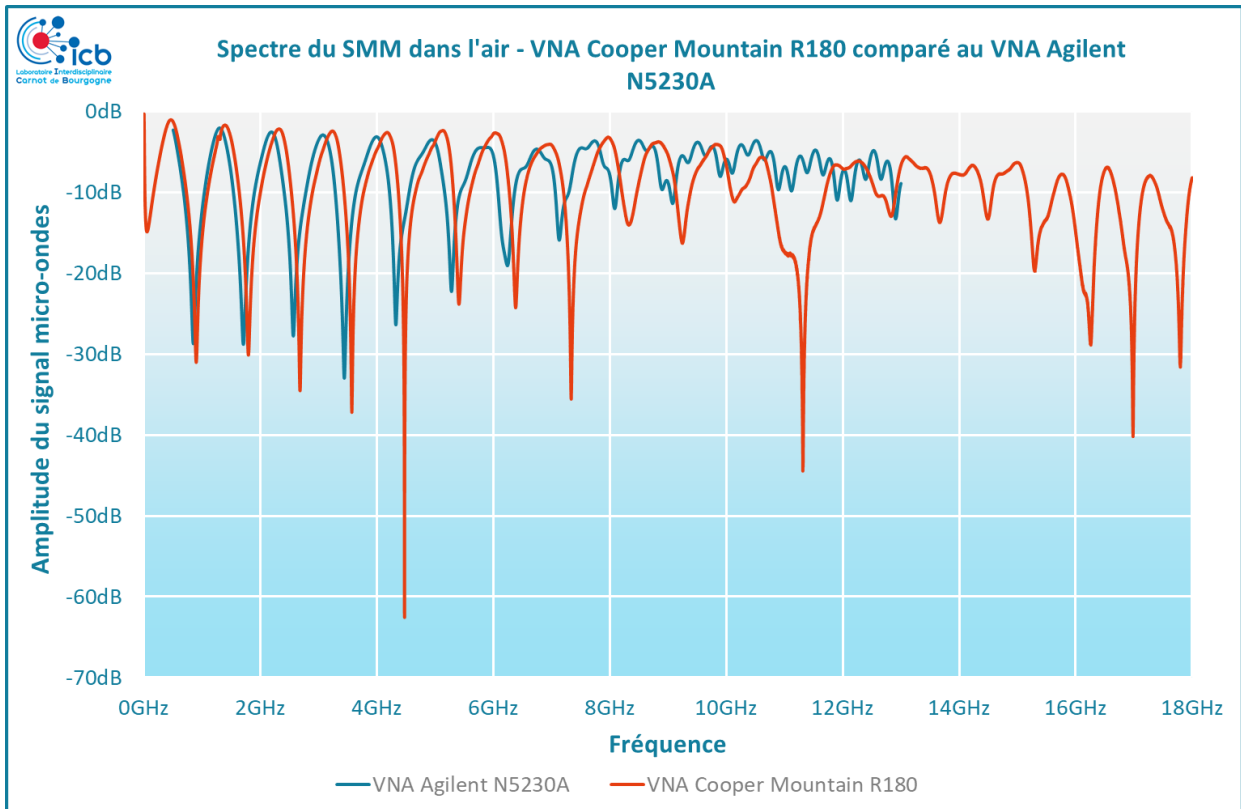


Figure 29 : Spectre SMM dans l'air avec le VNA Copper Mountain R180 comparé au VNA Agilent N5230A.

Grâce à ce nouveau VNA, nous avons accès à plus de pics de résonance. Cependant, n'étant pas compatible avec le système Agilent, il n'est pas possible de le synchroniser avec le logiciel de contrôle. Il est contrôlé indépendamment et le mode imagerie n'est alors plus disponible avec ce VNA, seul le mode point par point est possible.

Le deuxième problème majeur concerne la ligne de transmission micro-ondes VNA/pointe. Elle est composée de plusieurs éléments : le VNA, plusieurs câbles coaxiaux RF, d'un coupleurs RF SMA/SMA, d'un shunt d'adaptation 50Ω et d'un résonateur comportant le levier AFM. La ligne micro-onde est schématisée par la Figure 30.

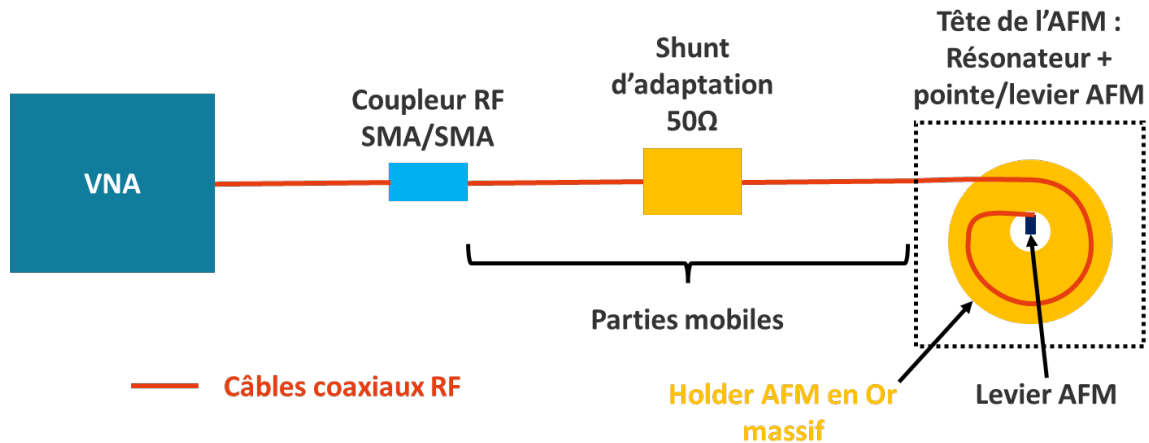


Figure 30 : Schéma de la ligne de transmission micro-onde du VNA à la pointe AFM.

Pour permettre le changement du levier AFM, la tête le supportant se démonte et une partie de la ligne micro-ondes également. A chaque montage/démontage, la ligne micro-onde peut se trouver dans des positions légèrement différentes, affectant ainsi le signal micro-ondes. En effet, la transmission du signal en bout de pointe est dépendante de la longueur de la ligne (fixe ici) et de l'impédance de celle-ci. Des courbes le long de la ligne génèrent des variations d'impédance en son sein. Ces variations d'impédance vont modifier les résonances en bout de pointes et les mesures en seront affectées. Dans sa version initiale, la ligne coaxiale du SMM comportait plusieurs courbes entraînant ce type de problèmes. Dans sa dernière version ce problème a été en partie résolu en modifiant le trajet de la ligne qui est maintenant entièrement droit et en utilisant un câble à faibles pertes. L'effet est visible sur la Figure 29, le spectre du VNA Cooper Mountain R180 (dernière version) comporte moins de pics parasites que le spectre du VNA Agilent N5230A (ancienne version). On remarque également un léger décalage ainsi qu'un meilleur facteur de qualité des pics pour la nouvelle configuration.

Un autre point problématique est le résonateur. Il permet d'obtenir de nombreux pics de résonances mais ces derniers sont des harmoniques du pic fondamental (environ 1 GHz). Ces

harmoniques ont des modes électromagnétiques (non déterminés) qui peuvent différer de la fréquence fondamentale et ne permettront pas de réaliser de mesures. Il est important de déterminer les pics d'intérêts.

Enfin, le dernier problème est mécanique. Pour permettre les mesures en mode point par point, l'échantillon est déplacé à l'aide des platines motorisées sous la tête de l'AFM. Ces dernières ont une précision de déplacement d'environ 5 μm . Dans ce mode de mesure, malgré la résolution nanométrique de la sonde permettant d'obtenir une grande sensibilité, il n'est pas possible d'obtenir une mesure avec un pas inférieur à 5 μm , pouvant être pénalisant pour certains cas de figures.

1.2.2.5.2. Environnement

Les micro-ondes sont très sensibles à leur environnement proche. La température, l'humidité et les rayonnements électromagnétiques peuvent les perturber. La température va modifier la conductivité électrique des matériaux, donc celle de la pointe et de l'échantillon en cours de mesures et va affecter les valeurs mesurer. Afin d'illustrer ce phénomène, nous avons placé un élément Peltier sous la pointe et nous avons fait varier la température de 21°C (température de la pièce où se trouve l'appareil) jusqu'à 110°C, la pointe restant en contact permanent avec l'élément chauffant. Les résultats sont présentés à la Figure 31.

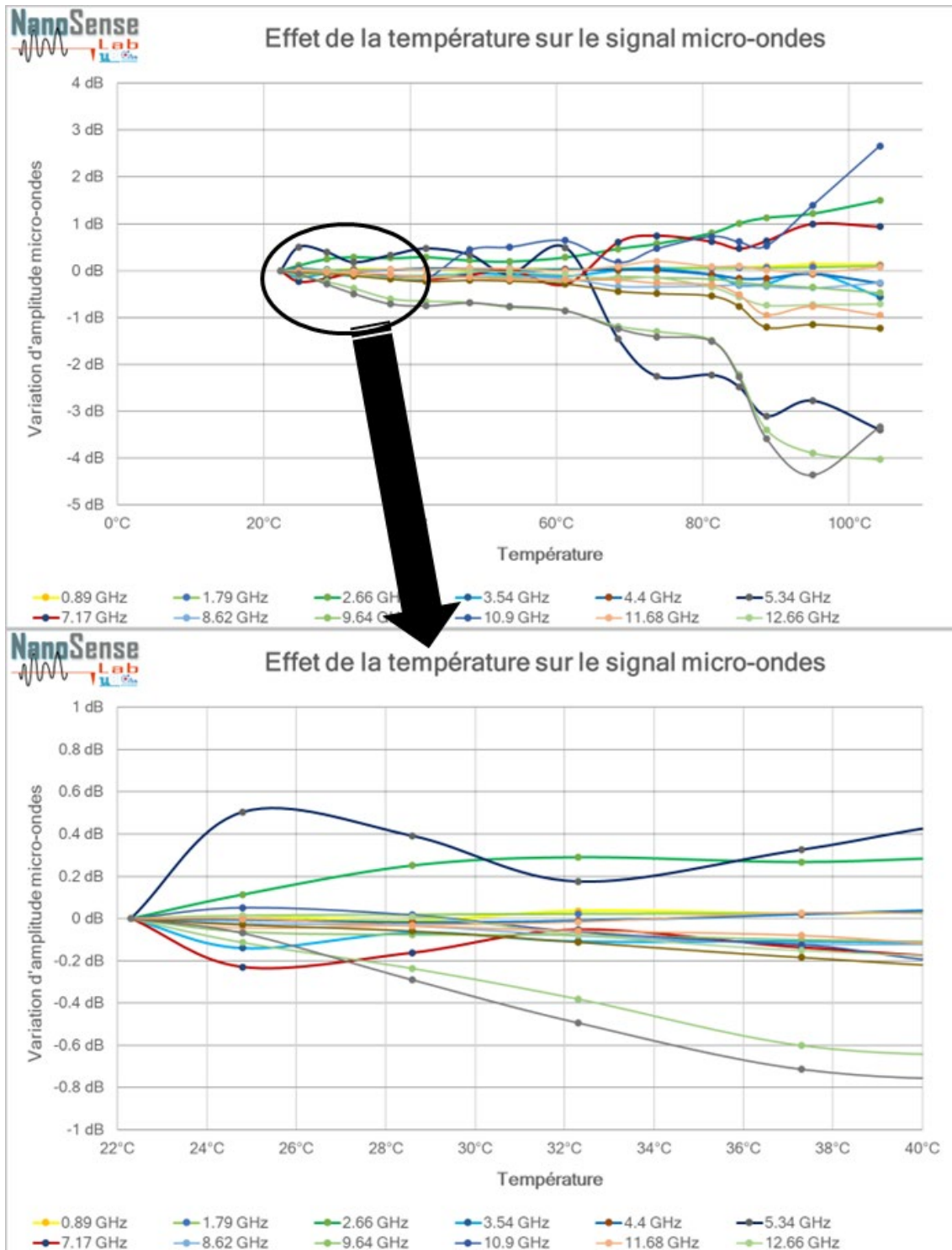


Figure 31 : Effet de la température sur le signal micro-ondes.

Nous remarquons que la température fait évoluer le signal micro-ondes. Pour certaines fréquences, cette variation atteint plusieurs dB. Pour une variation de l'ordre de quelques degrés autour de 22°C, la variation du signal peut atteindre quelques dizaines de dB.

Il sera donc important de veiller à ce que la température de l'environnement de l'appareil reste stable. Dans notre cas, la pièce est climatisée, limitant raisonnablement ce phénomène.

L'humidité est quant à elle beaucoup plus problématique. L'eau absorbe extrêmement bien les ondes micro-ondes. L'atténuation du signal peut même atteindre plusieurs dizaines de dB pour une humidité relative, de la zone de travail, supérieur à 70%. L'idéal serai d'avoir une humidité relative de 0% mais il est pratiquement impossible, avec des moyens raisonnables, de l'obtenir dans un grand volume. Pour pallier ce problème, nous avons fabriqué un caisson semi étanche entourant la tête de l'AFM et l'échantillon. A l'intérieur de ce caisson, nous injectons un flux d'azote sec en continu permettant de descendre à des taux d'humidité relatif de l'ordre de 5%. En parallèle, pour les échantillons le permettant, nous les plaçons en dessiccateur plusieurs jours en amont d'une mesure afin d'ôter au maximum d'eau en surface. Ces deux précautions nous permettent de limiter au maximum l'impact de l'humidité sur les mesures et augmentent nettement la reproductibilité des mesures.

Enfin, le rayonnement électromagnétique environnant pose également un problème. Un téléphone à proximité du dispositif fait varier le spectre. Il faut donc veiller à limiter au maximum ce type de perturbation lors d'une mesure.

1.2.2.6. Conclusions

Le microscope micro-onde commercialisé par Agilent jusqu'à 2019, était un formidable outil de métrologie. Il permettait de réaliser des mesures topographiques à l'échelle du nanomètre en condition atmosphérique. Son couplage avec les ondes micro-ondes le rendait d'autant plus extraordinaire. De par la résolution en champ proche des ondes micro-ondes, leurs capacités à sonder le volume de la matière à différentes profondeurs et de par la résolution latérale inerrante à la microscopie à force atomique, cet appareil ouvre de nouvelles perspectives de mesures et de compréhensions de la physique des matériaux. Cependant, il présente quelques limitations matérielles. N'ayant plus de support technique de la part de la société Agilent, nous avons dû faire évoluer l'analyseur de réseau vectoriel, le résonateur afin de réaliser des mesures quantitatives. Pour résoudre cela, nous sommes en train de réaliser, au sein du laboratoire ICB, un nouveau microscope micro-onde qui résoudra en parti ces problèmes. Il est présenté dans la partie suivante.

1.2.3. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que le couplage des ondes acoustiques ou micro-ondes avec la microscopie à force atomique permet d'apporter des informations supplémentaires et d'intérêts à la simple microscopie à force atomique. Ces techniques ont permis d'ouvrir de nouveaux champs d'investigations qui répondent à un réel besoin de caractérisations de plus en plus poussées de ce qui nous entoure.

De par les limitations matérielles et certains manques de connaissances, ces techniques méritent que nous continuions à les développer et à les améliorer.

Le chapitre suivant s'inscrit dans cette démarche où nous montrerons quelques développements visant à améliorer ces techniques et à mieux les comprendre.

2. Evolutions techniques

2.1. Evolution du microscope MS-AFM : le microscope UA-AFM

2.1.1. Mécanique : nouvelles platines acoustiques

Comme nous l'avons vu, le principal problème du microscope MS-AFM est le placement de la céramique piézoélectrique au niveau du levier AFM mais également de la céramique piézoélectrique sous l'échantillon pour une évolution possible en spectroscopie optique en mode ATR. Afin de faciliter l'intégration de ce nouveau dispositif à tout type de microscope AFM, le choix s'est porté sur le support d'échantillon.

Dans ce contexte, tout en conservant le principe du couplage des deux ondes ultrasonores comme dans le microscope MS-AFM, les deux céramiques doivent être situées à une distance centimétrique du support d'échantillon sans entraver la possibilité d'illuminer l'échantillon par un faisceau laser. Ce nouvel agencement a donc consisté à utiliser comme support d'échantillon un prisme droit. Les deux céramiques piézoélectriques sont alors fixées en vis-à-vis de l'échantillon soit à 90° l'une de l'autre (soit également à 45° de l'échantillon). Le schéma du dispositif est présenté dans la Figure 32.

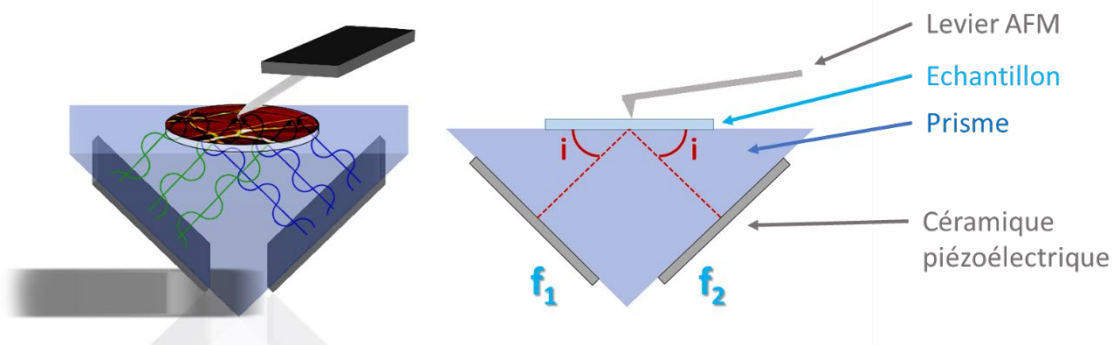


Figure 32 : Ondes acoustiques générées en configuration ATR. Céramiques piézoélectriques disposées sur les deux faces en regard du prisme.

L'autre point important se situe sur l'alimentation des céramiques piézoélectriques. Précédemment, les fils étaient soudés directement sur les électrodes des céramiques ce qui génèrait des contraintes sur les céramiques liées à l'apport de chaleur au point de contact électrique.

2.Evolutions techniques

Lors du soudage, nous pouvons modifier les caractéristiques des céramiques par un chauffage trop intense ou trop long. Nous avons donc privilégié un système mécanique par simple contact électrique entre les céramiques et des pièces en cuivre permettant la transmission du signal d'alimentation. L'ensemble a été intégré dans une platine en matériaux isolants (ABS ou PEEK) afin de rendre le tout ergonomique. De simples prises SMA (SubMiniature version A) sont utilisées pour relier la platine UA-AFM aux générateurs de fonctions (GBF). La Figure 33 présente un modèle de platine UA-AFM destiné à des AFM de type "Stand Alone". Elle est de dimension relativement petite, 70mm x 70mm x 17mm et permet d'être simplement glissée sous la tête de l'AFM, sans une quelconque modification de l'appareil. Ce type de platine est employé dans notre laboratoire sur les microscopes à force atomique : Bruker Bioscope-Nanoscope IVa, Multimode Nanoscope V, Bruker Icon2 et Agilent SMM 5106.

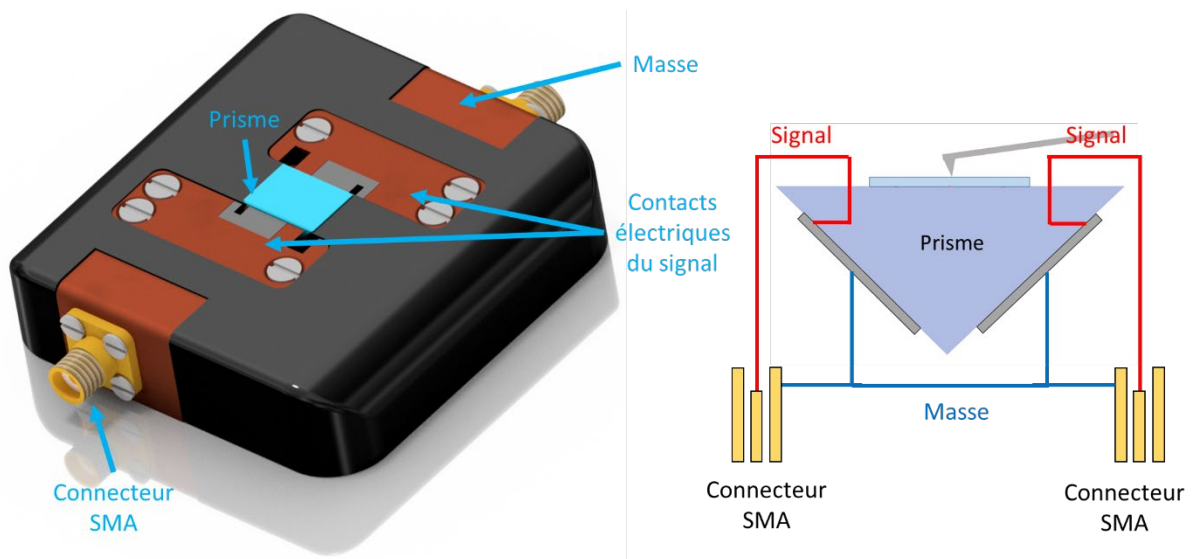


Figure 33 : Platine UA-AFM pour microscope de type Stand Alone. A gauche, schéma mécanique 3D de la platine où l'on voit les différents éléments mécaniques la constituant. On remarque que toutes les pièces sont simplement visées entre elles, permettant une maintenance aisée. A droite, schéma de raccordement électrique.

Ce modèle est utilisé pour des échantillons comme des composants électroniques, des polymères, des échantillons déposés sur des lames d'observations de microscope optique...

Pour des échantillons plus petits et nécessitant l'utilisation d'un microscope à force atomique Bruker Multimode, ayant une zone très limitée pour placer l'échantillon, nous avons conçu une platine de taille réduite. Celle-ci est cylindrique, d'un diamètre de 10 mm pour une

2.1. Evolution du microscope MS-AFM : le microscope UA-AFM

hauteur de 8 mm (Figure 34). Elle est utilisée pour les petits échantillons nécessitant une grande résolution (échantillons biologiques par exemple). L'élaboration d'une cale a été nécessaire pour rehausser la tête du microscope à force atomique afin de compenser la hauteur supplémentaire induite par la platine. Cet ajout n'a pas entraîné de baisse des performances de l'AFM, ni de dérives lors du balayage.

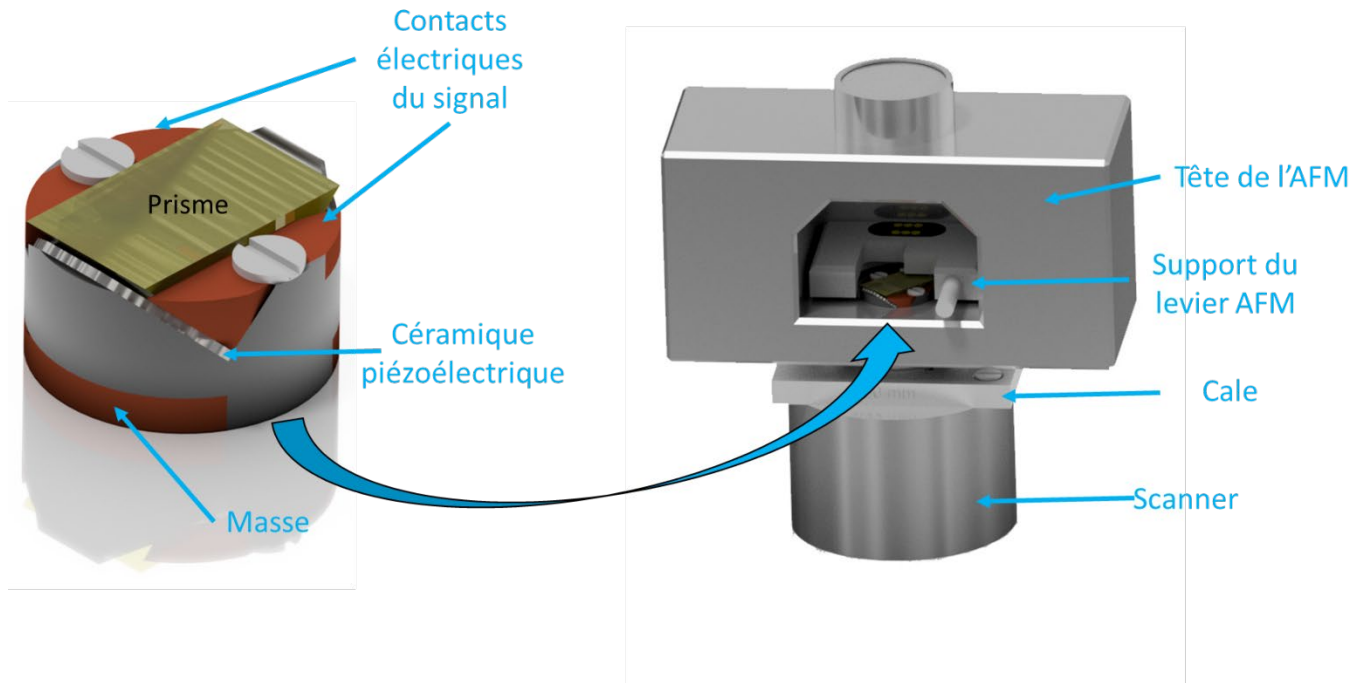


Figure 34 : Platine UA-AFM pour microscope Bruker Multimode.

A gauche, schéma mécanique 3D des différents éléments mécaniques constituant la platine. A droite, schéma mécanique 3D de la tête AFM intégrant la platine UA-AFM. On remarque la très petite dimension de cette dernière.

Quels que soient les modèles de platines développés ou qui seront développés, ils auront comme point commun d'être équipés d'un prisme. Ce prisme, en plus de transmettre les ondes acoustiques, peut donc servir de support à une excitation optique comme nous allons le voir.

Dans le microscope à force atomique infrarouge AFM-IR (Nano-IR 1) développé par Anasys (Bruker), une pyramide en fluorure de calcium CaF_2 sert de support à l'excitation de l'échantillon par un laser Infrarouge. Cette excitation IR couplée à la détection par microscopie à force atomique permet une cartographie et une spectroscopie de certains composés chimiques de l'échantillon étudié, le tout avec une résolution spatiale, de l'ordre de

5 nm, supérieure aux techniques usuelles de spectroscopie IR [46][47]. Le principe repose sur la détection par le levier AFM de la dilatation photothermique des espèces chimiques préalablement excitées par un laser pulsé IR[48]. L'absorption IR, à une longueur d'onde donnée, sera caractéristique d'un type de liaison chimique.

Sur ce microscope, l'échantillon est déposé ou absorbé sur une lame de fluorure de calcium (CaF_2) et est fixé sur le prisme de CaF_2 , transparent aux rayons infrarouges, avec du gel d'indice. L'ensemble est illuminé en réflexion total par le laser IR focalisé à la surface de l'échantillon (Figure 35). Ce laser IR est un laser à cascade quantique (QCL), pulsé à la fréquence de résonance du levier AFM, dont la longueur d'onde variable (730 cm^{-1} à 1850 cm^{-1}) correspond aux bandes d'absorption des espèces chimiques d'intérêt pour nos travaux de recherche comme les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les amides ou encore les composés aromatiques ... La lumière absorbée va induire un échauffement de l'échantillon et par la suite, une expansion thermique locale du matériau absorbant. Cette expansion va être captée localement par le levier AFM en contact avec l'échantillon[49]–[55]. Le signal détecté est envoyé vers une détection synchrone afin de remonter à la variation d'amplitude de l'expansion thermique qui est dépendant de l'absorption IR de la zone d'investigation se trouvant sous la pointe.

Cela permet de recréer une cartographie de l'absorption IR à longueur d'onde d'étude de l'échantillon, ou bien, en faisant varier la longueur d'onde, en un point fixe de l'échantillon, d'obtenir le spectre d'absorption local à l'échelle nanométrique. Si cette technique donne bien la composition chimique, l'analyse reste limitée à un volume restreint directement lié à celui de l'interaction de la pointe avec la surface de l'échantillon. Pour une meilleure analyse volumétrique des édifices d'intérêt, le couplage de cette microscopie avec la microscopie ultrasonore acoustique UA-AFM devient intéressant et pertinent.

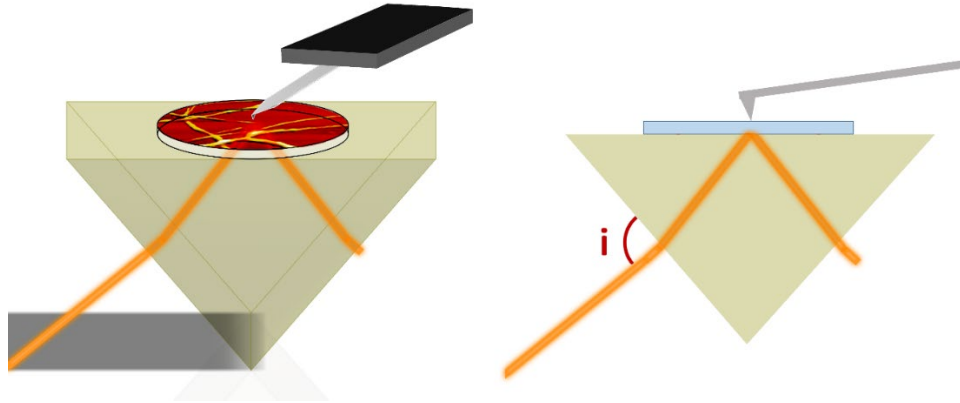


Figure 35 : Couplage UA- AFM-IR. Éclairage de l'échantillon par le laser IR en configuration ATR ($i=90^\circ$). Le balayage est réalisé par le déplacement de l'ensemble prisme/échantillon, permettant ainsi un alignement permanent entre le laser et la pointe.

Pour coupler la détection infrarouge et la détection acoustique, un nouveau design de platine a été réalisé. Pour cela un prisme pyramidal à base rectangulaire a été employé. Deux de ses faces en regard (d'angle 90° l'une vis-à-vis de l'autre) sont utilisées pour l'excitation acoustique et les deux autres faces, d'angle de 80° , pour l'excitation infrarouge.

Deux modèles de ce type de platine ont été produits : l'une convenant au microscope NanoIR-I de Anasys, l'autre pour un microscope de type ICON de Bruker couplé Infrarouge (Figure 36).

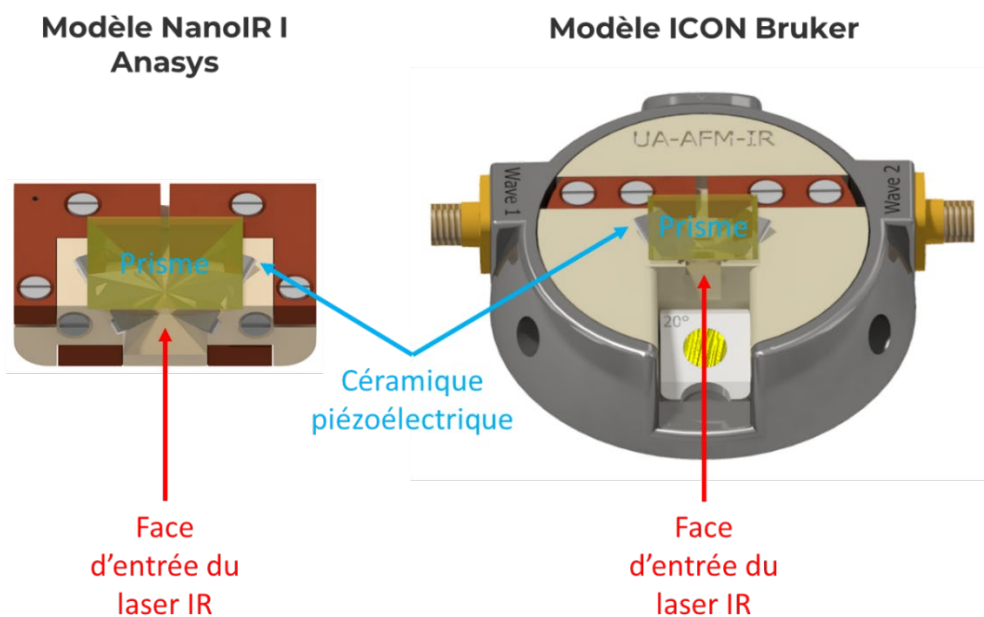


Figure 36 : Platine UA-AFM-IR pour microscope Anasys NanoIR I (à gauche) et Bruker ICON (à droite)

Une fois réalisée, ces platines acoustiques sont très simples d'installation et d'utilisation. En effet, elles ont été conçues pour être installées et retirées facilement et rapidement des microscopes sans qu'il y ait "perturbation" de l'environnement initial du/des microscopes afin d'en garantir le fonctionnement optimal prévu.

Les platines UA-AFM permettent l'imagerie en milieu liquide, les céramiques étant électriquement isolées.

Un nouveau modèle de céramique piézoélectrique a été utilisé, le modèle PQYY+0419 de PI dont la fréquence de résonance se trouve vers 9.5MHz et dont la taille (10mm x 10mm x 0.5mm) est particulièrement bien adaptée aux dimensions de nos platines.

2.1.2. Electronique : upgrade et automatisation

Le générateur de fréquences utilisé pour alimenter les céramiques piézoélectriques est un GBF Rigol DG4102, 2 voies indépendantes (gain de place) de bande passante allant jusqu'à 100MHz (contre 20MHz auparavant) et de tension de sortie 20Vcc (contre 10Vcc auparavant).

Nous avons ajouté des atténuateurs en entrée du mixeur de signal afin que celui-ci reçoive une tension moins élevée depuis les sorties Sync du GBF. En effet au-dessus de 2V, le signal somme, résultant des deux ondes, était de mauvaise qualité (bruit et écrêtage) en sortie pour la détection synchrone (celle-ci ne pouvait pas se caler sur certaines fréquences). Ces modifications sont reprises dans la Figure 37.

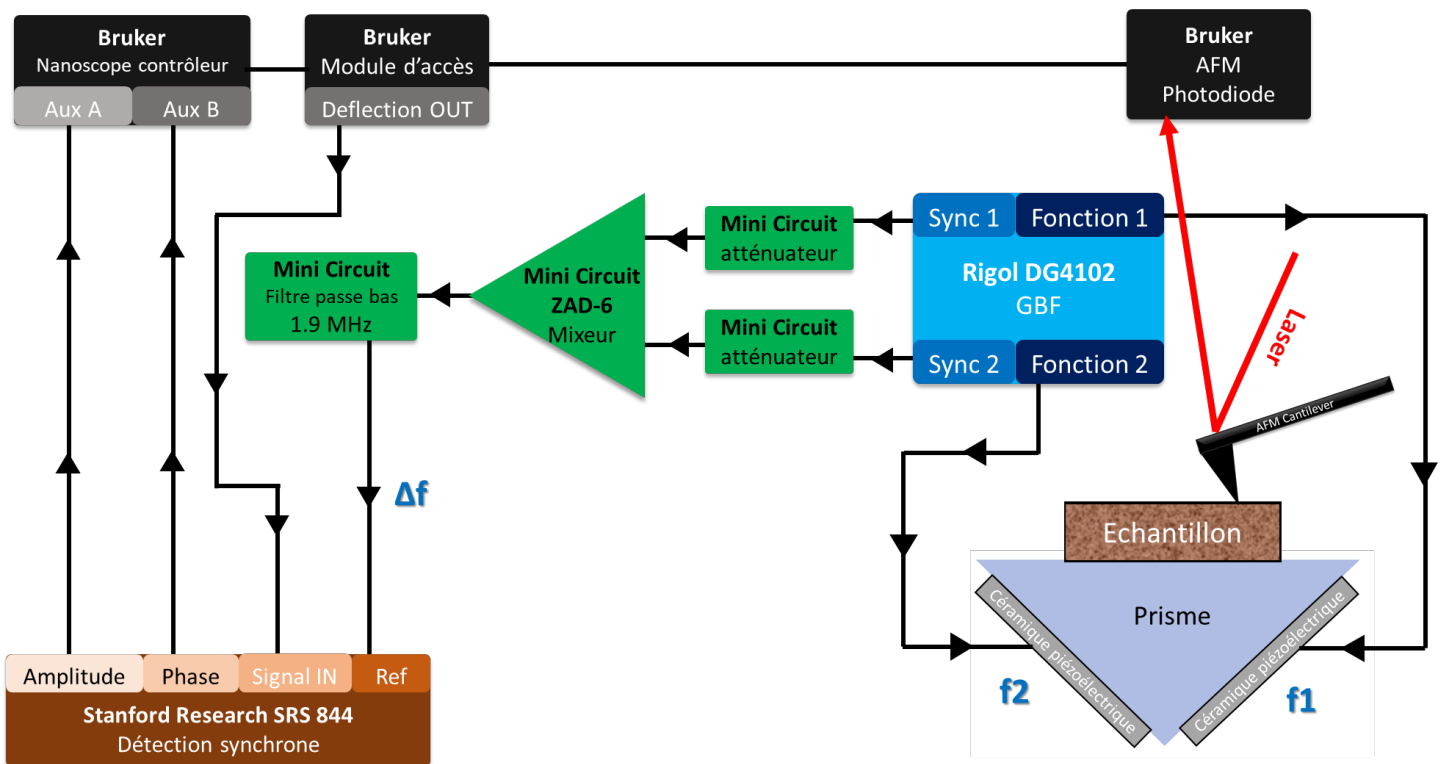


Figure 37 : Configuration électronique de l'UA-AFM.

Le choix de cet ensemble technologique a été fait dans la logique et le besoin d'automatiser le système de balayage en fréquence, point crucial de ce développement. Comme nous l'avons évoqué précédemment, le couple de fréquence utilisé est d'une grande importance dans la possibilité d'investigation sur une certaine profondeur quel que soit l'échantillon. Elle est complètement dépendante du type d'échantillon : il s'agissait ici d'en

faciliter le choix. Pour cela, nous avons développé un programme sous LabVIEW ayant pour objectif deux fonctionnalités : la première est de contrôler les GBF lors de l'acquisition d'images, rendant la manipulation plus conviviale lors de l'étude et la seconde est de pouvoir faire un balayage en fréquence (frequency sweep).

Comme nous l'avons vu précédemment, une des principales difficultés du microscope UA-AFM était d'identifier les fréquences qui permettent de réaliser l'imagerie acoustique sur une large bande de fréquence. Le programme, dans le mode " frequency sweep " permet de balayer un large spectre de fréquences et d'enregistrer la réponse acoustique associée. Pour cela, nous avons ajouté une carte d'acquisition NI USB-6003 au montage de la Figure 37 et développé le programme de pilotage dont le synoptique est présenté dans la Figure 38.

2. Evolutions techniques

Comme le montre le synoptique du programme, l'opérateur peut maintenant choisir aisément la bande de fréquences qu'il souhaite utiliser (par exemple 2MHz à 6MHz) ainsi que le pas d'incrémentation (par exemple 100kHz). La différence de fréquence Δf d'investigation souhaitée est également indiquée (par exemple 20kHz à 500kHz) ainsi que le pas d'incrémentation (par exemple 20kHz). Une fois ces données paramétrées, le programme balaye automatiquement toutes les fréquences permises et enregistre la réponse acoustique détectée par l'ensemble pointe-photodiode-détection synchrone. L'ensemble des résultats ressort sous la forme d'un graphique de données comportant la réponse de Δf en fonction de la fréquence en fonction de l'amplitude acoustique de réponse en volt du microscope (Figure 39).

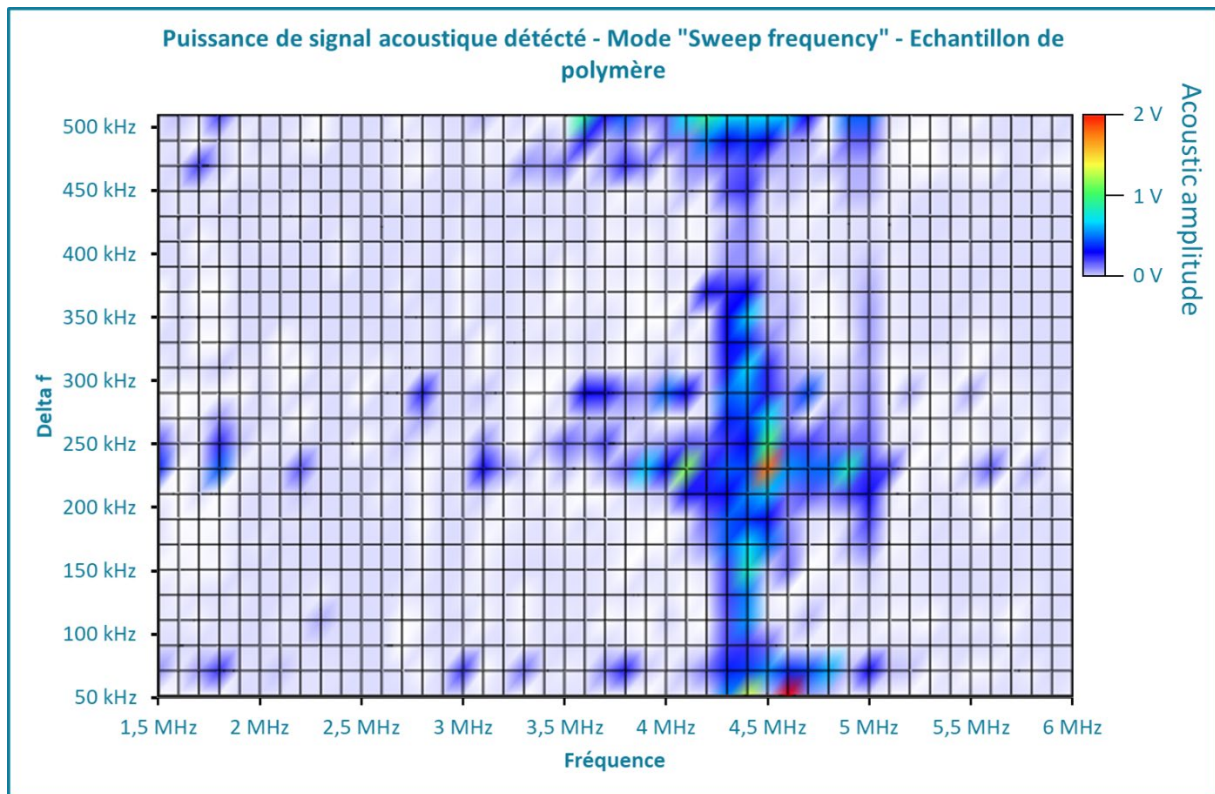


Figure 39 : Résultat d'un sweep frequency obtenu sur un échantillon en polymère. Balayage en fréquences de 1.5MHz à 6MHz et un Δf de 50kHz à 510kHz.

Cette représentation permet de repérer aisément et rapidement les fréquences d'intérêts pour réaliser l'imagerie acoustique ensuite. Les fréquences d'intérêt seront celles qui donnent une réponse importante (teintes allant du bleu foncé au rouge sur le graphique) sur une large bande Δf , permettant ainsi une exploration sur une profondeur importante. Cette

fonctionnalité permet, comme nous le verrons par la suite, d'effectuer également une spectroscopie acoustique en différents points d'intérêt de l'échantillon. Ce type de balayage en fréquence donne en quelque sorte une carte d'identité de l'échantillon testé et nous verrons que dans certains cas une identification chimique est possible.

Par exemple, dans la Figure 39, nous remarquons qu'entre 4.3MHz et 4.5MHz, une large gamme de Δf permet d'obtenir du signal. Nous pourrions ainsi effectuer un large balayage en fréquence et avoir accès à une assez grande profondeur d'investigation dans notre échantillon pour ce couple de fréquences. Au contraire, les autres fréquences (zones blanches) ne seront pas exploitables car la puissance du signal est trop faible.

2.1.3. Mesures physiques

Afin de mieux comprendre les différents paramètres qui influencent le couplage acoustique avec l'imagerie, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées afin d'évaluer les paramètres physiques importants associés à cette technique.

2.1.3.1. Influence de la distance pointe-échantillon

En premier lieu, il est important d'appréhender de manière empirique l'effet de la distance pointe-échantillon sur la réponse acoustique. En effet, il semble important de savoir si le contact pointe-échantillon est indispensable à l'obtention d'une image acoustique et donc si ce contact mécanique est l'élément clé de l'interaction ou si finalement seule compte l'interaction propre de l'excitation acoustique avec la nature de l'échantillon.

C'est à partir d'un microscope Bioscope Nanoscope IVa que les expériences ont été réalisées. Ce dispositif dispose d'un module d'accès aux signaux externe, "Breaker out box", pour le contrôle et l'injection directe de tension au niveau du tube piézoélectrique régulant la distance z pointe-échantillon. En faisant varier cette tension appliquée au tube, nous pouvons contrôler très finement la distance pointe-échantillon. Les mesures sont directement faites sur le prisme UA-AFM sans échantillon, en injectant des ondes acoustiques avec une seule céramique piézoélectrique dont les fréquences sont de 70kHz, 110kHz et 230kHz (Figure 40).

A noter que cette expérience n'est pas directement représentative de la différence de fréquence Δf créée dans le cas du mélange des ondes acoustiques mais permet d'aborder simplement la notion de puissance en fonction de la distance.

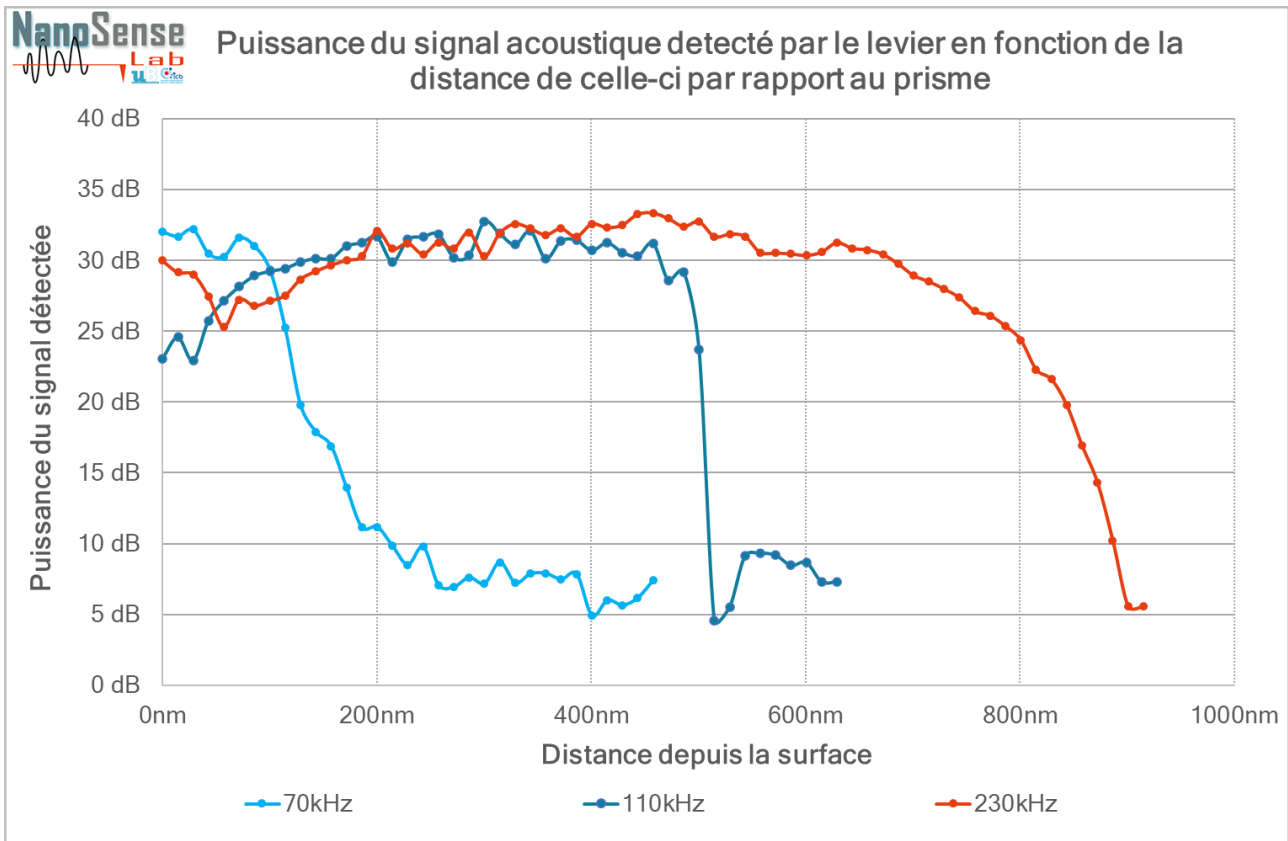


Figure 40 : Puissance du signal acoustique en fonction de la distance pointe-prisme pour trois fréquences : 70kHz, 110kHz et 230kHz.

Tout d'abord, ce graphique nous montre qu'entre le contact et une certaine distance, la puissance reçue et détectée par le système est constante. Pour 70kHz, cette distance est d'une centaine de nanomètres alors que pour 230kHz celle-ci est supérieure à 600nm. Cela nous laisse à penser que l'UA-AFM peut être utilisé sans contact. Pour être sûr de recueillir le signal, nous pourrions nous placer à quelques nanomètres de la surface, ce qui peut être très utile pour des échantillons sensibles, fragiles.

Ensuite, nous remarquons une chute assez brutale, sur moins d'une centaine de nanomètres, de la puissance du signal collecté montrant qu'il faut être très vigilant avec cette distance lors d'expérimentations sans contact.

Enfin, nous remarquons que plus la fréquence est élevée, plus la distance de perte de puissance du signal est élevée.

2.1.3.2. Influence du type de levier utilisé

En fonction de la nature de l'échantillon à étudier ainsi que de son environnement (air ou liquide), différents types de leviers AFM peuvent être employés. Nous avons constaté que tous les leviers ne permettent pas d'obtenir des résultats en mode acoustique et que même certains leviers ne donnent aucun signal.

Afin d'évaluer la sensibilité de la réponse acoustique, nous avons étudié l'influence de la constante de raideur du levier. Nous avons fait le choix d'étudier le comportement des leviers couramment utilisés par notre équipe en microscopie à force atomique (Tableau 1).

FABRIQUANT	MODELE	CONSTANTE DE RAIDEUR	FREQUENCE DE RAISONNANCE	MATERIAU	COATING
Bruker	SNL-B	0.12 N.m ⁻¹	23 kHz	Nitrure de silicium	Or
Bruker	SNL-A	0.35 N.m ⁻¹	65 kHz	Nitrure de silicium	Or
Bruker	ScanAsyst Air	0.4 N.m ⁻¹	70 kHz	Nitrure de silicium	Aluminium
Bruker	FESP	2.8 N.m ⁻¹	75 kHz	Silicium dopé antimoine	Aucun

Tableau 1 : Caractéristiques des leviers AFM testés

Dans un premier temps, nous avons voulu voir si nous pouvions détecter la fréquence d'excitation de base en employant la même méthode que précédemment mais cette fois en contact. Le schéma expérimental du dispositif est présenté Figure 41-a. Nous avons excité une des deux céramiques avec des fréquences variant de 2 MHz à 10 MHz. L'objectif est donc de sélectionner le levier le plus sensible à la gamme de fréquence employée habituellement. Pour chaque fréquence, nous avons pris 100 points de mesures et avons calculé la moyenne arithmétique. Pour l'analyse des données, nous n'avons considéré comme significatif que les signaux de puissance supérieure à 6dB car des valeurs d'amplitudes inférieures à 6dB correspondraient à du bruit. Avec une détection synchrone, il est tout à fait envisageable de récupérer du signal et ainsi nettement améliorer la sensibilité de chaque levier. Les résultats sont présentés par la Figure 41-b.

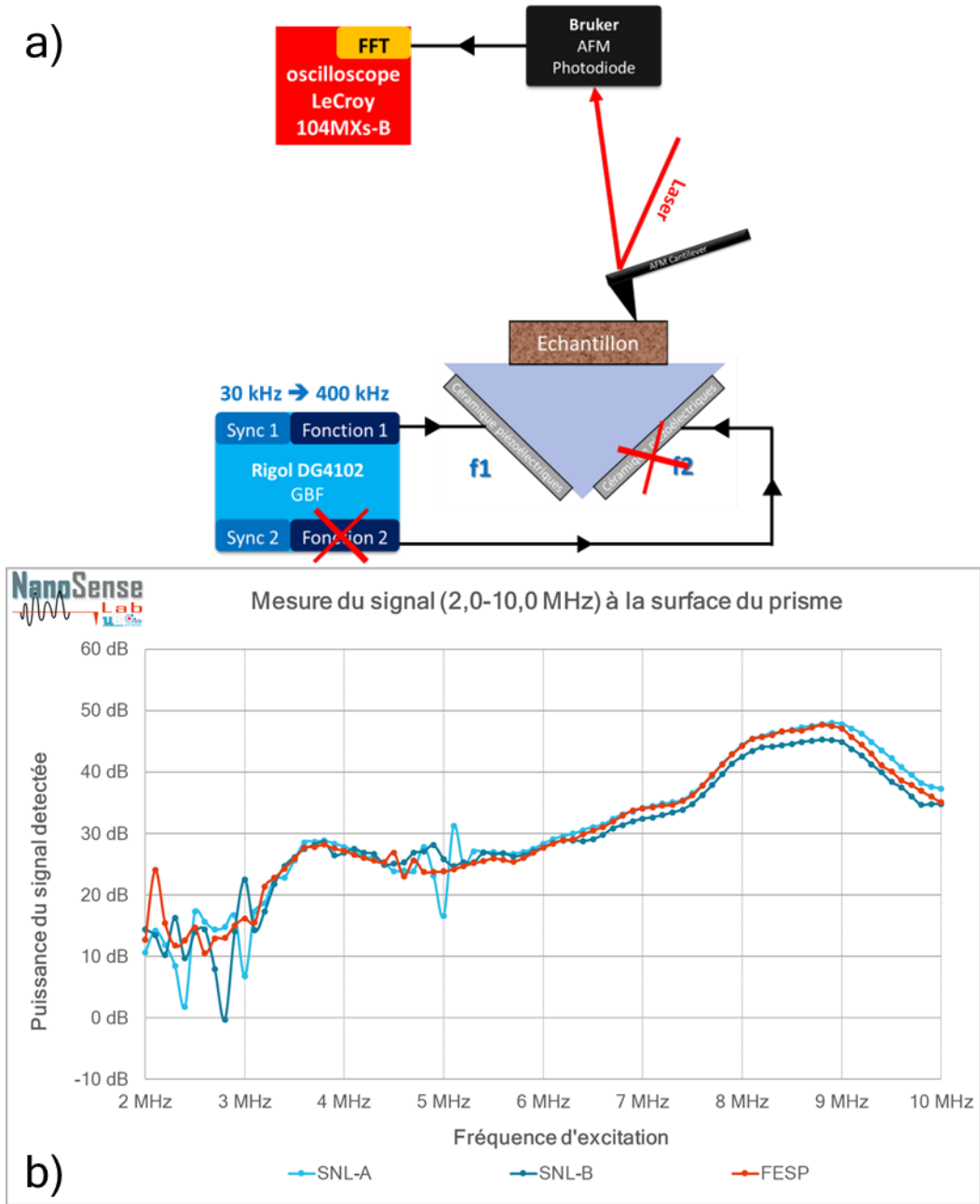


Figure 41 : Tests de différents leviers sur le dispositif UA-AFM dans la gamme MHz
 a : Schéma du dispositif servant à tester l'aptitude des différents leviers.
 b : Puissance acoustique détectée par les leviers dans la gamme 2-10 MHz.

Nous ne remarquons pas de différences significatives en termes de signal perçu par les trois types de leviers. Cependant, nous pouvons voir la puissance perçue par le levier en fonction de la fréquence d'excitation. Nous pouvons voir sur le graphique un premier pic assez large, aux alentours de 3.8 MHz, qui correspond à la résonance de la céramique piézoélectrique ainsi qu'une de ses harmoniques aux alentours de 9MHz.

2. Evolutions techniques

Toujours en utilisant qu'une seule céramique piézoélectrique d'excitation sur une face du prisme, nous avons fait varier les fréquences entre 30 kHz et 400 kHz afin de simuler Δf .

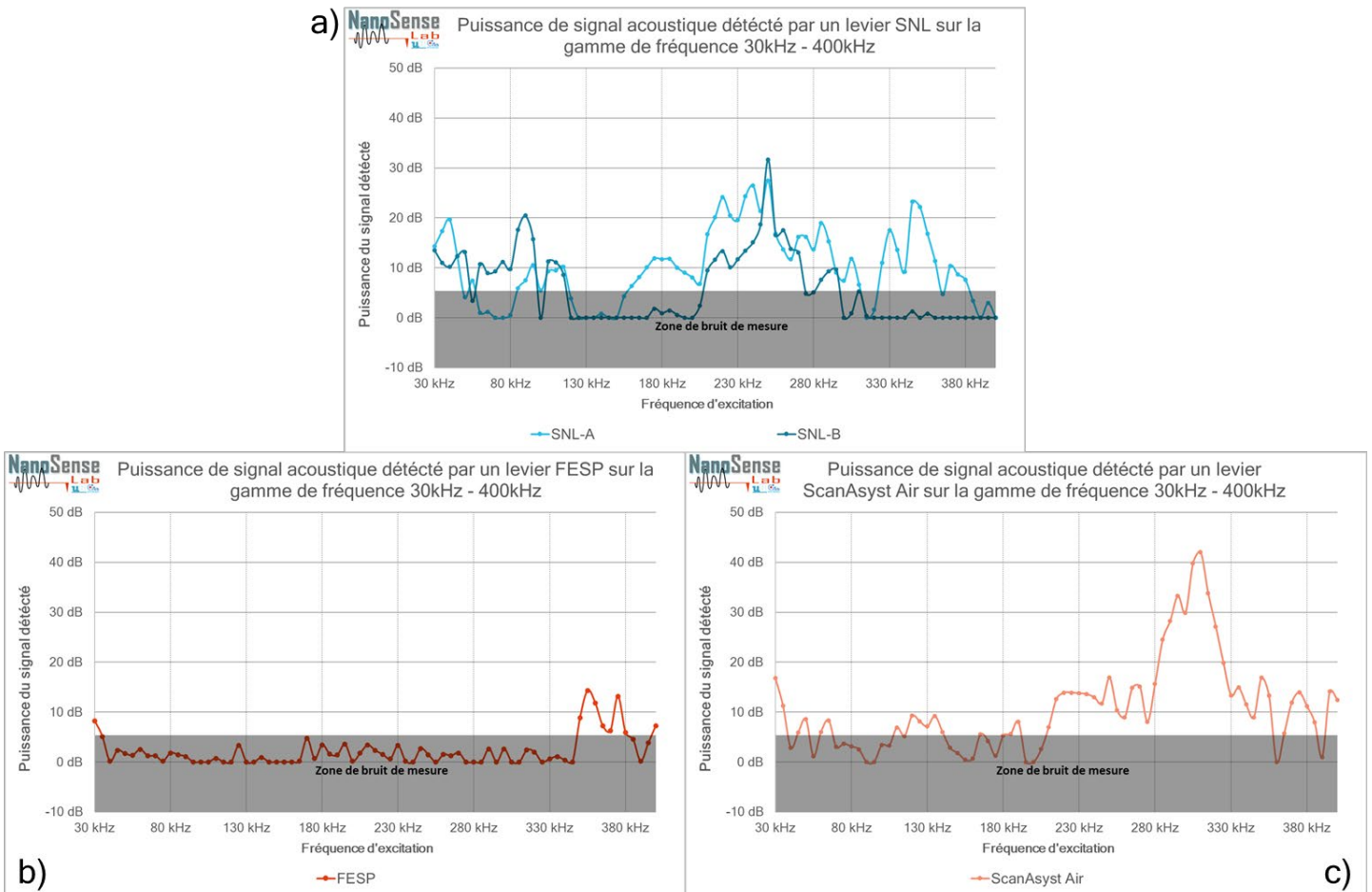


Figure 42 : Tests de différents leviers sur le dispositif UA-AFM dans la gamme kHz :
a : Puissance acoustique détectée par un levier SNL-A ou B dans la gamme 30-400kHz.
b : Puissance acoustique détectée par un levier FESP dans la gamme 30-400kHz.
c : Puissance acoustique détectée par un levier ScanAsyst Air dans la gamme 30-400kHz.

Les leviers en nitrure de silicium Si_3N_4 avec couche réfléchive Au développés par la société Bruker de type SNL-A ou B (Figure 42-a) sont sensibles à la plupart des fréquences d'excitation, ils sont complémentaires l'un de l'autre sur la plage 30-400kHz. Les leviers en silicium Si avec couche réfléchive Al développés par la société Bruker de type FESP (Figure 42-b) sont peu sensibles aux vibrations mécaniques sur cette plage de fréquences. Mise à part entre 350kHz et 400kHz, ce levier ne sera pas retenu pour son utilisation en mode acoustique. Les leviers en nitrure de silicium Si_3N_4 avec couche réfléchive Al développés par la société

2.1. Evolution du microscope MS-AFM : le microscope UA-AFM

Bruker de type ScanAsyst-Air (Figure 42-c) sont sensibles sur une plage réduite de fréquence allant de 150kHz à 400kHz.

Ces mesures montrent que le choix du levier est important en mode acoustique.

En premier lieu, la constante de raideur intervient sur la sensibilité de la mesure et l'amplitude signal collecté. Plus la constante de raideur sera élevée, moins le levier sera sensible aux vibrations acoustiques. Cela semble cohérent, dans la mesure où le système doit capter de très faibles vibrations. Un levier avec une constante de raideur élevée sera moins sensible à ce type de perturbations.

En second lieu, à constante de raideur équivalente, la nature de la couche réfléchive du levier : Au ou Al, aura un impact et déterminera la gamme de fréquences à envisager. En effet, comme nous l'avons vu, les leviers ScanAsyst seront plutôt à utiliser dans des gammes de fréquence supérieure à 200kHz alors que les leviers de type SNL seront utiliser en dessous.

Le levier idéal qui permettrait une utilisation sur l'ensemble des fréquences disponibles n'existe pas pour l'instant. Néanmoins, les leviers de type SNL sont pour l'instant le meilleur compromis et permettent d'obtenir des résultats satisfaisant dans la majorité des cas.

La Figure 43 résume les plages d'utilisation des différents leviers.

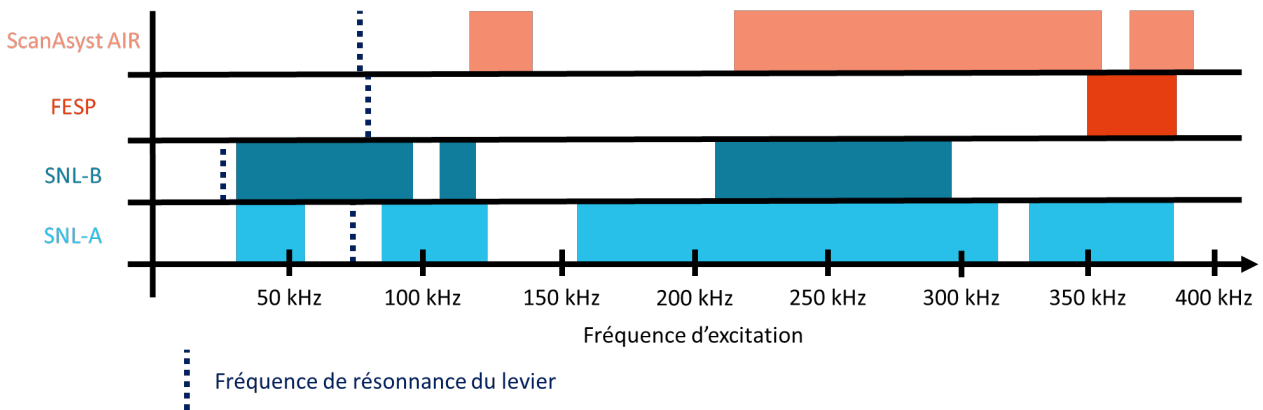


Figure 43 : Fréquence d'utilisation des différents leviers testés. Les zones colorées correspondent à une puissance de signal mesurée supérieure à 6dB. En pointillé, la fréquence de résonance des leviers.

Afin de valider cette approche mono-fréquentielle aux conditions réelles d'utilisation, l'expérience a été reproduite en utilisant les deux actionneurs de sorte à obtenir des Δf équivalents à ceux vus pour les leviers ScanAsyst-Air et SNL.

Pour cela, nous avons choisi une fréquence de base de 8.4 MHz et avons fait varier le Δf entre 30kHz et 400kHz. Le choix de la fréquence 8.4 MHz s'explique du fait que : (i) elle correspond à une harmonique de la résonance de nos céramiques, comme nous l'avons vu (Fig.10), (ii) les réponses des leviers sont équivalentes.

Les résultats obtenus, comparés à ceux obtenus par la méthode mono-fréquentielle, sont similaires à l'intensité du signal près. En effet, comme le montrent les résultats, le signal généré par l'onde de battement de fréquence Δf est de plus faible intensité.

Pour le levier ScanAsyst-Air (Figure 44), le profil est semblable à l'excitation mono-fréquentielle sur la plage 250-350kHz, avec une amplitude plus faible. Nous retrouvons le même comportement pour le levier SNL-A (Figure 45) sur la plage 170-300kHz. Ceci valide l'utilisation préférentielle de levier SNL-A pour la majorité des cas.

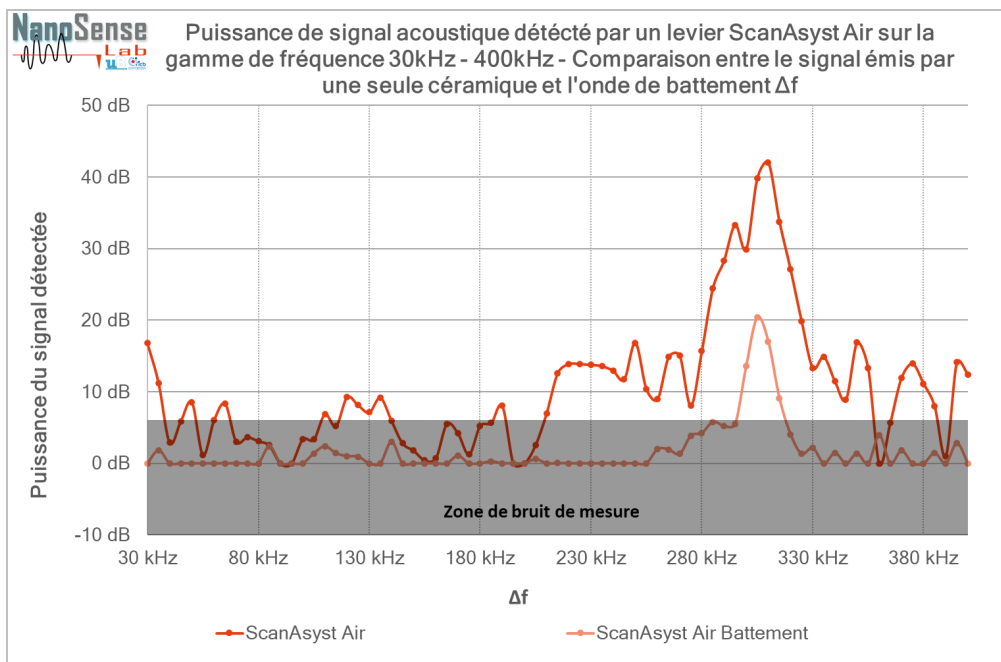


Figure 44 : Comparaison entre une simple excitation et une double excitation sur levier ScanAsyst-Air. Mesure de puissance de signal générée par une seule céramique piézoélectrique (rouge) et par deux céramiques générant l'onde de battement Δf détectée par un levier ScanAsyst-Air (orange).

2.1. Evolution du microscope MS-AFM : le microscope UA-AFM

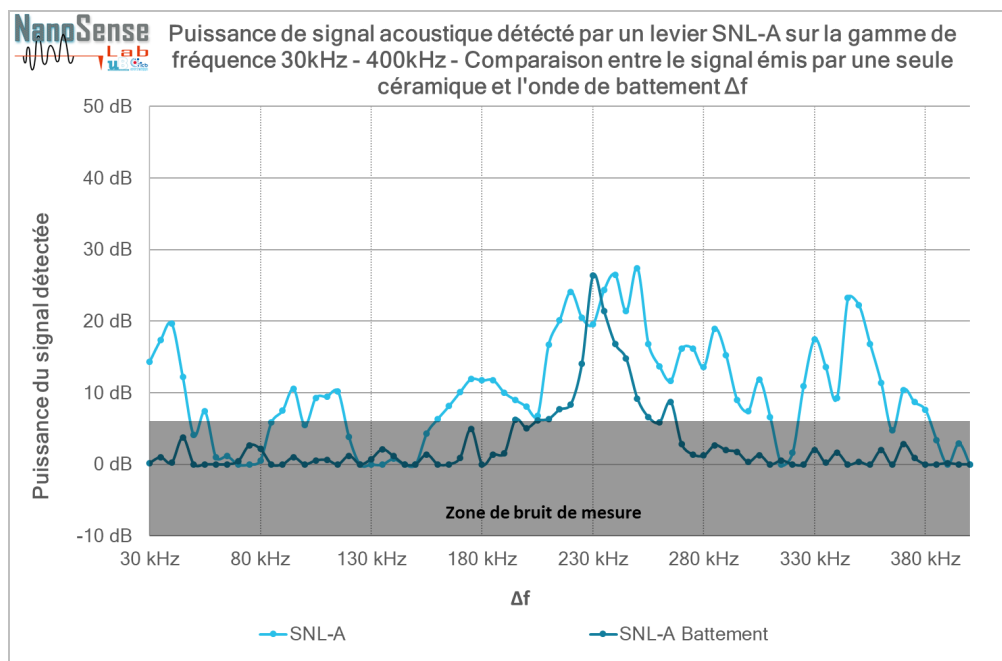


Figure 45 : Comparaison entre une simple excitation et une double excitation sur levier SNL-A. Mesure de puissance de signal générée par une seule céramique piézoélectrique (bleu clair) et par deux céramiques générant l'onde de battement Δf détectée par un levier SNL-A (bleu foncé).

2.2. Evolutions du microscope micro-onde SMM

2.2.1. Analyseur de réseau vectoriel

La version initiale du microscope micro-onde SMM était équipée avec un analyseur de réseau vectoriel VNA Agilent N5231A [56] dont la bande passante était comprise entre 0.1 et 13.5 GHz. Afin d'étendre cette plage, nous avons opté pour un analyseur de réseau vectoriel VNA Copper Mountain R180-02 [57] dont la bande passante est de 0.3 à 18GHz. En plus d'une bande passante élargie de 13.5 à 18GHz cet analyseur de réseau vectoriel VNA permet un plus grand nombre de points de mesures (100 001 contre 30 001 points), une vitesse d'acquisition et une stabilité plus élevée. Le nouveau spectre micro-onde est présenté à la Figure 46.

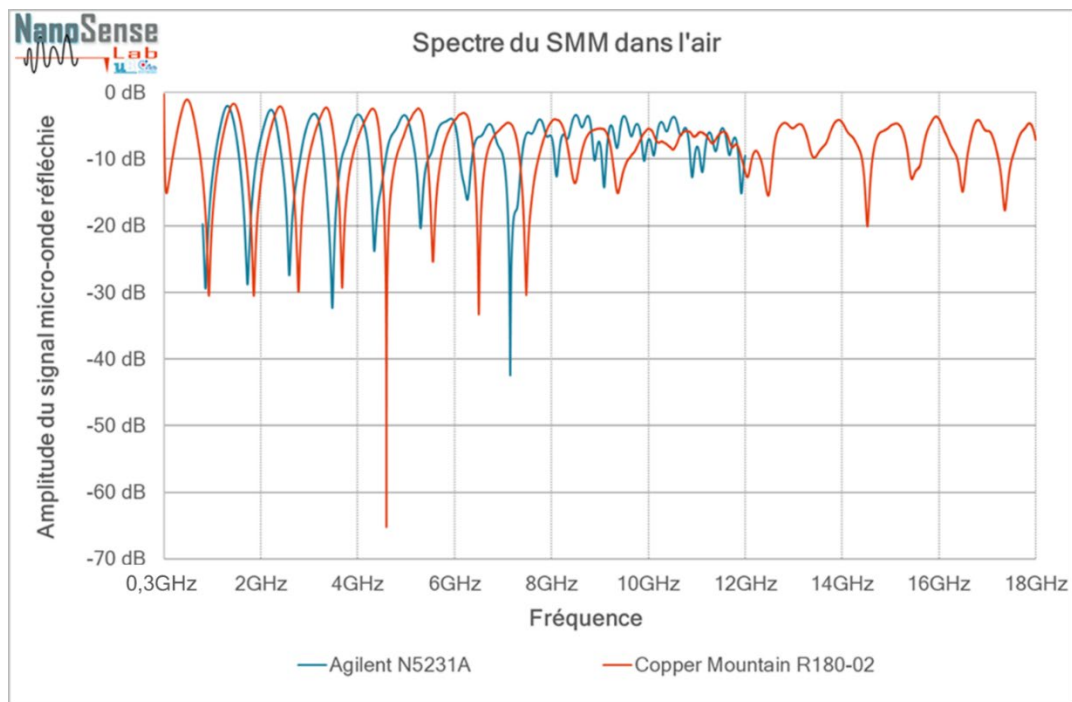


Figure 46 : Spectres dans l'air du SMM avec le VNA Agilent et le VNA Copper Mountain

Cinq nouveaux pics de résonance sont accessibles : 13.4GHz, 14.5GHz, 15.5GHz, 16.5GHz et 17.4GHz. Ces pics permettront, notamment dans les métaux, des analyses volumiques plus proches de la surface.

Ce VNA n'est malheureusement pas synchronisable avec le logiciel d'imagerie du microscope micro-onde SMM et ne peut être donc utilisé qu'en mode point par point.

2.2.2. Automatisation de la mesure point par point

Le développement proposé ici est la réalisation de la microscopie SMM en véritable technique d'analyse non destructive tant pour de l'analyse volumétrique (essentiellement d'échantillon métallique) que spectroscopique de par la réponse fréquentielle spécifique d'un échantillon. Pour cela il faut avoir une liberté sur le pas de mesures spatiales (impossible en mode AFM limité à de la très haute résolution et/ou une aire de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$) et sur une mesure multifréquentielle dans la gamme micro-onde (là encore impossible en imagerie AFM limitée à l'acquisition d'une seule fréquence à la fois). La mesure point par point permet l'acquisition multifréquentielle en chaque point de mesure et une régulation du pas de mesure entre chaque point. Deux modes de mesures sont alors possibles : des mesures le long d'une ligne ou des mesures sous forme de matrice de points rectangulaire ou circulaire (Figure 47).

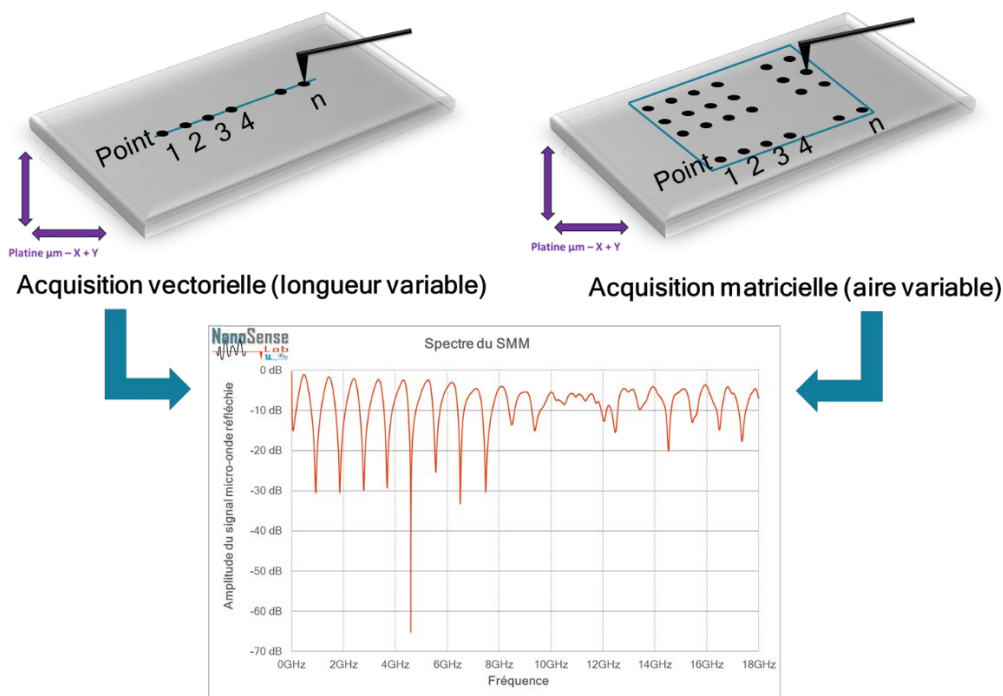


Figure 47 : Principe de l'acquisition point par points

L'ensemble du spectre micro-ondes (0.3GHz – 18GHz) est enregistré. Il est possible d'effectuer des lignes ou des aires de mesures.

2.Evolutions techniques

Pour cela, la mesure consiste en l'enregistrement de l'ensemble du spectre micro-ondes en chaque point donné de l'échantillon. Le levier AFM n'effectue pas de balayage de la surface, comme dans le cas usuel, mais c'est l'échantillon qui se déplace sous la sonde micro-onde. Le levier-sonde n'est plus que l'antenne de mesure émettrice et réceptrice des ondes micro-ondes. Dans ce cas, la microscopie AFM n'est utilisée que comme outil de contrôle de la distance pointe-échantillon via le contrôle de la force d'interaction entre la pointe-sonde et la surface de l'échantillon. Le mouvement de l'échantillon aux coordonnées voulues est assuré par la platine de déplacement motorisée micrométrique du microscope SMM et/ou une platine annexe rotative.

La mesure point par point se fait généralement le long d'une ligne ou bien au sein d'une matrice de points avec un pas défini. Le logiciel d'imagerie du microscope micro-onde (PicoView) n'est pas prévu pour automatiser cette méthode de mesure. L'opérateur doit répéter un grand nombre de fois de suite les opérations basiques suivantes : approche – enregistrement – retrait – déplacement (entrée des coordonnées platine). Cette tâche fastidieuse, longue, peut connaître des ratés dus à une perte d'attention de l'opérateur.

Pour pallier à ces difficultés, nous avons créé un programme qui automatise les différentes étapes de la mesure point par point. Le programme a été développé à partir du logiciel MiniMouseMacro et permet de remplacer l'opérateur pendant la mesure. Outre le gain opérationnel de ce développement, un gain de temps de mesure a été obtenu permettant d'effectuer de grandes séries de mesures, des matrices de grandes tailles avec de nombreux pas de mesures qui peuvent prendre plusieurs dizaines d'heures de mesures.

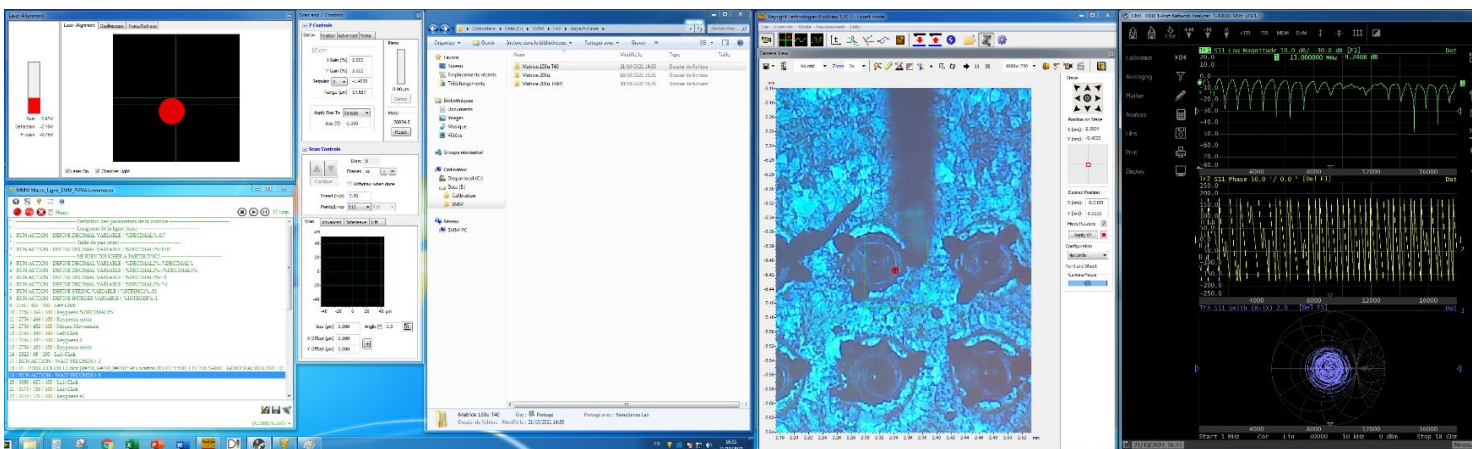


Figure 48 : Capture d'écran de l'ordinateur du SMM où l'on voit les différents modules de contrôle de la mesure point par point.

2.2.3. Traitement des données

Alors que le mode imagerie micro-onde possède des outils de traitement de données communs aux techniques AFM, le mode point par point n'en possède pas. Ce mode génère une grande quantité de données sous forme de fichiers .txt ou .csv (une matrice de 25 x 25 points engendre plus de 1.5Go de données car chaque point de mesure représente un spectre défini par au moins 30000 points). Ces fichiers contiennent l'enregistrement micro-onde (fréquence, amplitude et phase du signal réfléchi) de chaque point.

Un programme VBA (Visual Basic for Applications – Microsoft Office) exécutable sous Excel (Microsoft Office) a été développé pour traiter cette masse de données. Excel a été choisi pour sa simplicité d'utilisation, sa large distribution, permettant à un grand nombre d'utilisateur d'utiliser ce programme.

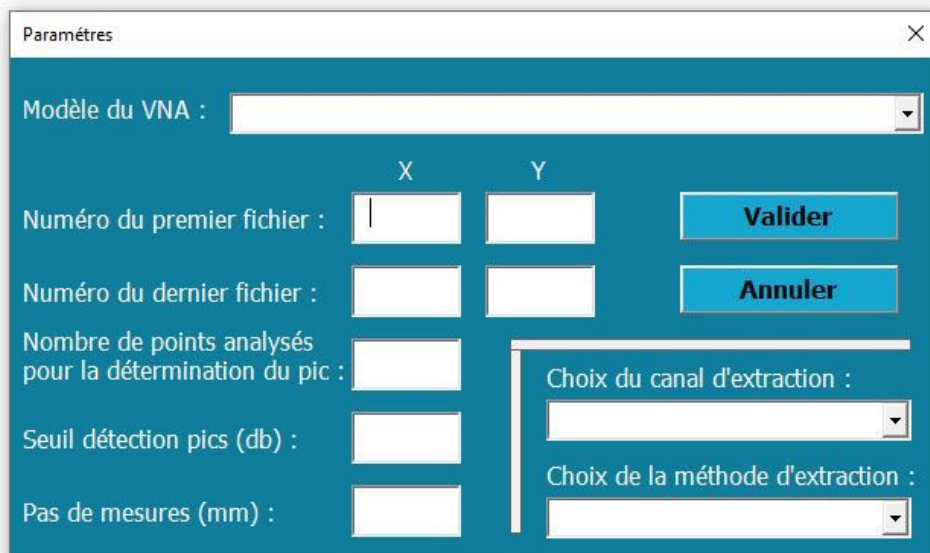


Figure 49 : Interface utilisateur du programme de traitement des données micro-ondes. Version pour les matrices de points, une autre version est disponible pour les lignes de points.

Le programme extrait dans un premier temps les données brutes micro-ondes (fréquence, amplitude, phase) de l'ensemble du spectre enregistré. Ensuite, il cherche les pics de résonance en détectant les minimums d'amplitude. Pour cela, une itération compare plusieurs centaines de points avant et après le point analysé pour déterminer le minimum en amplitude et ainsi trouver les différents pics de résonance avec leur fréquence, amplitude et

phase associées. Toutes les données pour chaque point sont ensuite compilées dans des tableaux.

Deux méthodes sont employées pour l'analyse.

La première consiste à utiliser un point de mesure (sur l'échantillon ou dans l'air loin de l'échantillon) comme référence spectrale et à partir duquel seront déterminées les fréquences de résonance de référence. Ensuite tous les autres points de mesure utiliseront ces fréquences de référence pour extraire l'amplitude et la phase correspondante.

La seconde méthode détermine le pic de résonance pour chaque point de mesure, effectue un suivi de la fréquence de résonance (mode "tracking") et compare l'amplitude de ces pics de résonance.

Nous avons vérifié que ces deux méthodes donnent des résultats similaires en variation d'amplitude du signal micro-ondes sur différents échantillons. Par contre, nous avons vérifié que pour l'analyse de la variation du signal de phase micro-ondes, il était préférable d'utiliser la méthode "point de référence" car la méthode de suivi fréquentiel ne peut prendre en compte les déphasages de $\pm\pi$ inévitable au niveau du signal de phase. La méthode de suivi fréquentiel est quant à elle plus intéressante pour l'analyse du signal d'amplitude car nous avons remarqué dans ce cas un meilleur rapport signal/bruit pour le signal d'amplitude.

Il est également possible de calculer la réactance, la résistance et le module de l'impédance à partir du signal de phase et d'amplitude micro-onde. Ce calcul a également été intégré dans le programme.

Les données d'intérêts sont ainsi extraites et doivent être mises en forme. Pour cela, de simples graphiques sous Excel peuvent être utilisés pour représenter les différents signaux pour une ligne de mesures :

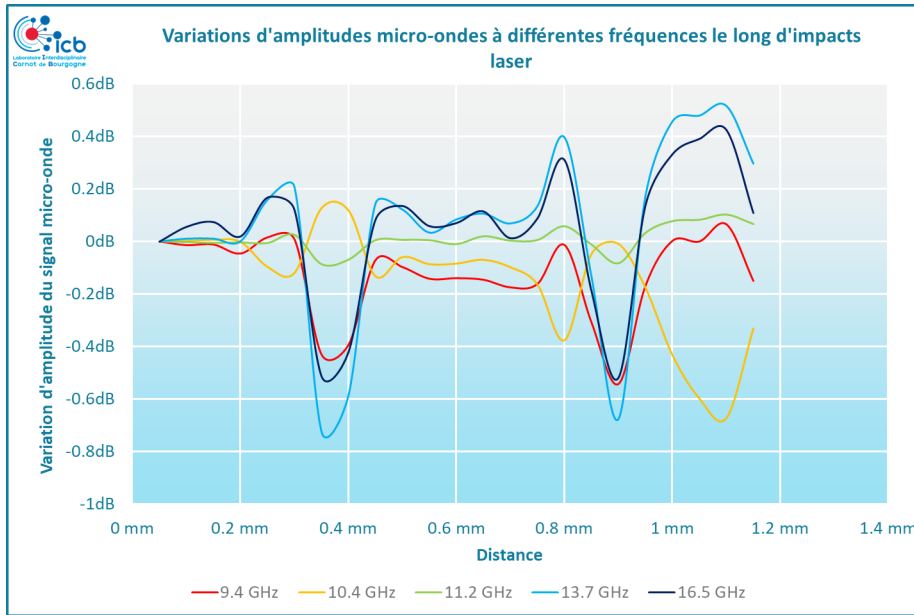


Figure 50 : Exemple de représentation de données micro-ondes traitées le long d'une ligne d'impact laser.

Pour les matrices de points, Excel ne permet pas de représentation de données 3D. Le logiciel gratuit Gwyddion [58] permet de traiter des données 3D. La version matricielle du logiciel de traitement des données met en forme les résultats de façon à ce que Gwyddion puisse les lire et permet de recréer des cartes 3D des échantillons étudiés (Figure 18).

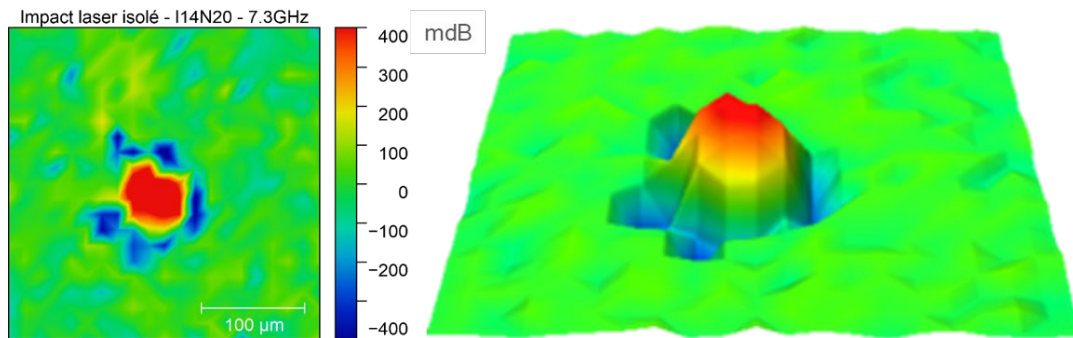


Figure 51 : Exemple de représentation de données micro-ondes traitées sur une matrice de points d'un impact laser isolé. Aire 300 µm x 300 µm

L'ensemble des développements logiciels ouvre de nouvelles perspectives en termes de détection et d'application mais restent confrontées aux limitations du SMM par son utilisation d'un levier et de la nécessité du contact pointe-échantillon.

2.2.4. Microscopie micro-ondes à pointe droite

Comme nous l'avons vu, le microscope micro-onde SMM offre de nombreuses possibilités de caractérisation mais comporte quelques défauts (capacités parasites dues au levier, limitations matérielles, pics de résonances bloqués...) empêchant des mesures quantitatives fiables. C'est dans ce contexte que nous avons cherché à développer un nouveau microscope micro-onde, dans la cadre de l'ANR Omicron (ANR-19-CE42-0007). Ce nouveau système qui n'utilisera plus de levier AFM mais une pointe droite et se verra doté de résonateurs micro-ondes plus adaptés.

2.2.4.1. Cahier des charges

Ce microscope devait reprendre les qualités du microscope micro-onde anciennement commercialisé par la société Agilent. Il devait corriger certains de ses défauts. Il devait permettre l'analyse micro-ondes d'échantillons de rugosité importante, là où le SMM serait limité. Dans la plupart des cas, la nécessité d'une pointe de résolution 20 nm n'est utile qu'en mode imagerie AFM pour une haute résolution spatiale. L'expertise que nous avons menée sur des composants métalliques, céramiques, plastiques, montre que cette résolution n'est pas nécessaire. Une résolution latérale de l'ordre du micromètre est amplement suffisante. Cette solution de pointe de rayon de courbure micrométrique implique d'avoir une platine de déplacement équivalente en résolution et généralement avec un coût moindre à celui d'un microscope AFM. Avec le VNA Copper Mountain R180-02 (gamme d'analyses micro-ondes 0.3 à 18GHz) relativement compact, ce dispositif devait être transportable.

2.2.4.2. Réalisation mécanique

Nous avons choisi de garder un design globalement semblable à celui du microscope micro-onde commercial. L'échantillon se trouvera sous la tête d'analyse et sur des platines motorisées permettant le déplacement de l'échantillon. Le microscope micro-onde commercial où la tête SMM se déplace pour venir au contact de l'échantillon, nous avons préféré que ce soit l'échantillon qui se déplace au contact de la pointe-sonde. Cela permettra à l'ensemble de la ligne micro-onde (sonde-résonateur-cable blindé) de rester fixe et stable électriquement. Ainsi une fois le dispositif calibré, l'ensemble restera stable et donc calibré.

2.2. Evolutions du microscope micro-onde SMM

Aucun câble coaxial ne devrait ainsi subir de déformation. Ainsi l'axe Z, de déplacement vertical (hauteur), sera sous l'échantillon.

Pour garantir la stabilité mécanique de l'ensemble, un berceau en aluminium supportera la tête d'analyses. Nous avons choisi de garder ce design car il permet de réaliser des mesures stables et reproductibles avec un bon rapport signal/bruit. Enfin, l'ensemble sera placé sur une table anti-vibratoire. Les différentes pièces ont été dessinées sur le logiciel AutoDesk Inventor et la réalisation mécanique par notre centre de ressource mécanique se trouvant au sein de notre laboratoire dans la plateforme ARCEN-Carnot. La Figure 52 présente une vue 3D du dispositif.

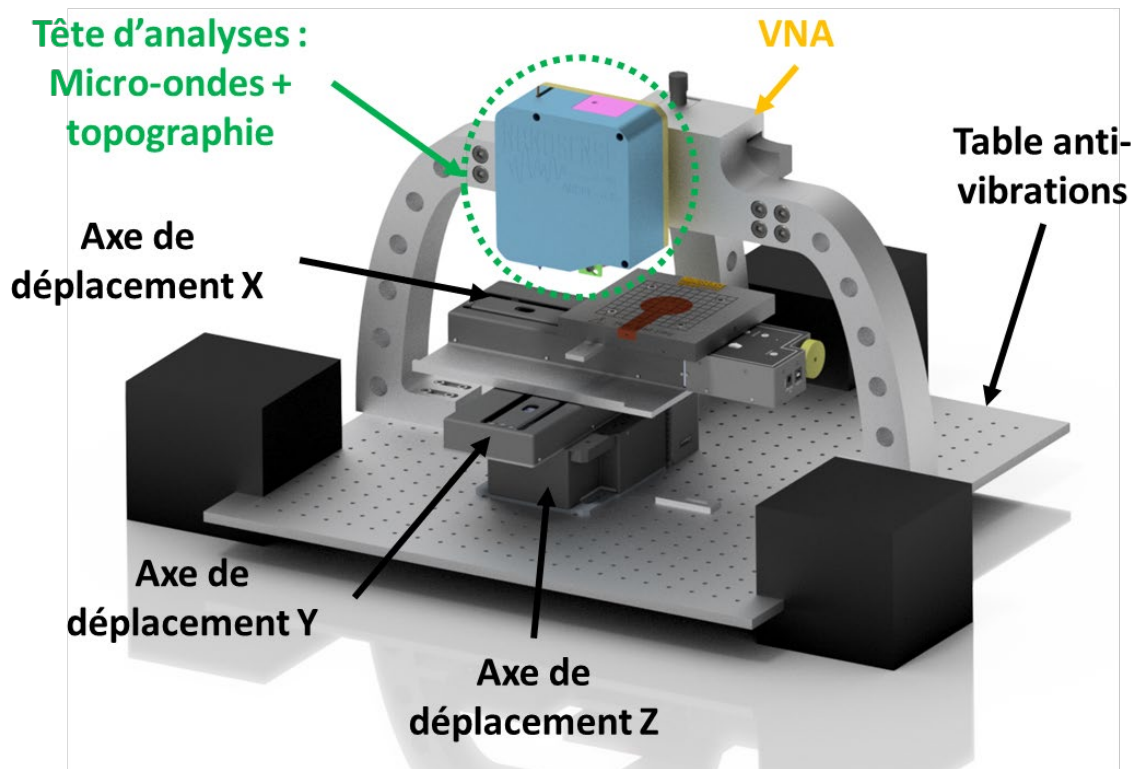


Figure 52 : Vue Autodesk Inventor 3D du dispositif réalisé (source N. Pocholle).

2.2.4.3. Déplacement de l'échantillon

Un des points cruciaux du dispositif est le déplacement des échantillons lors de l'analyse. Ce déplacement doit être précis. Les axes X et Y doivent avoir une précision de l'ordre de la dizaine de nanomètres et avoir une course assez grande afin de permettre de grandes aires de balayage. Notre choix s'est porté sur des platines motorisées Thorlabs LTS150. Elles

permettent un déplacement avec une course de 150mm et une résolution théorique de 0.1 μ m.

Pour l'axe Z, nous avons choisi une platine motorisée de translation vertical Thorlabs MJ150 permettant une translation verticale de 50mm avec une précision de l'ordre du micromètre.

2.2.4.4. Positionnement échantillon-pointe

Comme nous l'avons vu précédemment, pour obtenir une résolution élevée, il est nécessaire que la pointe-sonde micro-onde se trouve soit en contact, soit dans la zone de champ proche. Pour cela, il est nécessaire de connaître précisément la localisation de cette dernière par rapport à l'échantillon. N'ayant pas de solutions satisfaisantes de positionnement/contrôle en utilisant seule la pointe, nous avons opté pour une mesure déportée de la topographie de l'échantillon au moyen d'un capteur confocal optique.

Une lumière polychromatique (lumière blanche) est projetée sur la surface de l'échantillon à mesurer via une optique à plusieurs lentilles. Les lentilles sont agencées de telle manière qu'une aberration chromatique contrôlée divise la lumière blanche en longueurs d'onde monochromatiques. Une distance focale bien précise est affectée à chaque longueur d'onde par étalonnage. Pour la mesure, un spectromètre reconnaît la longueur d'onde de la lumière focalisée sur l'échantillon. La lumière réfléchiée par ce point permet de connaître la distance dans la plage de mesure du capteur (Figure 53).

Le capteur confocal que nous avons choisi est l'IFS2405-3 avec le contrôleur IFC2421 de la société μ Epsilon. Ce système permet une mesure de hauteur sur 3mm avec une résolution de l'ordre d'une centaine de nanomètre. Le spot optique fait 9 μ m de diamètre, ce qui constitue la résolution latérale maximale du capteur confocal.

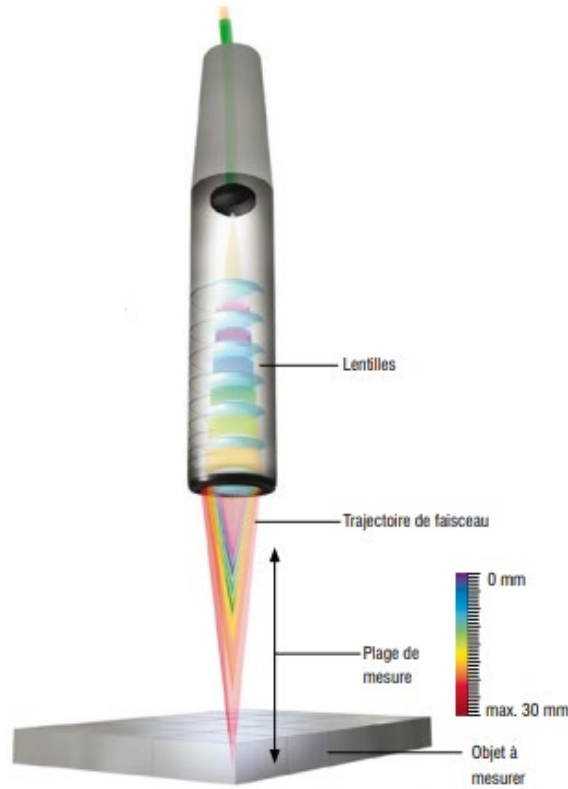


Figure 53 : Schéma du fonctionnement optique d'un capteur confocal polychromatique [59]

La mesure de la topographie étant déportée par rapport à la pointe micro-ondes, il est indispensable de connaître la position relative du capteur confocal par rapport la pointe micro-onde. Les deux sondes restent néanmoins placées l'une à côté de l'autre dans la tête d'analyse (Figure 54).

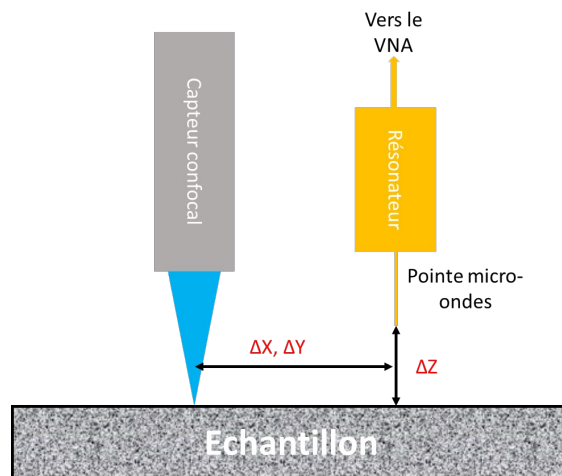


Figure 54 : Schéma de l'intérieur de la tête d'analyse du microscope micro-ondes à pointe droite, comportant le circuit résonateur, la pointe de mesure et le capteur confocal.

La position relative des deux capteurs est déterminée grâce à un échantillon de calibration. Cet échantillon de calibration est composé de motifs lithographiés en métal sur une lame de verre.

2.2.4.5. Résonateurs micro-ondes

Le résonateur micro-ondes impose des résonances propres.

Ces résonances sont dues à sa conception et certaines de ses fréquences ne donnent pas d'informations pertinentes. Une partie de ces fréquences sont bien représentatives d'une interaction onde-échantillon, d'autres sont juste générées par la ligne électrique. De plus, comme le montre la Figure 46, toutes les résonances ne sont pas équivalentes en amplitude et en facteur de qualité, empêchant une comparaison quantitative entre elles.

Dans l'optique de pouvoir travailler avec la fréquence et le facteur de qualité souhaité, il est important de pouvoir maîtriser la fabrication des résonateurs.

Des travaux sont menés dans ce sens.

2.3. Conclusion

De nombreux développements, tant mécanique qu'informatique (traitement de données, ergonomie, automatisation du pilotage du dispositif expérimental ...) ont été mené au cours de cette thèse sur les techniques initialement présente dans le laboratoire.

La plupart de ces développements répondaient à des besoins qui se sont imposés au cours de l'utilisation des systèmes commerciaux et tentent d'être innovantes.

Ces développements répondent aussi à des besoins croissant en caractérisation non destructive et ont été créées pour des besoins spécifiques que tenteront de démontrer les prochains chapitres.

3. Ultra-sound Acoustic Atomique Force Microscopy (UA-AFM), microscopie acoustique

Afin d'appréhender le potentiel en termes de contrôle non destructif (CND), d'imagerie tomographique ainsi que d'identification chimique qu'offre la microscopie à force atomique acoustique UA-AFM, ce chapitre va illustrer à travers quelques exemples et différents types de matériaux (biologiques, polymères, poudres pharmaceutique), le champ d'analyse ouvert par cette technologie. Les différentes évolutions techniques présentées lors du chapitre 2 seront également illustrées par ces exemples.

3.1. Imagerie acoustique de levures

La levure est un champignon unicellulaire [60] principalement utilisée pour la fermentation des matières organiques animales ou végétales. Dans l'industrie agroalimentaire, elle est abondamment employée dans de nombreux produits (bière, pain ...) mais également utilisée, par exemple, dans l'industrie pharmaceutique pour la synthèse de molécules comme les antibiotiques.

La levure est une cellule eucaryote dont la particularité est de posséder une paroi entourant sa membrane plasmique (Figure 55). Cette paroi joue un rôle majeur dans le développement et survie de la levure puisqu'elle est l'élément de protection de la levure vis-à-vis du milieu extérieur, notamment contre les variations de pH et d'humidité relative. Elle est composée en grande partie de polysaccharide (80%) et de protéines (10-20%) [61]. Un élément important du comportement de la paroi est que son épaisseur varie entre 100 et 300 nm suivant le taux d'hydratation cellulaire [62]. Dans ce cadre, l'étude menée par microscopie acoustique UA-AFM consistait à observer la variation d'épaisseur de la paroi suivant le taux d'humidité relative dans lequel se trouve la levure sans avoir la nécessité de découper la cellule comme c'était le cas pour les études jusqu'à présent (cf. Figure 55.b).

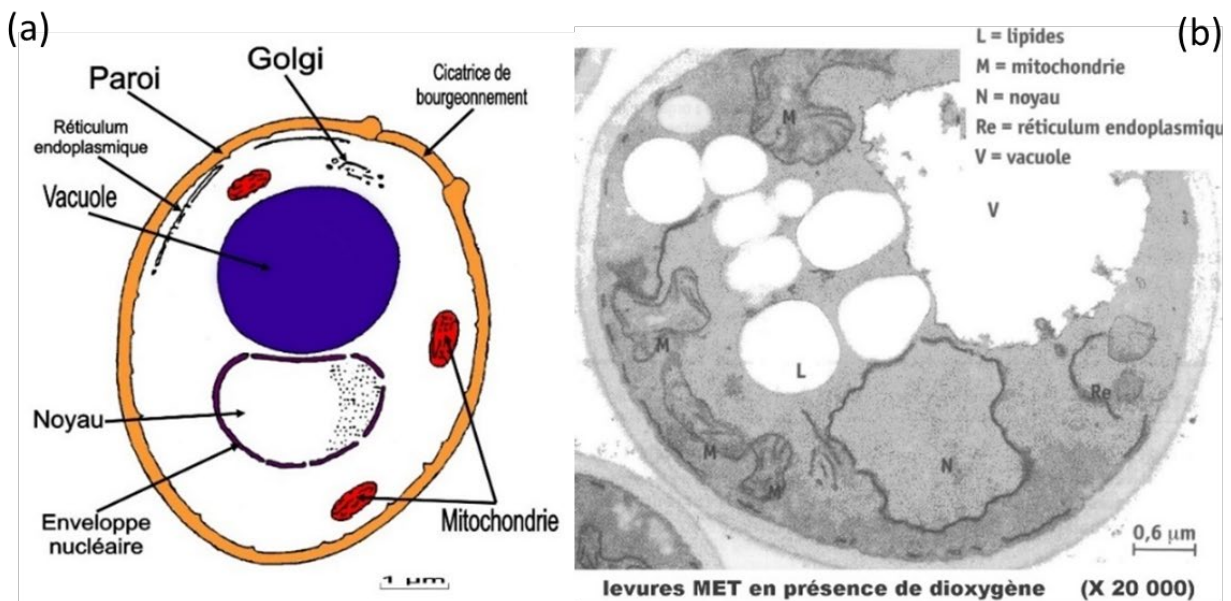


Figure 55 : (a) Schéma représentatif d'une levure ; (b) Image MET d'une levure

Les levures étudiées sont des levures de la souche wild-type WT (souche non mutante), fixées sur lamelles de verre avec de la polyetherimide (P.E.I.) pour lesquelles le taux d'humidité relative a été fixé respectivement à 43%, 93% et 100%.

Le microscope AFM utilisé est un microscope Bruker Bioscope – Nanoscope IVA avec une fenêtre de balayage maximale de $100 \mu\text{m}^2$, couplé au dispositif acoustique. Les leviers utilisés sont des leviers Bruker DNP-S (longueur $200\mu\text{m}$, constante de raideur $k=0,06 \text{ N/m}$) ou modèle SNL (longueur $200\mu\text{m}$, constante $k=0,06 \text{ N/m}$). L'humidité relative dans la salle a été maintenue à 25% HR avec une température maintenue dans la plage $22\text{-}24^\circ\text{C}$.

A titre d'exemple, la Figure 56 présente des images AFM donnant la topographie de cellule pour un taux d'humidité de 93% HR.

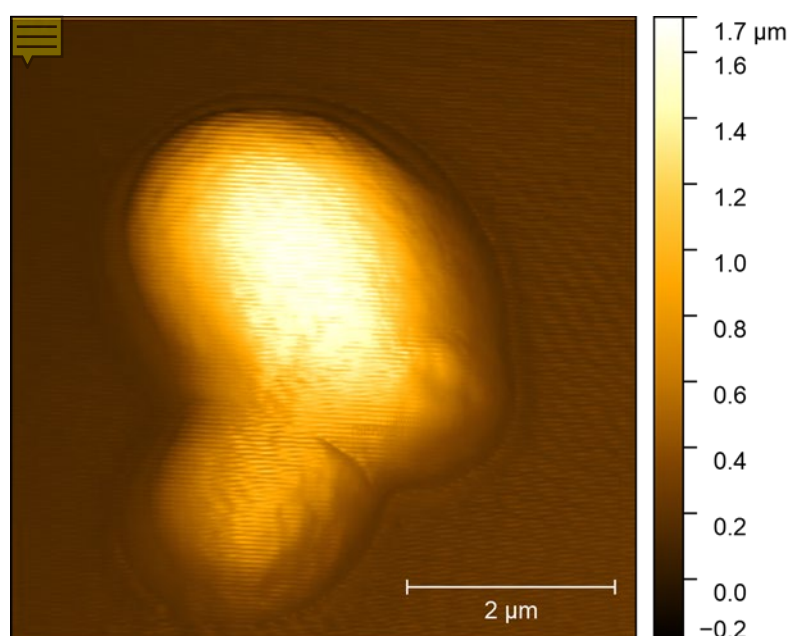


Figure 56 : Image topographique d'une levure à 93% HR en cours de division cellulaire

Ces images montrent la forme caractéristique d'une levure pour 93% HR à savoir une forme d'ovoïde. On observe également une division cellulaire en cours : la cellule "mère", la plus grosse, et la cellule "fille" l'excroissance en bas sur les images. A partir des images topographiques sont mesurées la hauteur et la largeur moyennes de la surface de la levure, en d'autres termes son volume sans toutefois pouvoir évaluer la largeur de la paroi.

Plus l'humidité relative est élevée, plus le volume de la levure augmentera et la tension exercée sur la paroi entrainera une diminution de la rugosité en surface. A contrario, plus la

3.1. Imagerie acoustique de levures

levure sera déshydratée, plus son volume sera faible avec une paroi plus rugueuse. C'est observable en comparant la Figure 56 et la Figure 57. En passant du taux d'humidité de 93% HR à 43% HR, nous augmentons la rugosité moyenne mesurée sur une aire de $1\mu\text{m}^2$ de 22 nm à 36 nm en face supérieure des levures.

Ces informations bien qu'utiles, ne permettent pas d'instruire l'étude sur l'évolution de l'épaisseur de la paroi des levures en fonction de leur niveau d'hydratation d'où l'intérêt du développement du mode acoustique du microscope UA-AFM.

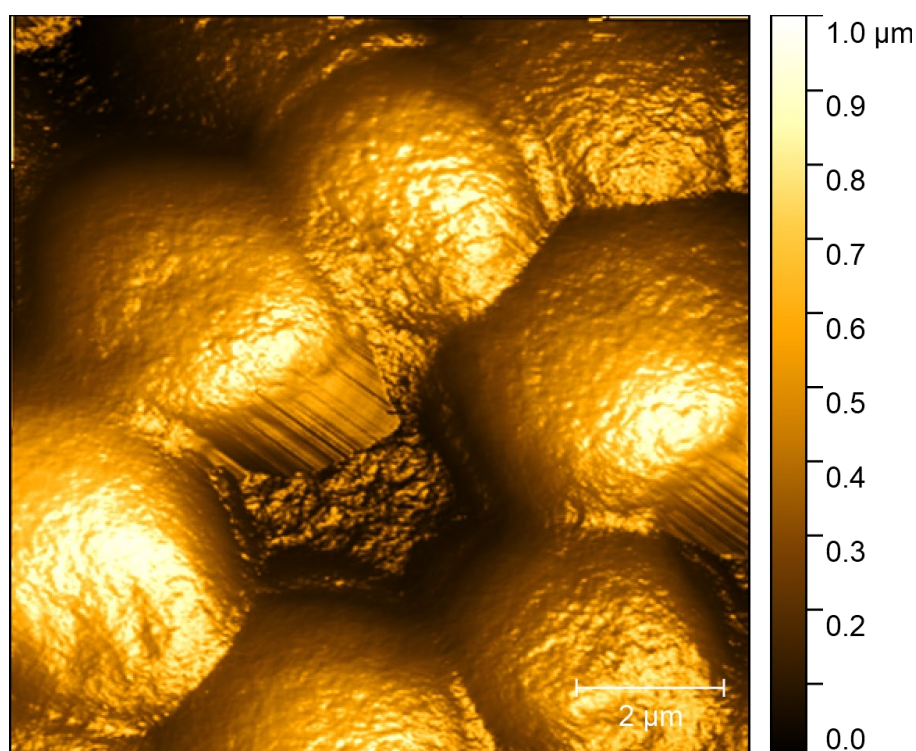


Figure 57 : Image topographique de levure à 43% HR illustrant l'aspect rugueux en surface

Trois lots de levures ont été étudiées par microscopie acoustique UA-AFM : 43% HR, 93% HR et 100% HR de taux d'hydratation. Afin d'obtenir une statistique de mesure, les expériences ont été reproduites au minimum 30 fois par lot afin d'obtenir une valeur moyenne des épaisseurs de paroi.

Les résultats de la Figure 58 illustrent le type d'images et d'informations obtenues sur les levures par UA-AFM dans le cas où $\Delta f = 100$ kHz. Les images, correspondant au signal acoustique, représentent les variations d'amplitudes du signal acoustique pour un Δf choisi et donnent sans ambiguïté des informations différentes de celle de la topographie (Figure 56 et

3). En UA-AFM, les images topographiques et acoustiques sont obtenues simultanément et séparément comme décrit dans le chapitre 1. Plusieurs images acoustiques, correspondant à différentes valeurs de Δf , seront associées à une même référence topographique sans qu'il y ait influence de l'une sur l'autre. En conséquence dans la suite du paragraphe, seules les images acoustiques seront présentées, les images topographiques étant semblables à celles des Figure 56 et Figure 57.

Les résultats des images acoustiques (Figure 58) permettent de qualifier et de quantifier l'évolution de l'épaisseur de la paroi en fonction des trois taux d'hydratation de manière non destructive. La paroi, sur les images du signal acoustique, apparaît dans un contraste différent (souvent plus clair) que celui de l'intérieur de la cellule. Cette différence est induite par la différence de densité de matière entre la paroi et l'intérieur de la levure, le premier étant constitué en majorité de polysaccharides (sucres) et le second surtout d'eau et de protéines. Les sucres ont une densité supérieure à 1 (eau). Or comme nous l'avons vu, l'atténuation du signal acoustique $A_z(\text{dB})$ dépend du coefficient d'atténuation α pour une fréquence donnée, coefficient qui dépend lui-même de la vitesse de propagation des ondes dans le matériau. Or la vitesse des ondes ultrasonores dans le matériau s'exprime de la façon suivante :

$$v \approx \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Où E représente le module d'Young du matériau (en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$) et ρ la densité du matériau (en kg.m^{-3}). Cette vitesse va donc être impactée par le changement de densité du matériau et donc modifier l'amplitude du signal acoustique de sorte que la paroi apparaîtra avec des contrastes différents (généralement plus clairs) sur les images acoustiques.

Sur toutes les images de la Figure 58, les levures ont été entourées en rouge et l'intérieur de celle-ci en bleu. L'espace entre ces deux contours constitue l'épaisseur de la paroi cellulaire qui a été hachurée en rouge.

Il est à noter que pour certaines images (Figure 58(c), (d) et (f)), l'intégralité de la paroi n'est pas visible. Ce phénomène apparaît lorsque les cellules sont confluentes et se chevauchent, cachant ainsi en partie la "lisibilité" de l'épaisseur de la paroi par mesure acoustique. Ce phénomène étant un problème pour déterminer de l'épaisseur de la paroi, nous avons eu recours à deux méthodes de mesures pour déterminer l'épaisseur moyenne de la paroi selon le taux d'humidité relative de la levure :

3.1. Imagerie acoustique de levures

- Dans le cas de cellules individuelles ((a), (b) et (e)), l'aire de la paroi est déterminée en effectuant la différence des aires entre l'aire de la cellule entière, obtenue à partir du contour rouge, et l'aire sans la paroi obtenue à partir du contour bleu. Cela nous permet donc de connaître l'épaisseur moyenne de la paroi. Le tracé et le calcul d'aire finale sont obtenus au moyen du logiciel « Free-D » [63][64].
- Dans le cas d'un fort degré de confluence des cellules ((c), (d) et (f)), la paroi ne peut être estimée que partiellement et la mesure est alors ponctuelle, nous prendrons plusieurs mesures manuellement à l'aide du logiciel Nanoscope Analysis de Bruker. Cette méthode demeure moins précise que la précédente mais reste valable pour donner une loi de comportement.

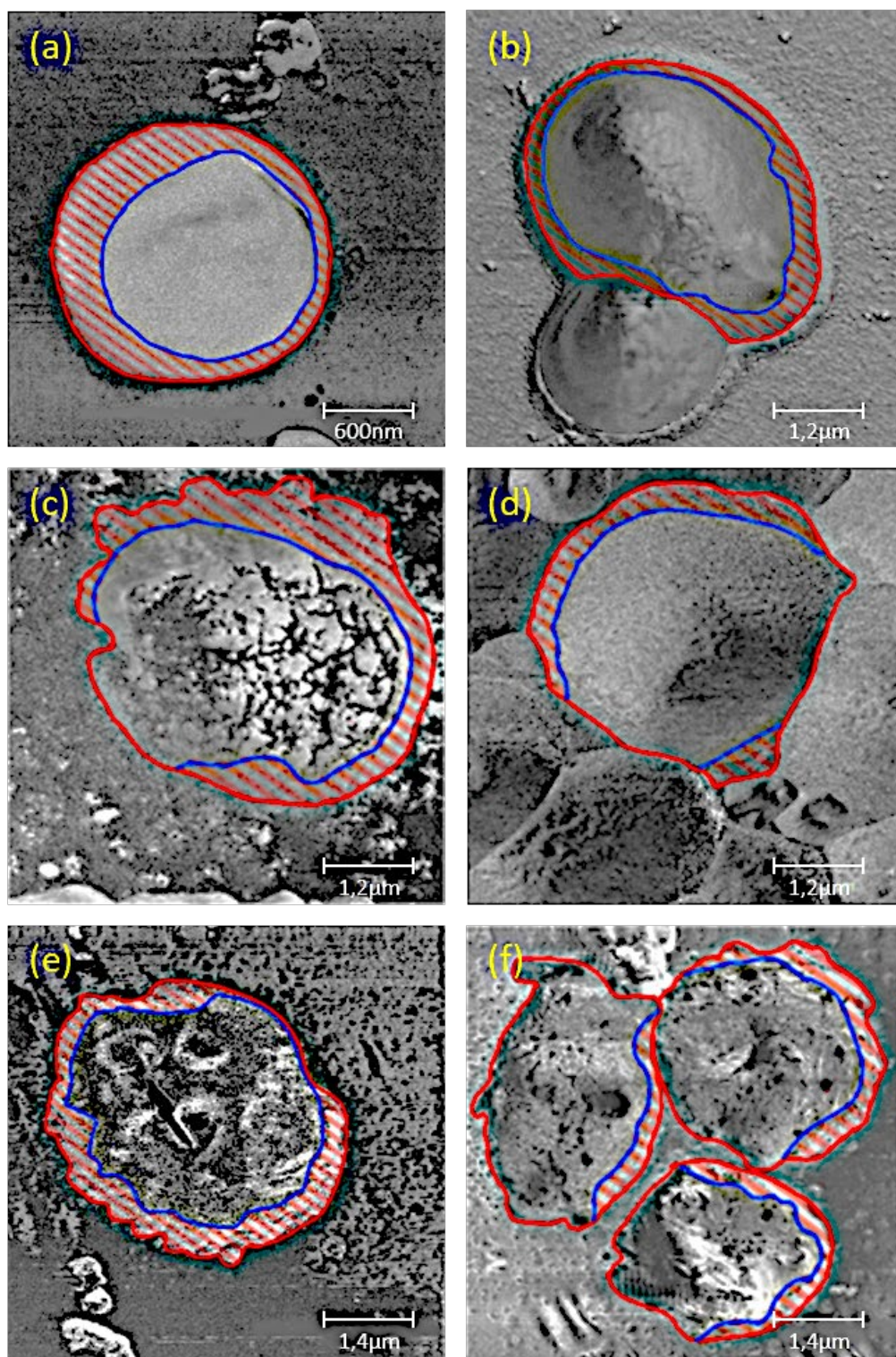


Figure 58 : (a) et (b) : Images de la réponse acoustique ($\Delta f = 100$ kHz $f_1 = 4,4$ MHz $f_2 = 4,5$ MHz) en amplitude sur des levures à 43% HR ; (c) et (d) : sur des levures à 93% HR ; (e) et (f) : sur des levures à 100% HR.

3.1. Imagerie acoustique de levures

La synthèse des résultats dans chacun des cas d'humidité est présentée dans le Tableau 2.

TAUX D'HUMIDITE RELATIF	EPAISSEUR MOYENNE DE LA PAROI	METHODE DE MESURE
43%	258nm	Méthode des aires
93%	126nm	Méthode des aires et mesures ponctuelles
100%	124nm	Méthode des aires et mesures ponctuelles

Tableau 2 : Résultats des mesures d'épaisseur de la paroi des levures en fonction du taux d'humidité relatif

Ces résultats nous montrent que la diminution ou l'augmentation de volume de la levure n'impacte pas la paroi qui reste à "volume" constant et donc logiquement a une épaisseur qui augmente ou diminue avec la variation du taux d'humidité relatif.

Cette étude a montré que les images acoustiques sont liées à l'information intra-cellulaire. Bien plus que l'évolution de l'épaisseur de la paroi, les images acoustiques permettent d'observer les autres structures internes de la cellule (Figure 58(e)). Par exemple dans la Figure 59 sont comparées les images d'une cellule de levure obtenues respectivement par microscopie électronique en transmission (MET) après préparation de la cellule (Figure 59(a)) pour son observation (découpe par microtome, fixation ...) et par UA-AFM (fixation- Figure 59(b)).

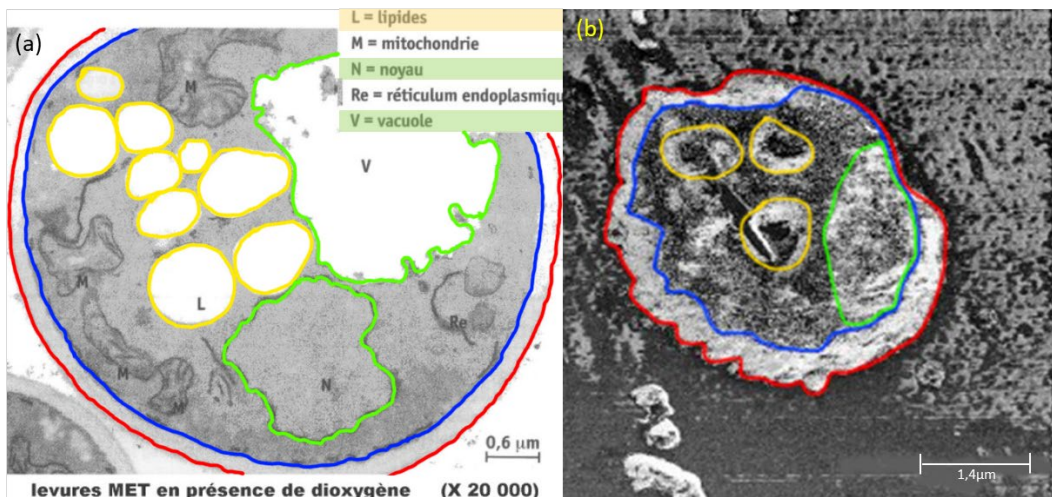


Figure 59 : Comparaison des structures internes d'une levure observées en MET ou en UA-AFM

Sur l'image acoustique, différentes zones du milieu intracellulaire sont perceptibles. Sur le bord droit de la cellule, la zone claire de forme ovoïde entourée en vert, peut correspondre au noyau de la cellule ou une vacuole compte tenu des dimensions. Vers le centre supérieur de cette levure, des taches noir foncé, entourées en jaune, correspondent à des poches lipidiques comme dans le cas de l'image MET (Figure 59.a). En effet, les lipides ont une densité moins élevée que la plupart des autres constituants d'une cellule (composé pour l'essentiel d'eau et de protéines) et donc apparaissent en acoustique avec des teintes sombres. Lors d'une étude de bactéries, présentée dans un prochain paragraphe, des structures identiques seront observées.

Les deux images de la Figure 59 sont donc comparables avec toutefois, pour l'instant, une image obtenue en MET de meilleure résolution que celle obtenue en UA-AFM.

Il faut néanmoins souligner que, contrairement au MET, l'acoustique est une méthode d'imagerie non destructive, imagerie qui, comme nous l'avons déjà signalé, peut s'effectuer à l'air comme en milieu liquide avec un minimum de préparation de l'échantillon, ce qui constitue un réel bénéfice vis-à-vis du MET qui a nécessité une cryo-fracture de l'échantillon.

Pour conclure, cette étude montre l'intérêt et le bénéfice qu'apporte l'utilisation du mode acoustique dans le domaine biologique. Il permet d'obtenir des images hautes définitions des édifices biologiques à étudier, avec un accès à une analyse volumétrique des édifices. Nous pouvons obtenir une information sub-surfacique de manière non destructive.

3.2. Couplage acoustique et spectroscopie IR

En couplant la capacité d'imagerie chimique du microscope AFM-IR et la capacité de détection en profondeur du microscope acoustique UA-AFM, nous souhaitons effectuer une analyse comparative et complémentaire de certains types d'échantillons issus de la microélectronique, de la science des matériaux, des biopolymères, de la matière molle....

Dans ce paragraphe, nous présentons une étude comparative et simultanée de la microscopie infrarouge et acoustique pour la détection de vésicules chez les bactéries *Streptomyces* génétiquement modifiées.

Le genre *Streptomyces* désigne des bactéries filamenteuses Gram-positif non pathogènes appartenant à l'ordre des Actinomycètes, qui comprend notamment les genres *Mycobacterium*, *Corynebacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus* et *Frankia*. Ces bactéries sont présentes dans les sols. Elles assurent leur croissance à partir de la dégradation des matières organiques du sol.

Les *Streptomyces* sont des bactéries d'intérêt majeur car elles sont à l'origine de la production de très nombreuses molécules, notamment d'antibiotiques et de lipides. Les lipides produits peuvent ensuite être transformés en Bio fuel[65].

Dans ces travaux, un laser QCL de fréquence 1600-1800 cm^{-1} a été employé. L'onde de battement acoustique ainsi que l'expansion thermique sont captées en surface par un levier AFM (Mikromash compagny HQ:CSC38/Cr-Au – $k < 0.1 \text{N/m}$) et retranscrits en signaux électriques par la photodiode. Le signal de déflexion est envoyé vers deux détecteurs synchrones : la première servant à déterminer la modulation subie par l'onde de battement de fréquence Δf et la deuxième permettant d'établir l'amplitude de l'expansion thermique (Figure 60).

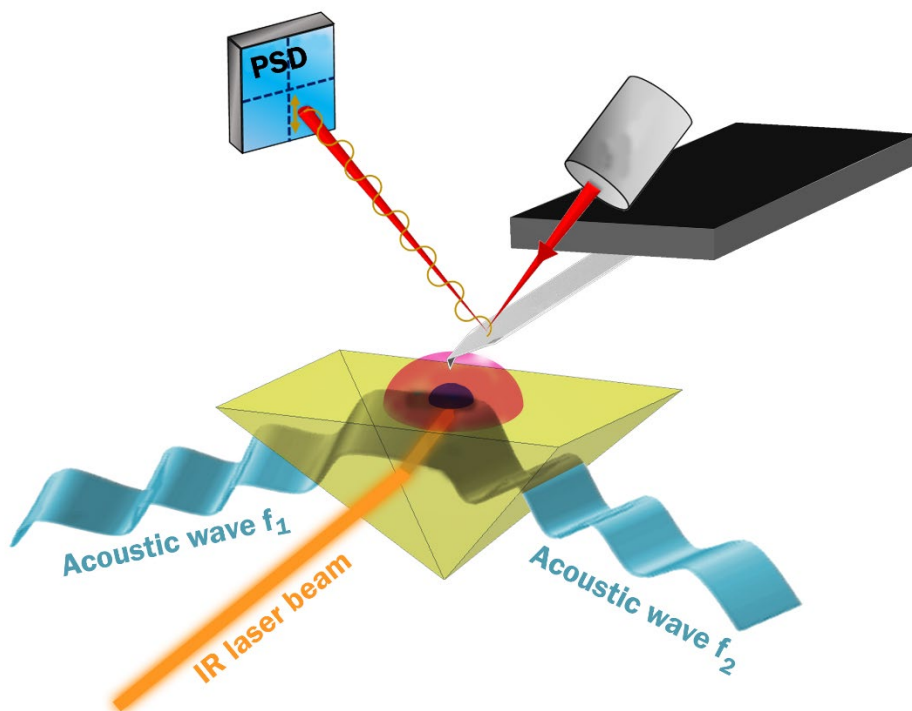


Figure 60 : Schéma du couplage Acoustique/infrarouge. Deux faces en regard du prisme pyramidal servent à l'injection des ondes acoustiques et une troisième sert d'entrée au faisceau infrarouge. Cette configuration permet de réaliser les deux techniques simultanément.

La Figure 61 montre le résultat de deux acquisitions faites sur des bactéries streptomyces avec une taille de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$. Sur la première ligne, une variété de bactéries connue pour leur grande capacité de production de poches lipidiques a été imagée. La deuxième ligne présente des bactéries n'en produisant pas, permettant une comparaison entre les deux.

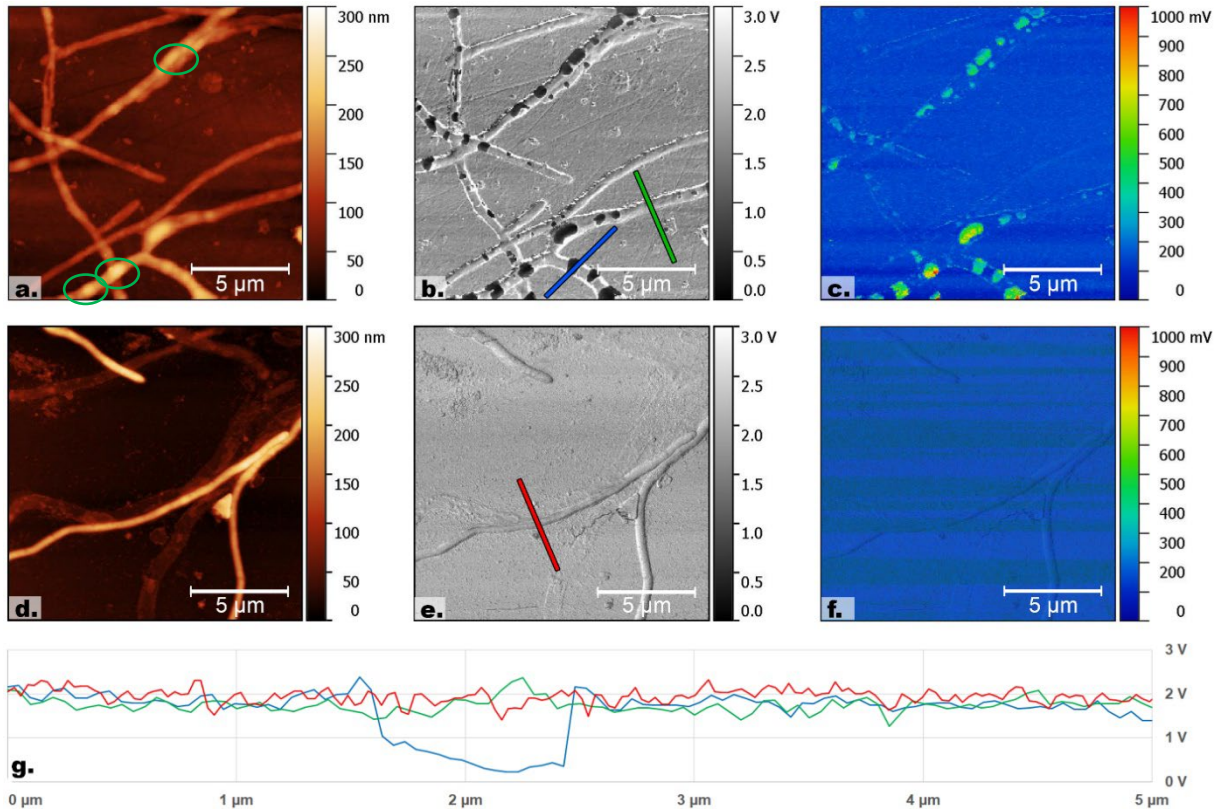


Figure 61 : Images réalisées sur des bactéries streptomyces. a. et d. : images topographiques, b. et e. : images acoustiques à 60 kHz, c. et f. : images infrarouges à 1740cm^{-1} , g. : coupes réalisées sur les images b. et e.

Les Figure 61a et Figure 61d sont caractéristiques des observations effectuées sur les bactéries streptomyces qui s'assemblent en long filaments, d'un diamètre de plusieurs centaines de nanomètres. Des vésicules de triglycérides sont visibles le long des bactéries sur la Figure 61a (dont certaines ont été entourées en vert à titre d'exemple), laissant présager la présence de poches lipidiques. Ces vésicules de triglycérides sont clairement identifiables sur l'image acoustique (Figure 61b). Celles-ci apparaissent en noires sur l'image de variation d'amplitude du signal acoustique, correspondant à une densité plus faible par rapport à des couleurs claires. Cette information est associée à la composition des vésicules de triglycérides, le gras ayant une densité plus faible que les tissus adjacents (composés en majorité d'eau), il est possible de penser que les vésicules de triglycérides en sont remplies. La détection infrarouge (Figure 61c), dont la longueur d'onde est de 1740 cm^{-1} (caractéristique de l'absorption des bandes amides, abondamment présentes dans les triglycérides) confirme la présence de gras dans les poches. Les Figure 61e et Figure 61f montrent bien la différence de

signal lorsqu'il n'y a pas de triglycérides, aucune vésicules noires n'apparaissent sur l'image acoustiques ainsi qu'aucunes vésicules en infrarouge. Les coupes réalisées sur les deux images acoustiques montrent bien une différence de signal générée par les vésicules lipidiques. En effet, le signal est plutôt constant au niveau de la bactérie et du substrat alors qu'il est clairement plus faible au niveau d'une vésicule (Figure 61g).

De plus, en superposant l'image acoustique et celle infrarouge (Figure 62), la correspondance est parfaite. On remarque néanmoins que certaines vésicules de triglycérides ont une intensité plus faible, voire inexistante en infrarouge malgré une réponse franche en acoustique. Cela peut s'expliquer soit par une localisation plus éloignée de la membrane des vésicules de triglycérides dans les bactéries, l'amplitude de vibration thermique des triglycérides est alors atténuée par les tissus subjacents ou soit parce que les bactéries ont consommé les triglycérides de leurs vésicules de triglycérides pour assurer leur survie.

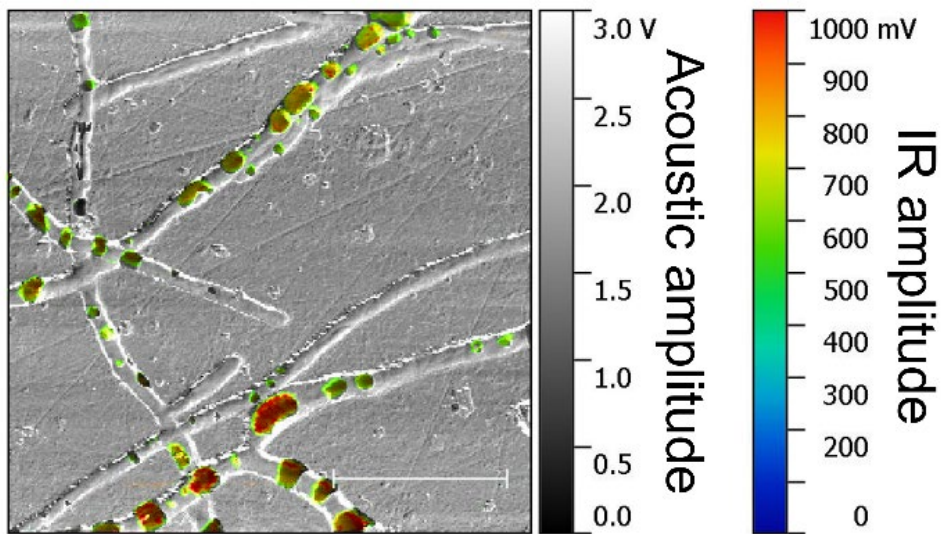


Figure 62 : Superposition de l'image acoustique et infrarouge.

Cette dernière hypothèse est illustrée par la Figure 63 qui montre différents balayages de la zone précédemment présentée où seule la variation de fréquence Δf varie permettant une investigation à différentes profondeurs. Ceci permet d'apprécier le volume des vésicules ainsi que leur localisation au sein des bactéries. En effet, certaines vésicules de triglycérides ne sont pas visibles à certaines fréquences (cercles bleus sur la Figure 63) ainsi qu'en infrarouge. A 20 kHz (Figure 63a) ou 60 kHz (Figure 63e), correspondant respectivement au-dessus et au-

3.2. Couplage acoustique et spectroscopie IR

dessous de la bactérie, certaines vésicules noires n'apparaissent pas ou très peu contrairement aux autres fréquences (Figure 63b à Figure 63d). Ces vésicules de triglycérides sont localisées vers le centre la bactérie et sont plutôt de petites tailles ce qui ne permet pas de les détecter en IR.

Enfin, à l'aide d'un logiciel de reconstruction 3D, il est possible de recréer en 3D les bactéries et les vésicules de triglycérides qui les constitues (Figure 63f). Ce traitement permet notamment de calculer des volumes et donc de connaître la teneur en lipide des streptomycetes.

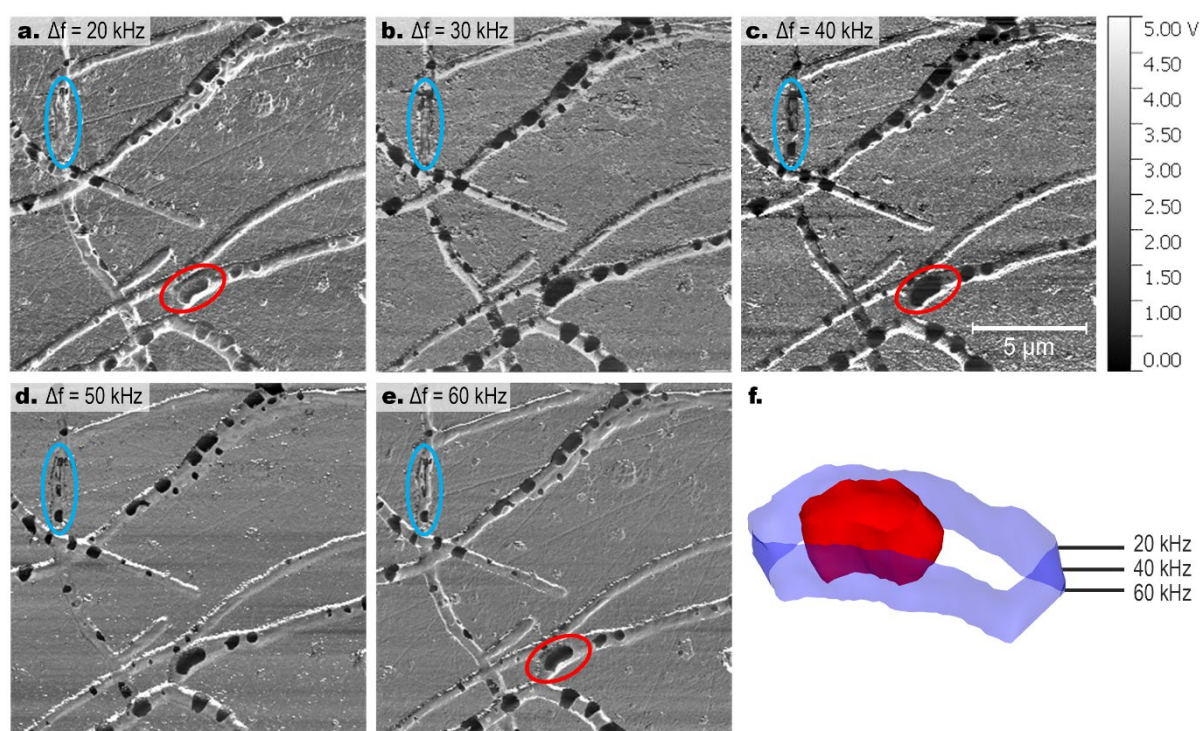


Figure 63 : (a-e) Images de l'amplitude de la réponse acoustique à différentes fréquences d'un échantillon de streptomycetes fixées sur lame de CaF_2 . Balayage de $15\mu\text{m}^2$ de la même zone. (f) Reconstruction 3D de la vésicule entourée en rouge.

Le microscope UA-AFM est bien adapté pour la caractérisation de matériaux comportant des variations de densité et offre la possibilité d'une reconstruction 3D de l'échantillon étudié. Nos résultats démontrent que le microscope UA-AFM offre une meilleure sensibilité et résolution spatiale pour de petits éléments enterrés que le AFM-IR. La capacité à imager des systèmes complexes avec des variations de faible densité est particulièrement importante

et permet d'estimer la taille d'édifices avec une bonne précision. La microscopie infrarouge, quant à elle, est plus indiquée pour caractériser chimiquement la matière. Le couplage de l'AFM-IR et de l'UA-AFM est d'un grand intérêt pour la caractérisation complète des échantillons. La possibilité de réaliser simultanément les deux analyses est non seulement un gain de temps, mais aussi, permet une comparaison fiable des résultats.

3.3. Tomographie 3D de polymère pour micro-switch

Dans la continuité de l'évaluation du potentiel offert par le mode UA-AFM, d'autres natures de matériaux et de défauts peuvent être étudiés comme des polymères.

Une partie des boutons poussoirs, utilisés abondamment en électronique, sont constitués de micro-switch. Ce sont de petits composants mécaniques de taille millimétrique qui permettent de contrôler le passage d'un courant électrique par exemple. Ils sont composés de pistes métalliques présent en sandwich dans un polymère. Le polymère assure la tenue mécanique de l'ensemble ainsi que l'isolation électrique. Cet ensemble est surmonté d'un dôme d'épaisseur fine en métal et d'un bouton poussoir servant au contrôle mécanique du micro-switch (Figure 64). Lorsque nous appuyons sur le bouton, le dôme est écrasé et ferme le circuit électrique.

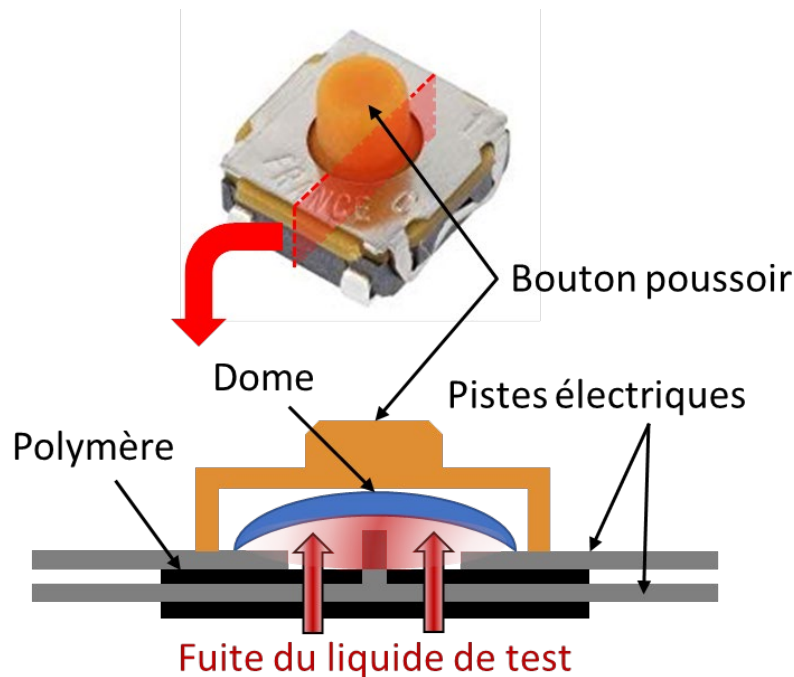


Figure 64 : Image d'un micro-switch et coupe transversale schématique du micro-switch.

Un des tests qualité, après fabrication, consiste à plonger les interrupteurs dans un liquide coloré afin de vérifier l'étanchéité de la partie située entre le dôme et les pistes métalliques. Si des taches d'encre sont retrouvées à l'intérieur du dôme, la pièce est considérée comme non-conforme. Ce type de défaut étant récurrent, un intérêt croissant dans le procédé de fabrication s'est porté sur l'origine de ce défaut.

Plusieurs tests de vérification ont montré que la fuite ne provient pas d'un défaut d'étanchéité entre le bouton poussoir et le boîtier inférieur comportant les pistes électriques mais d'une infiltration à partir du polymère. Le polymère est en fait composé d'un mélange binaire entre un polymère et des fibres dont la composition est inconnue. Afin d'évaluer la nature du défaut, nous avons entrepris une étude par microscopie UA-AFM des composants.

Pour commencer, un micro-switch non conforme a été observé au microscope optique (Figure 65). La Figure 65(a) montre la partie arrière du composant, partie non en contact avec le système de bouton poussoir. Sur cette image, on distingue le polymère qui englobe les contacts électriques. Visuellement le polymère a un aspect rugueux et semble posséder quelques fissures, zones entourées en orange sur la Figure 65(b). Ces fissures pourraient être à l'origine du problème de fuite, le liquide s'y infiltrant. De l'autre côté de la pièce, celui en contact avec le dôme (Figure 65(c)), au niveau des extrémités d'un des contacts électriques, des zones de vide entre le polymère et le métal sont observables. Ce vide est lié à la rétraction du polymère lorsqu'il refroidit après l'injection. Ce second type de défaut peut-être également responsable des fuites. Cependant, l'observation de ces deux défauts ne permet pas de savoir s'ils se croisent ou s'ils sont débouchant l'un vers l'autre, condition nécessaire pour une infiltration.

Afin de confirmer ou évaluer la possibilité de défauts débouchant, une étude en mode UA-AFM a été menée. Le microscope AFM utilisé était un microscope Bruker Bioscope – Nanoscope IVA avec un scanner de $100\ \mu\text{m}^2$ de fenêtre de balayage, couplé au dispositif acoustique. Les leviers utilisés étaient des leviers Bruker de faible constante de raideur SNL-B (longueur $205\ \mu\text{m}$, constante de raideur $k=0,12\ \text{N/m}$).

Ne pouvant analyser le côté en contact avec le dôme dû à une topographie trop élevée, seuls des images au niveau des fissures constatées au dos des boîtiers (Figure 65(b), zones orange) ont été réalisées. Les images obtenues en UA-AFM montrent que les fissures ne sont que superficielles (quelques micromètres de profondeur) et donc ne sont pas débouchant.

D'autres zones, en vis-à-vis des zones de rétractations, ont été réalisées en UA-AFM (zone verte Figure 65(b)). Des cavités à certains endroits sont observables.

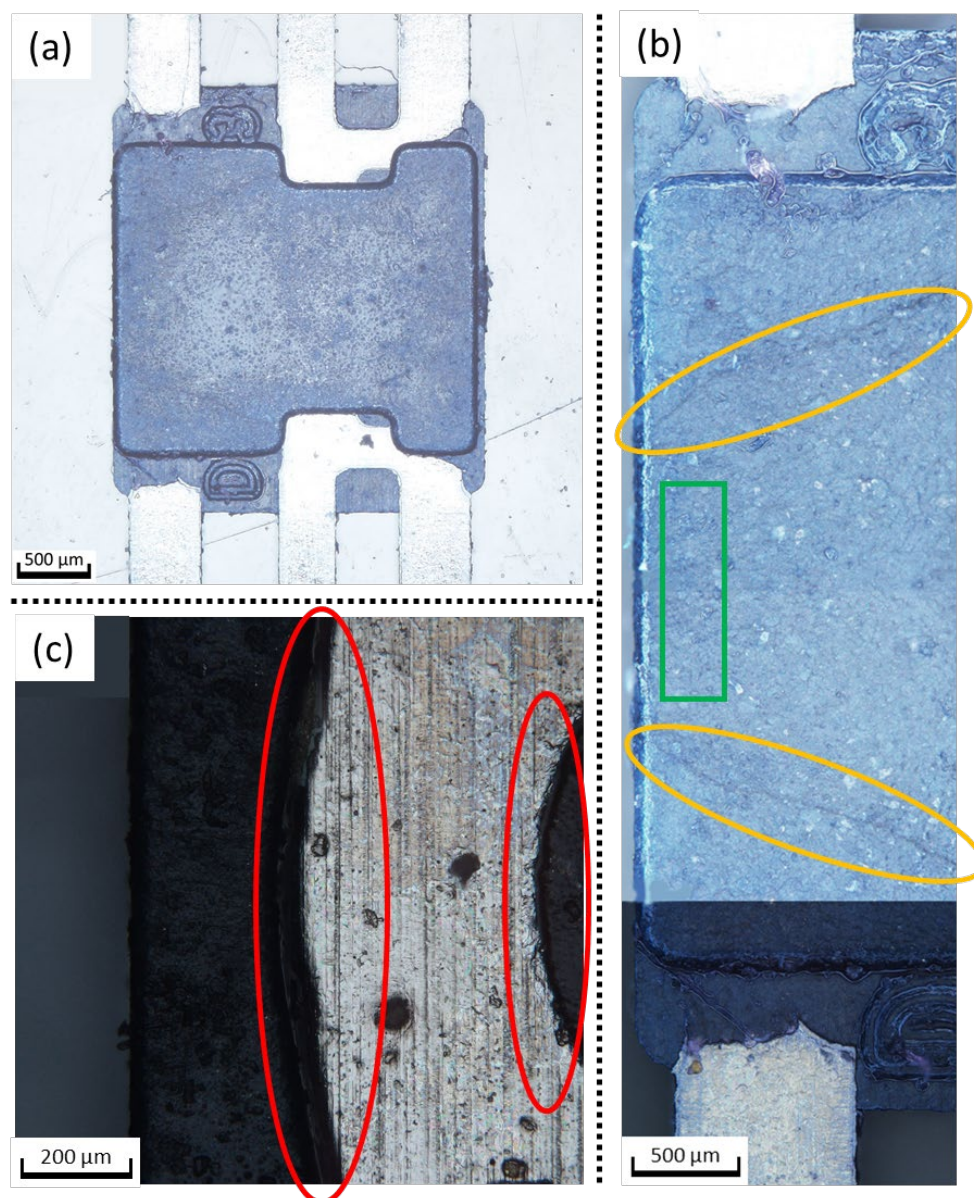


Figure 65 : images optiques d'un micro-switch défaillant.

(a) image de la face arrière du composant où l'on aperçoit le polymère englobant les contacts électriques.

(b) zoom sur la même zone qui laisse apparaître des fissures et porosités (cercles orange) à la surface du polymère et zone de balayage de l'étude (rectangle vert).

(c) zoom sur la face avant du composant où l'on voit une des pistes électriques. Entre le polymère et le métal, on voit des crevasses (cercles rouges).

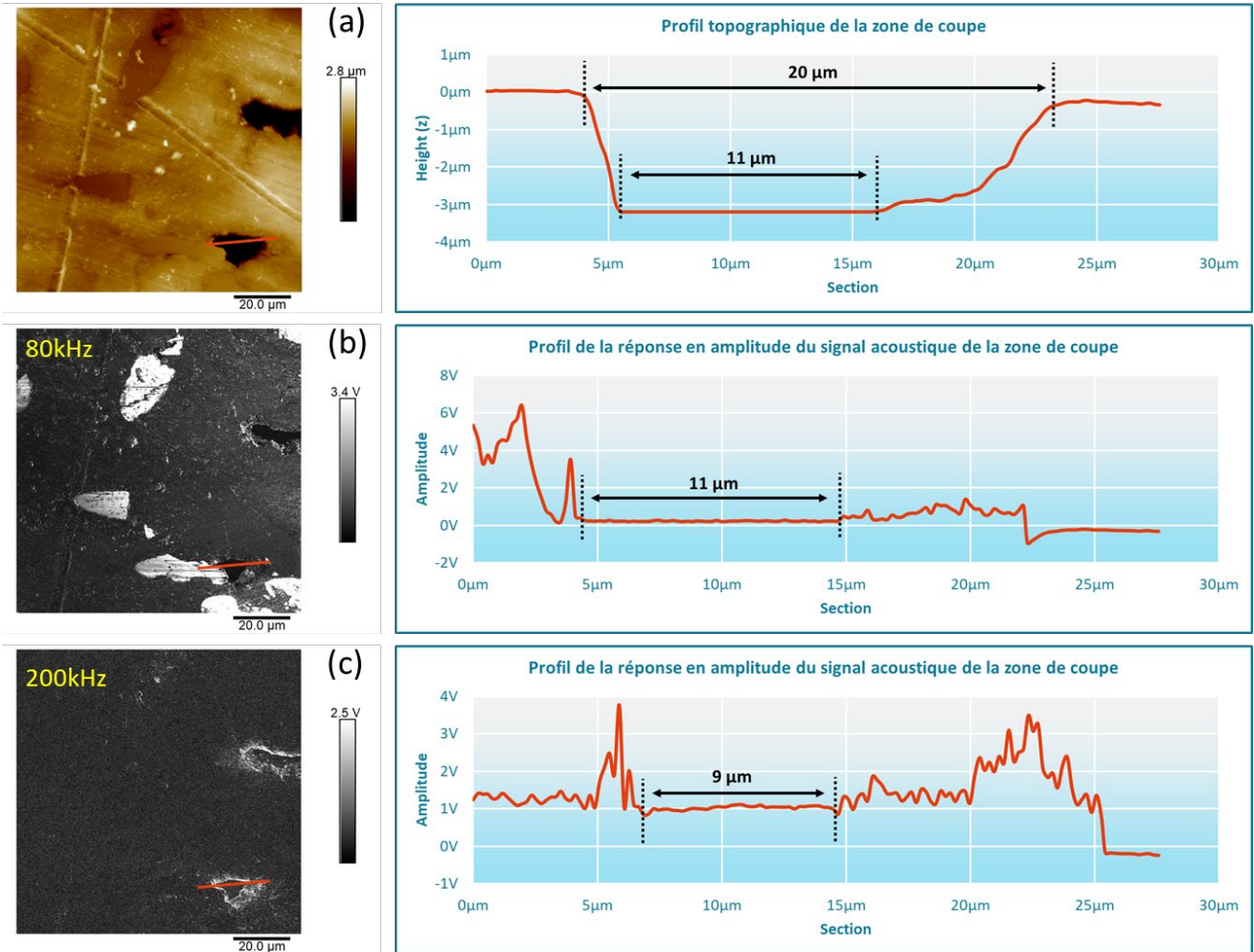


Figure 66 : Images UA-AFM du composant avec un balayage de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

(a) Image topographique et le profil associé au trait rouge.

(b) et (c) Images acoustiques de la meme zone aux frequences $\Delta f = 80\text{kHz}$ et $\Delta f = 200\text{kHz}$ respectivement.

Ces cavités ont une largeur de quelques dizaines de micromètres. La Figure 66(a) correspond à l'image topographique de la surface de l'échantillon balayée sur une aire de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Sur cette image, deux cavités (zones noires) sont observables ainsi qu'une surface de polymère plutôt homogène et de faible rugosité (inférieure au micromètre). Une section sur l'image topographique de l'une des cavités a été tracée (ligne rouge sur l'image). Nous voyons qu'en "surface" (Figure 66(a)), cette cavité a une largeur de $20 \mu\text{m}$ de large et au fond, à une profondeur de $3.2 \mu\text{m}$, plus que $11 \mu\text{m}$ de large. Sur les images acoustiques (Figure 66(b) et (c)) nous voyons que cette taille diminue jusqu'à $9 \mu\text{m}$. Grâce au profil de l'image topographique, nous pouvons estimer que la profondeur d'investigation de l'onde de battement de fréquence $\Delta f = 80\text{kHz}$, est inférieure au micromètre. En effet, nous remarquons

que les distances mesurées en topographie et en acoustique sont identiques. Concernant la profondeur d'investigation pour la fréquence $\Delta f = 200\text{kHz}$, nous ne sommes pas en mesure d'estimer avec précision cette profondeur mais nous pensons qu'elle est de plusieurs micromètres.

Afin de mieux comprendre ce qui se passe au niveau de cette zone, nous avons fait varier la profondeur d'investigation et donc la fréquence de l'onde de battement par pas de 20kHz . Les résultats sont présentés en Figure 67.

Comme nous l'avons vu précédemment, la surface est composée d'un polymère et de fibres. Ces dernières sont visibles en acoustique et sont entourées en bleu sur la Figure 67. Les fibres apparaissent dans des contrastes clairs en acoustique, indiquant que les fibres ont une densité plus élevée que la matrice de polymère. Avec un faible Δf , proche de la surface, on voit parfaitement la fibre pour une fréquence de base de 4.500MHz . A partir de $\Delta f = 200\text{kHz}$, elle disparaît et on retombe sur le contraste du polymère. Cela nous montre bien qu'il s'agit de petites particules englobées dans le polymère et que les ondes acoustiques les traversent.

Une deuxième zone est particulièrement intéressante, celle entourée en blanc. Sur l'image topographique nous envisageons une cavité. Cela est vérifié en acoustique où les images entre $\Delta f = 80\text{kHz}$ et $\Delta f = 100\text{kHz}$ donnent des contrastes noirs, indiquant qu'il s'agit d'une cavité. Pour une différence Δf comprise entre 120 et 140kHz , nous obtenons un contraste blanc du même type que celui de la fibre. Cela nous montre que dans la cavité, un morceau de fibre est présent. Ensuite, pour des fréquences supérieures ou égales à 160kHz , nous retrouvons un contraste sombre signifiant la présence d'air. En résumé, dans cette zone, nous sommes en présence d'un empilement air-fibre-air, ce qui laisse à penser que dans certains cas, la fibre induit des défauts.

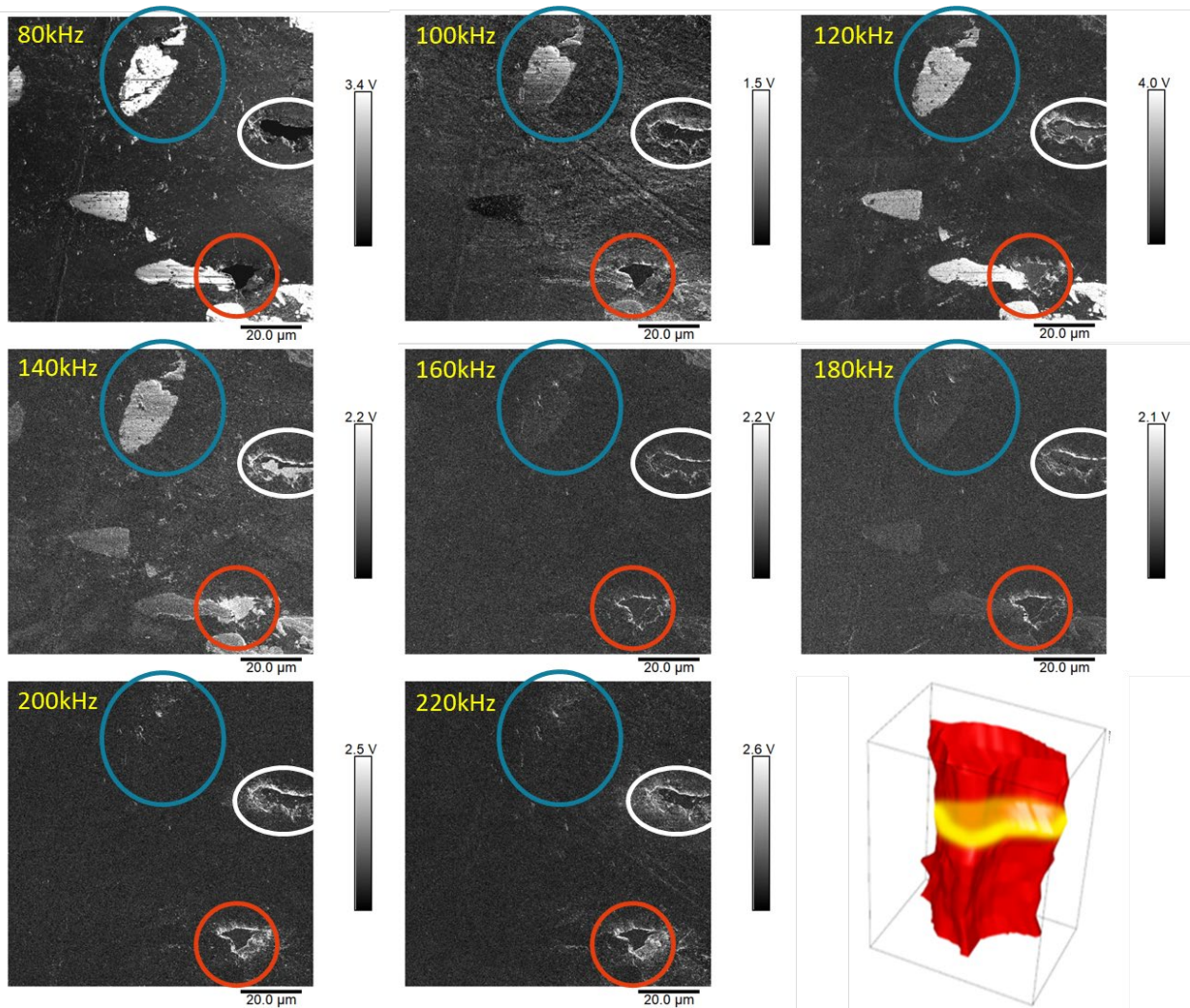


Figure 67 : Images acoustiques du composant avec variation Δf de 80kHz à 220kHz. La dernière vignette, en bas à droite, est la reconstruction 3D faite à partir du défaut entouré par la zone rouge grâce au logiciel FreeD.

Nous retrouvons le même type de défaut dans la zone entourée en rouge dans laquelle une extrémité de fibre apparaît dans la cavité pour un $\Delta f = 140\text{kHz}$. Une reconstruction 3D de la cavité a été réalisée à partir des images acoustiques et est présentée sur la dernière vignette en bas à droite de la Figure 67. Il n'est pas indiqué volontairement d'échelle de hauteur sur cette reconstruction car nous sommes dans l'impossibilité d'estimer celle-ci. La zone colorée en jaune représente le bout de fibre vu en acoustique. Cette troisième zone confirme l'hypothèse selon laquelle les fibres créent des défauts dans le polymère.

Afin de pouvoir savoir si ces cavités débouchent sur l'autre côté de la pièce il faut continuer d'augmenter la différence Δf en espérant traverser toute la pièce.

Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer ce test car avec une différence Δf plus élevée (supérieur à 400kHz), les images ne ressortaient plus que du bruit.

D'autres zones prises à différents endroits au dos de la pièce ont été imagées. Nous avons remarqué que la plupart des zones imagées en dehors de la zone précédemment étudiée comportaient plus de fibres et peu de cavités. Ces observations nous ont permis de penser que la zone se trouvant au-dessus du contact électrique (zone verte sur la Figure 65) présente un défaut de conception qui induit un problème lors de l'injection du polymère pendant le processus de fabrication.

A travers cette étude, nous avons pu voir l'intérêt du mode acoustique UA-AFM dans le domaine du contrôle non destructif de composants industriels et notamment celui des polymères. Nous avons pu apporter des réponses à un problème non solutionné jusqu'ici à l'industriel concerné. Nous avons vu que cette technique permet non seulement d'imager la surface et détecter de petits défauts sub-surfaciques et de suivre la propagation de ces derniers en volume. Nous avons également vu la puissance de la technique en termes d'identification d'élément même si celle-ci reste relative.

Cependant, nous constatons qu'il faut encore améliorer le rapport signal/bruit de la technique afin de pouvoir étudier plus en profondeur les différents échantillons se présentant à nous.

3.4. Identification spectrale

Une demande croissante se fait sentir dans la caractérisation des polymères, notamment pour la tomographie 3D. Dans cet optique et dans le but de montrer les capacités du mode acoustique UA-AFM dans ce domaine, différents échantillons de calibration ont tenté d'être fabriqués. Plusieurs designs et matériaux ont été envisagés. Ils ont néanmoins comme caractéristique commune de devoir présenter une surface différente des structures enterrées dans la matrice de polymère. Malgré de nombreux essais et avec les capacités de nano fabrications que nous disposons sur la plateforme Arcen Carnot, nous n'avons pas été en mesure de réaliser un échantillon sans une empreinte résiduelle du défaut en surface.

La société Bruker nous a envoyé un échantillon fabriqué par leurs soins dans leur centre de recherche à Shanghai en Chine dans l'optique de répondre à notre besoin. Celui-ci est composé des couches suivantes :

- Le substrat est un wafer de silicium
- Des structures lithographiées par e-beam en PMMA avec les caractéristiques suivantes : réseau de plots 80 nm de diamètre, espacés de 600 nm, grille de 225 μm x 225 μm
- Une couche de 1 μm d'épaisseur de méthylsiloxane recouvrant le tout.

La Figure 68(a) résume schématiquement l'échantillon.

En optique, le polymère de méthylsiloxane semble transparent. Il possède des taches rouges et des veines orangées. Cela nous laisse à priori penser qu'il ne s'est pas déposé de façon homogène (Figure 68(b)). Nous pouvons reconnaître les structures lithographiées en PMMA qui apparaissent sous forme d'un carré rose. Cependant, ce carré semble déformé et est parcouru par des fissures laissant également penser à un problème de fabrication.

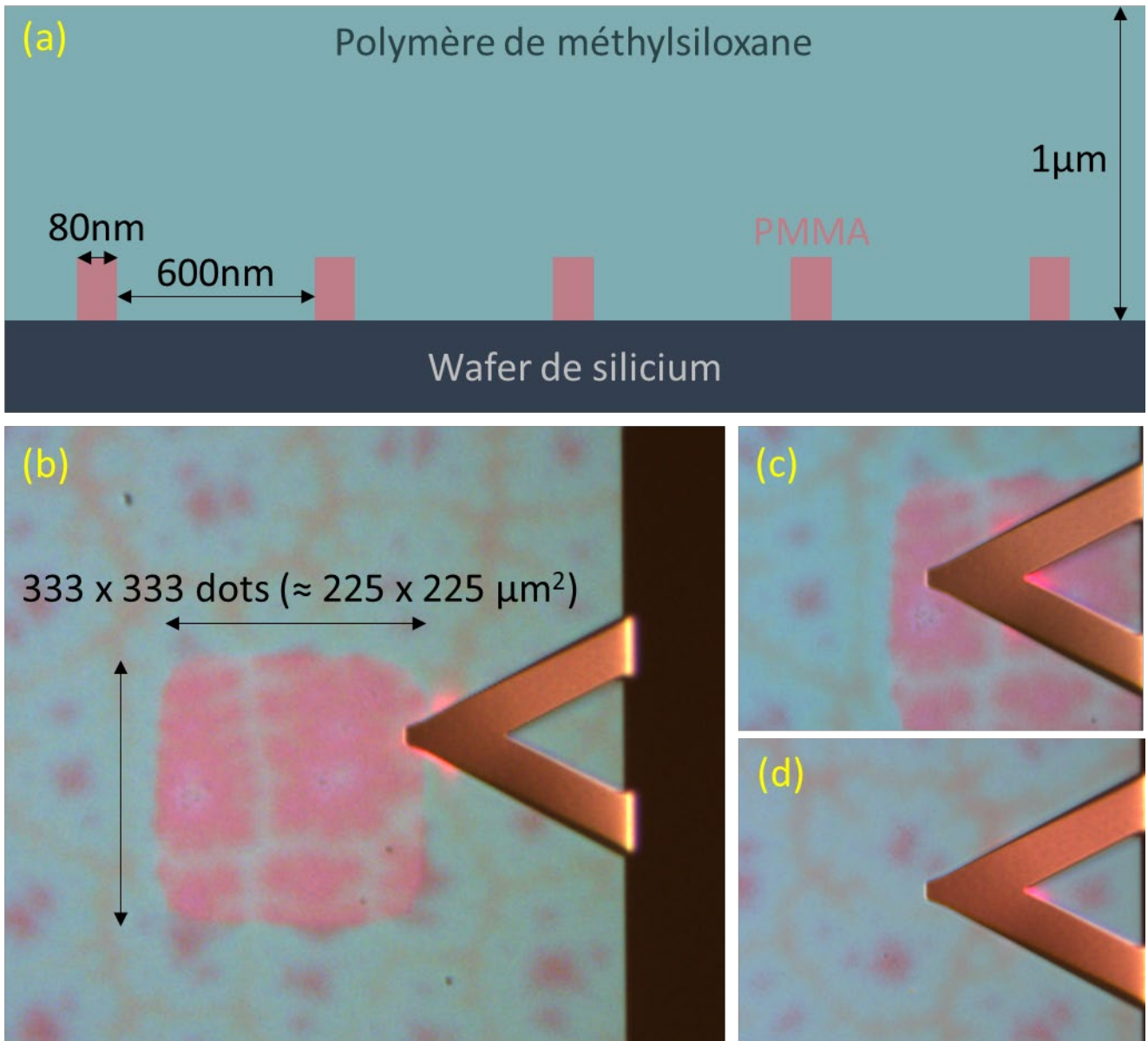


Figure 68 : Echantillon de calibration BRUKER.

(a) Représentation schématique des différents éléments constituant l'échantillon, à remarquer que la hauteur des plots est inconnue .

(b) Image optique de la surface où l'on voit la lithographie en PMMA (carré rose).

(c) Zone d'étude "lithographie".

(d) Zone d'étude "polymère hors lithographie".

Nous avons commencé par imager en AFM la surface de l'échantillon. Le microscope AFM utilisé est un microscope Bruker ICON – Nanoscope V avec un scanner de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ de fenêtre de balayage, couplé au dispositif acoustique-IR (présenté dans le chapitre III). Les leviers utilisés sont des leviers Bruker de faible constante de raideur SNL-B (longueur $205 \mu\text{m}$, constante de raideur nominale $k=0,12 \text{ N/m}$).

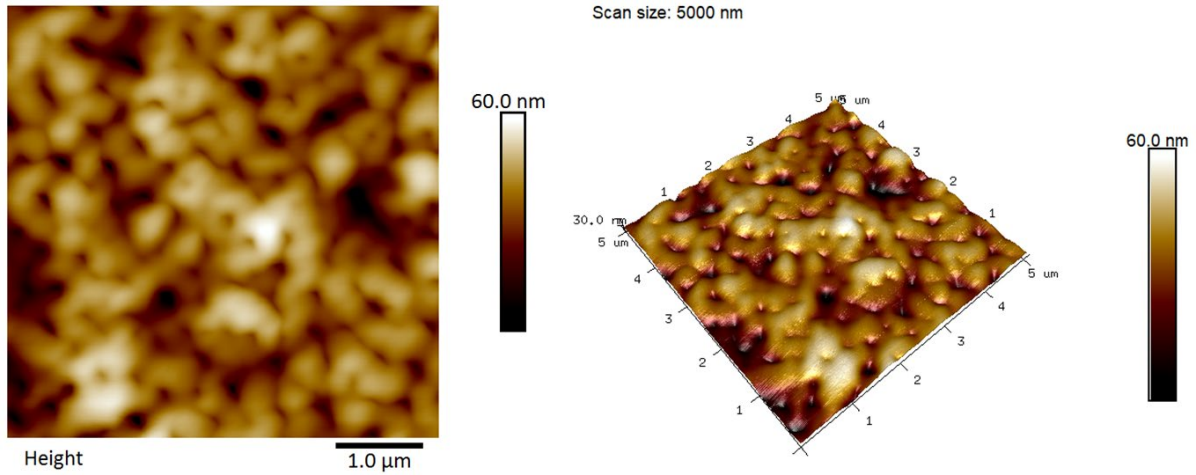


Figure 69 : Topographie $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon de calibration Bruker

Cette surface présente des grains de forme allongée, d'environ 400nm de large, pour une rugosité moyenne de 9nm pour une surface de $25 \mu\text{m}^2$ (Figure 69). La topographie est complètement différente de la lithographie sous-jacente et il est donc impossible de l'observer uniquement en AFM. Le mode acoustique UA-AFM est donc préconisé dans ce cas pour pouvoir les imager.

Au moment de cette étude, le mode "Sweep frequency" venait tout juste d'être implémenté sur le microscope. Afin de déterminer les jeux de fréquences à utiliser pour l'imagerie, nous avons effectué des balayages en fréquences sur la zone lithographiée et sur une zone périphérique. Le balayage en fréquence a été fait de 2MHz (limite basse de fonctionnement) à 6MHz avec un pas d'incrémentation de 50kHz et avec une variation de Δf allant de 40kHz à 300kHz avec un pas d'incrémentation de 5kHz. Les deux zones ont été étudié avec les mêmes paramètres de détection synchrone, ainsi que la même force appliquée par la pointe sur l'échantillon afin de pouvoir les comparer. Les résultats du balayage en fréquence sont présentés à la Figure 70.

3.4. Identification spectrale

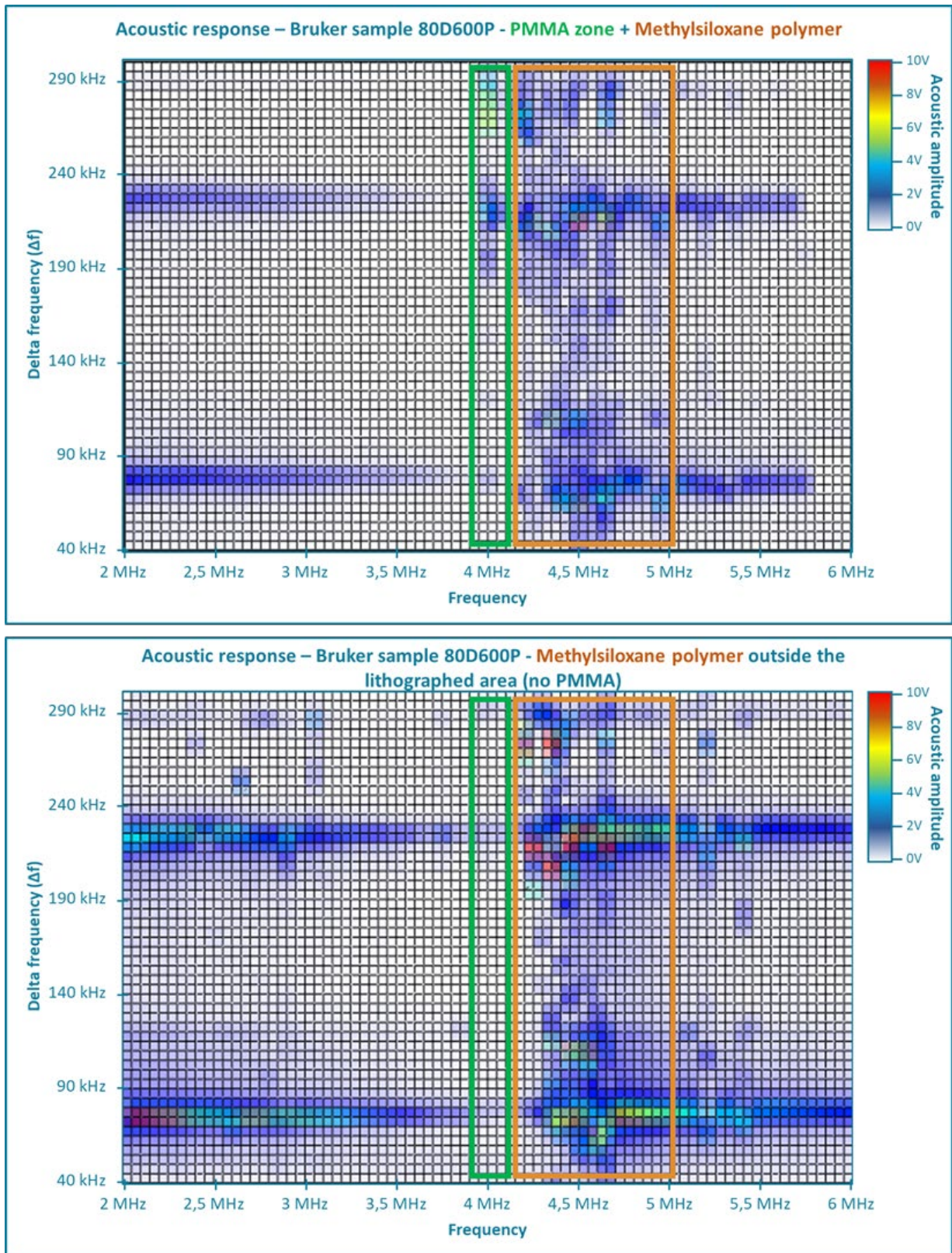


Figure 70 : Représentation graphique du balayage en fréquence (Sweep frequency) de deux zones de l'échantillon : en haut, mesure faite au niveau de la zone lithographiée, en bas, zone sans lithographie.

Cette figure présente les variations d'amplitude du signal acoustique selon le couple de fréquence employé. Nous remarquons une certaine similitude entre les deux spectres à la différence près que celui réalisé sur la zone lithographiée semble avoir une amplitude moyenne moins élevée que celui réalisé en dehors de cette zone, sur le polymère de méthylsiloxane. Néanmoins les résultats restent comparables qualitativement.

De 2MHz à 4MHz, nous constatons que les deux spectres sont quasiment identiques avec deux bandes à $\Delta f = 80\text{kHz}$ et $\Delta f = 220\text{kHz}$ qui donnent une réponse en amplitude visible. Ces deux bandes sont observables la plupart du temps sur n'importe quel échantillon, il doit sans doute s'agir d'une réponse induite par l'ensemble échantillon/pointe/détection synchrone. Cette réponse ne présente pas d'intérêt particulier. Il en est de même pour les fréquences de 5MHz à 6MHz.

La zone d'intérêt se trouve entre 4MHz et 5MHz. Pour ces fréquences, la réponse en amplitude est plus élevée et présente des réponses pour une grande partie des différences Δf testées. Cela peut être expliqué par la fréquence de résonance des céramiques piézoélectriques qui se trouve aux alentours de 4.5MHz. Il est donc normal d'obtenir une réponse élevée pour ces fréquences par rapport aux autres, vu que l'échantillon recevra une excitation maximale.

En regardant un peu plus dans le détail, nous pouvons distinguer deux zones : une bande de fréquence allant de 4.0MHz à 4.1MHz (encadrée en vert) et une autre allant de 4.1MHz à 5MHz (encadrée en orange). La zone encadrée en vert ne présente une réponse acoustique qu'au niveau de la zone lithographiée et pour des différences Δf supérieures à 180kHz. N'étant pas présent sur le spectre du polymère seul, nous pouvons supposer qu'il s'agit de la réponse du PMMA. De plus la réponse n'est pas présente pour des différences Δf faibles, indiquant qu'il s'agit de la réponse d'un matériau se trouvant à une certaine profondeur sous la surface. Concernant la zone encadrée en orange, le spectre correspondrait à la réponse du polymère pour le graphique du bas, et est très ressemblant pour celui du haut. Cela semble normal étant donné que pour le spectre du haut, la zone d'étude comporte également du polymère. Il y a peut-être une réponse induite par le PMMA mais nous ne sommes pas capables de la dissocier du polymère.

Nous pouvons déduire de tout cela les fréquences auxquels nous allons effectuer l'imagerie, à savoir, 4MHz comme fréquence de base, une différence Δf inférieure à 180kHz

3.4. Identification spectrale

pour imager le polymère et une différence Δf supérieure à 180kHz pour imager la zone lithographiée.

Les deux zones identifiées Figure 68 (c) et (d) ont été imagées. Certaines images sont présentées à la Figure 71.

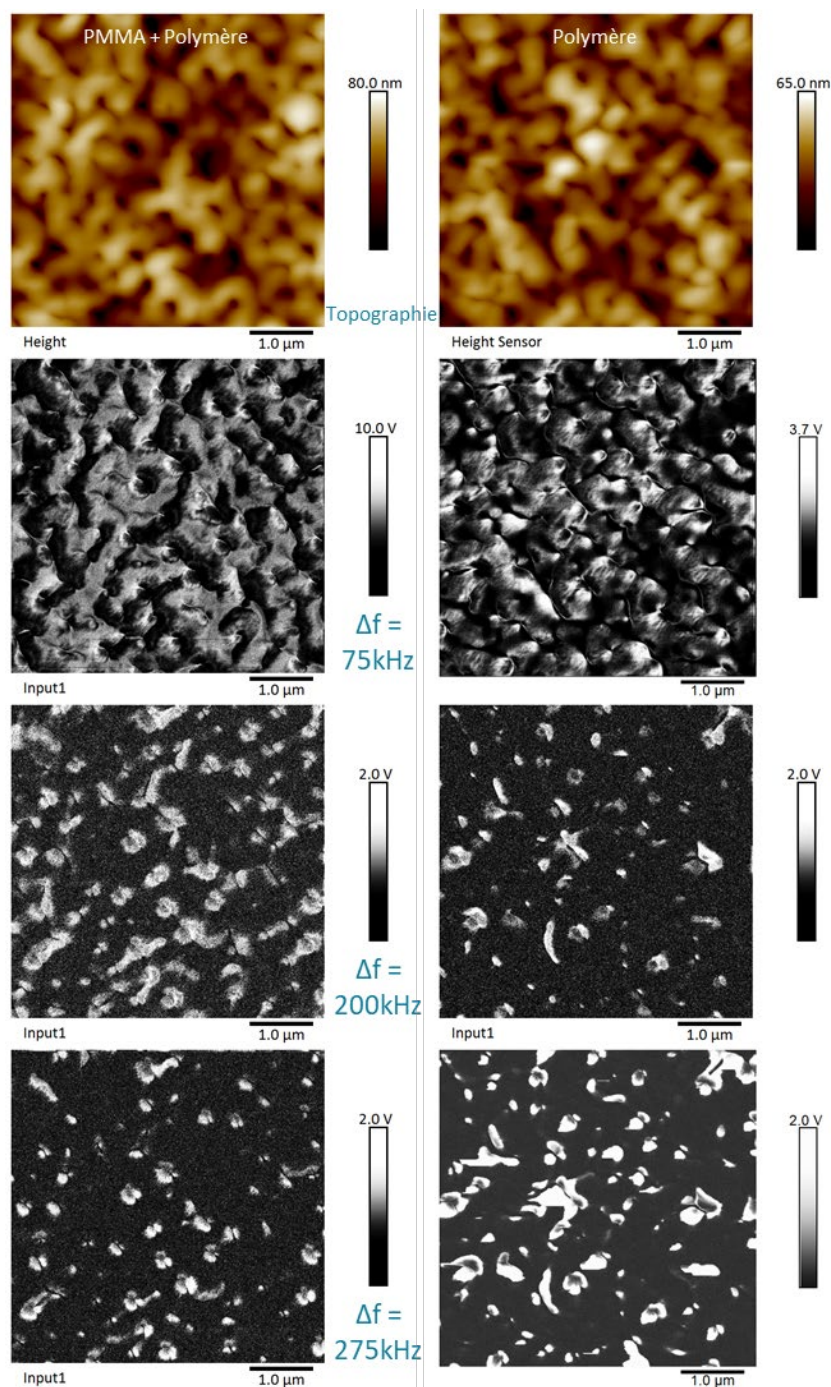


Figure 71 : Images UA-AFM de l'échantillon. Les deux images du haut présentent la topographie de la zone étudiée. Les images suivantes sont les images acoustiques ($f=4\text{MHz} + \Delta f$)

Quel que soit la zone, la topographie est identique. Nous retrouvons toujours l'aspect rugueux. En imagerie acoustique, nous voyons des variations de contrastes, nous indiquant des variations de composition chimique. Pour des différences Δf de 75kHz, nous retrouvons des variations ressemblant à la topographie, laissant penser que le dépôt de méthylsiloxane n'est pas uniforme et qu'il est composé de plusieurs phases. Pour des différences Δf plus élevées, supérieures à 200kHz, nous remarquons également la présence de plusieurs composés. Nous voyons des taches blanches dans les deux zones imagées. Il ne peut pas s'agir des plots de PMMA car nous les observons également dans la zone non lithographiée.

Malgré des jeux de fréquences qui à priori auraient dû permettre d'observer la structure lithographiée, nous n'avons pas été en mesure de la voir.

De là, deux hypothèses sont permises :

- Les fréquences utilisées ne sont pas les correctes ;
- La structure lithographiée a été détériorée.

Nous avons conclu sur une détérioration de la structure lithographiée au cours du process de fabrication.

3.5. Identification de contaminants sur des poudres pharmaceutiques

Dans une autre étude répondant à une problématique industrielle, nous nous sommes intéressés au comportement et à l'analyse de poudres pharmaceutiques servant à la vectorisation de principes actifs pour la délivrance de médicaments.

Le lactose est le principal excipient utilisé dans l'industrie pharmaceutique. La production annuelle était de 30 000 tonnes en 2014 (13). Il s'agit d'un glucide présent dans le lait (de 20 à 80 g.l⁻¹), dont il tire son nom (étymologiquement sucre de lait). Le lactose est un diholoside (ou disaccharide), composé d'une molécule de β -D-galactose et d'une molécule de α/β -D-glucose reliées entre elles par une liaison osidique $\beta(1\rightarrow4)$ (14). D'après la Pharmacopée européenne, pour qu'un lactose possède le grade pharmaceutique, il faut qu'il soit pur à 99.7% minimum. Les 0.3% restant sont des impuretés. Les impuretés sont constituées essentiellement par du galactose, du glucose, du lactulose et de la riboflavine. Cette pureté est déterminée par une mise en solution des particules et une analyse HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance).

D'après des études préliminaires réalisées, les impuretés se trouvent uniquement en surface des particules et non en cœur. Les techniques traditionnelles d'analyses de surface comme l'analyse par spectroscopie XPS ont montrées leurs limites. En effet, les résolutions et les sensibilités (100 μ m et 0.1% pour la spectroscopie XPS) ne permettent pas une étude précise des quantités d'impuretés aussi faible (<0.3%). De plus, le galactose, le glucose et la lactulose ne sont composés que de carbone, d'oxygène et d'hydrogène avec des structures chimiques très proches. Quant à la riboflavine possédant des atomes d'azote, ils ne sont pas visibles en fluorescence X, ni en analyse EDX.

Il est donc nécessaire d'étudier la disposition de ces impuretés en surface ainsi que son influence sur l'interaction entre la surface et les principes actifs.

L'analyse acoustique UA-AFM est donc parfaitement en adéquation avec cette étude. En effet, cette technique étant sensible à la densité, nous allons pouvoir différencier les différents composants des particules de lactose. Le Tableau 2 indique les densités des différents composants des poudres.

Composé	Densité
Galactose	1,72 g.cm ⁻³
Lactulose	1,58 g.cm ⁻³
Glucose	1,54 g.cm ⁻³
Lactose	1,52 g.cm ⁻³
Riboflavine	1,36 g.cm ⁻³

Tableau 3 : Densité des composants rencontrés dans les poudres pharmaceutiques. Les couleurs sont en rapport avec celles retrouvées sur les images acoustiques.

Ces différences de densité vont avoir des contrastes différents sur les images acoustiques. Cela va permettre de distinguer les composants présents dans les poudres. Ces poudres étant majoritairement composées de lactose, nous allons pouvoir discerner, d'une part, la riboflavine et, d'autre part, le galactose en comparant les réponses en amplitude du signal acoustique par rapport au lactose. Il sera difficile de différencier le glucose et le lactulose car les densités sont très voisines, à moins de n'avoir que ces trois composés dans l'échantillon. La riboflavine donnera des réponses en amplitude plus faibles que le lactose, alors que le galactose aura des réponses en amplitude plus élevées.

Le microscope AFM utilisé est un microscope Bruker Bioscope – Nanoscope IVA avec un scanner de 100 μm^2 de fenêtre de balayage, couplé au dispositif acoustique. Les leviers utilisés sont des leviers Bruker de faible constante de raideur SNL-B (longueur 205 μm , constante de raideur nominale $k=0,12 \text{ N/m}$).

La première étape est de connaître l'état de surface des particules puis dans un deuxième temps, grâce à l'imagerie acoustique, de connaître les constituants de la surface.

Le lactose est facile à repérer sur les images topographiques, il est lisse et donne des structures cristallines sous forme de marches très orientées (zones entourées en vert sur la Figure 72). Nous pourrions nous servir de la zone correspondante sur l'image acoustique comme référence pour la colorisation.

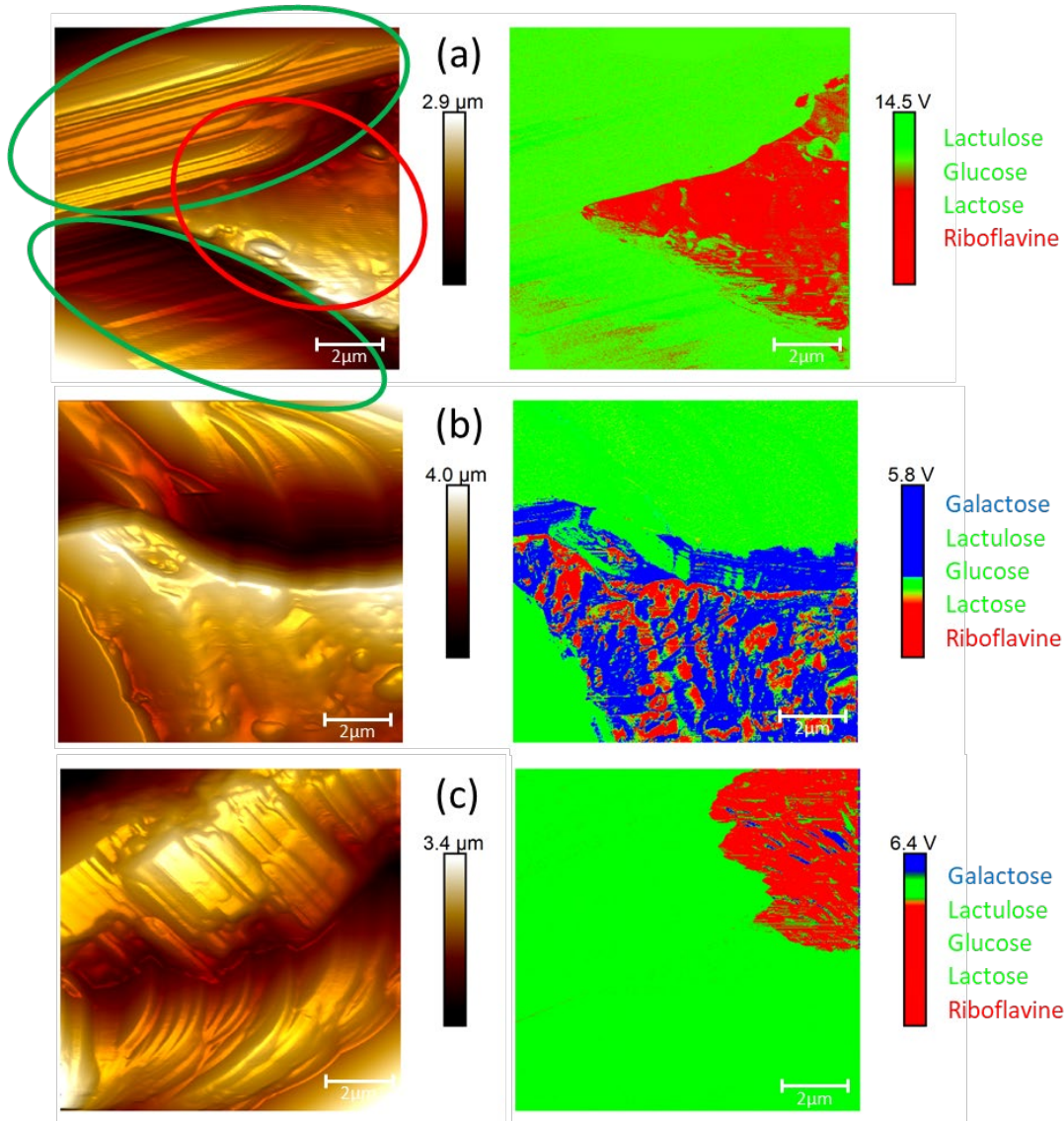


Figure 72 : Comparaison entre topographie et acoustique de 4 poudres de lactose différentes. A gauche : Topographie. A droite : Réponse acoustique pour $\Delta f=240$ kHz $f_1=2,00$ MHz $f_2=2,24$ MHz. Balayage de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Sur les images acoustiques, le lactose et le glucose apparaissent en vert, la riboflavine en rouge et le galactose et la lactulose en bleu.

Nous ne présentons, pour le comparatif, que des images acoustiques prises avec une différence de fréquence $\Delta f=240$ kHz. Cette fréquence a été choisie surtout pour son rapport signal/bruit excellent et car elle permettra d'obtenir des informations qui peuvent être considéré comme étant très proche de la surface.

La Figure 72 (a) est l'exemple par excellence pour comprendre la démarche d'identification. L'image topographique à droite montre la surface d'un grain de lactose typique. Nous pouvons identifier deux types de zones : le lactose pur (zones entourées en

vert) qui est sous forme de marches cristallines et une zone de composé amorphe indéterminée (entourée en rouge). Cette zone amorphe peut-être soit composée d'impuretés (galactose, riboflavine...), soit de lactose amorphe ou bien d'un mélange. Grace à l'image acoustique et sa sensibilité aux variations de densités, nous allons pouvoir identifier la composition de cette zone amorphe. Sur cette image, cette zone à une réponse en amplitude acoustique inférieure à celles identifier comme étant du lactose, nous pouvons en déduire qu'elle possède une densité inférieure à celle du lactose et donc qu'il s'agit de riboflavine.

Intéressons-nous maintenant à la Figure 72(b). Nous remarquons également la présence de lactose cristallin et d'une zone amorphe sur l'image topographique. Cette fois, sur l'image acoustique nous voyons des contrastes plus ou moins élevés que celui du lactose et donc des densités inférieures à celle du lactose. Nous en déduisons que cette zone comporte un mélange de galactose et de riboflavine. Nous observons également des zones apparaissant en vert dans ce mélange. Il peut s'agir de lactose, de lactulose, de glucose ou bien d'un mélange de ces composés. Nous ne sommes pas en mesure de pouvoir les discriminer en raison de leurs densités trop proches.

Enfin, nous remarquons que la topographie ne correspond pas à l'image acoustique. Ceci est visible sur la Figure 72(c). Sur l'image topographique nous avons l'impression de ne voir que du lactose cristallin alors que sur l'image acoustique nous apercevons une zone indiquant la présence de riboflavine. Comme précisé plus tôt, nous avons effectué l'imagerie acoustique à une différence de fréquence de 240kHz et donc à une certaine profondeur. Il nous est impossible de calculer la véritable profondeur d'investigation mais des tests ultérieurs nous ont montré que cette profondeur est d'une centaine de nanomètres (tests effectués sur des particules de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur). La riboflavine est donc apparemment enterrée sous du lactose. Ce type de résultat est illustré par la figure suivante.

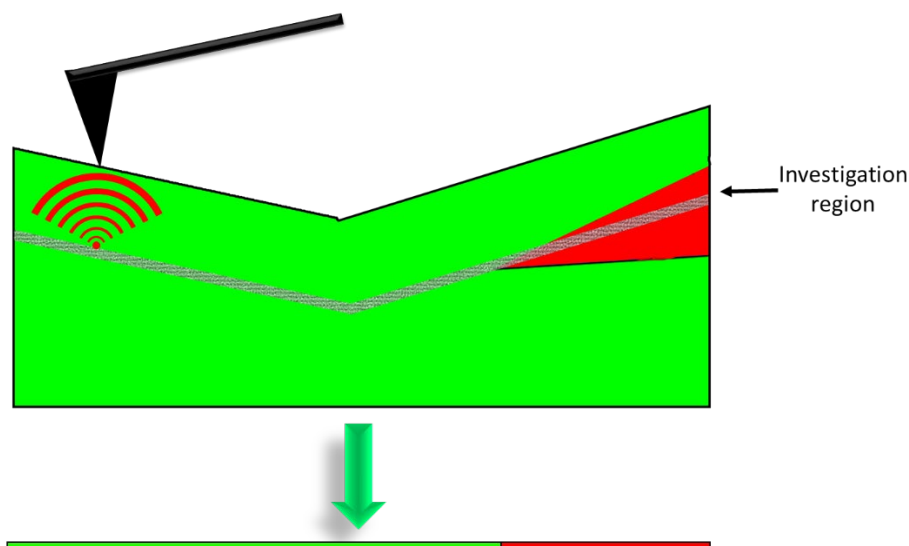


Figure 73 : Schéma expliquant la profondeur d'investigation en acoustique.

Nous remarquons donc que dans certains cas la notion d'identification de surface est quelque peu erronée mais elle reste tout de même valable dans la plupart des cas.

Cette étude a été reproduite un grand nombre de fois (plus d'une centaine de particules analysées) à la demande du partenaire industriel. Elle a permis de comparer différents lots de lactoses et de différents grades. Nous avons pu optimiser une partie du processus de purification du lactose en déterminant l'élimination des contaminants. Ceci aurait été impossible avec les techniques de caractérisation traditionnellement employées dans la pharmacopée (manque de sensibilité).

En conclusion, nous avons vu au travers de cette étude la capacité du mode acoustique UA-AFM en termes de détection différentielle de composés chimiques et plus particulièrement en différenciation de densité.

Cette technique permet une grande résolution latérale et des performances honorables pour la distinction de densité. Cette étude n'a pas été en mesure de discriminer les densités proches du lactose, lactulose et galactose à cause des densités trop éloignées des autres composants. Néanmoins, il est tout à fait envisageable de les différencier dans un mélange où les paramètres d'acquisition seront optimisés pour faire apparaître des variations de contrastes du signal d'amplitude acoustique significatifs.

3.6. Conclusion

A travers ces différents exemples d'applications, nous avons pu voir l'intérêt de la microscopie acoustique UA-AFM. En plus d'être une technique non destructive, elle permet d'imager des édifices à l'intérieur de la matière avec une grande résolution et sensibilité. Dans le domaine de la biologie, elle est capable d'œuvrer dans des conditions biologiques permettant ainsi d'étudier différents phénomènes physiologiques. Sa grande sensibilité autorise la détection de traces de composés chimiques en surface et en profondeur d'échantillons qui sont difficiles, voire impossibles à détecter avec d'autres techniques traditionnelles.

Sa conception adaptable à la plupart des plateformes de microscopie à force atomique en fait un outil simple d'utilisation. Elle est en plus capable d'être couplée à d'autres techniques telle que la microscopie NanoIR et ainsi devenir un outil de caractérisation chimique puissant.

Actuellement, deux points sont à améliorer : la détermination de la profondeur d'investigation et l'identification chimique. Pour déterminer la profondeur de travail, des échantillons d'étalonnage devront être fabriqués et testés. Il en est de même pour la détection d'éléments chimiques. Dans les deux cas, l'étalonnage devra être adapté à chaque échantillon étudié et devra être systématique, cette méthode donnant des données comparatives.

4. Analyse Micro-Ondes appliquées aux matériaux

Afin d'appréhender le potentiel en termes de contrôle non destructif (CND) qu'offre la microscopie micro-onde, ce chapitre va illustrer à travers quelques exemples et différents types de matériaux (métaux et matériaux diélectriques), le champ d'analyse ouvert par cette technologie. Les différentes évolutions techniques présentées lors du chapitre 2 seront également illustrées par ces exemples.

Il s'agira plus de potentiels que d'investigation de l'origine ou de la nature de ce qui fait la variation du signal micro-onde. En effet, dans ce que nous présenterons, nous ne prétendons pas expliquer le lien physique entre la nature de l'interaction de l'onde électromagnétique et les éléments constitutifs de l'échantillon pouvant interagir avec cette onde mais plutôt le lien entre la mesure micro-onde directe et les éléments constitutifs l'échantillon.

4.1. Matériaux métalliques : Détection de la diffusion d'hydrogène

L'hydrogène est souvent proposé comme le carburant du futur, mais la transformation de l'économie actuelle des combustibles fossiles à une économie de l'hydrogène nécessitera de solutionner de nombreux problèmes scientifiques et technologiques. L'hydrogène n'est pas une alternative aux carburants, mais un vecteur énergétique qui doit être produit à partir de composés riches en hydrogène [66].

Le développement complet d'une économie de l'hydrogène nécessite une amélioration du stockage, du transport et de la distribution de l'hydrogène. Il est indispensable d'étudier l'interaction entre l'hydrogène et les matériaux à son contact. La présence et la migration d'éléments chimiques légers (hélium, hydrogène, azote et oxygène) dans les solides peuvent induire de fortes modifications dans les matériaux avec des effets macroscopiques tels que le gonflement du réseau, des contraintes résiduelles élevées ..., entraînant des changements irréversibles dans les propriétés mécaniques provoquant finalement la perte de fonctionnalité du matériau. La mesure des éléments chimiques légers reste difficile à réaliser avec les techniques locales les plus courantes et encore plus pour l'hydrogène [67].

Comme nous l'avons vu plus tôt dans ce manuscrit (Chapitre 1.2.2.3 – p.38), la microscopie micro-ondes est sensible à la composition chimique et notamment au taux d'oxydation d'un métal grâce à la variation du signal de phase micro-ondes. Dans ce contexte, nous avons été amenés à réitérer l'opération sur un échantillon hydruré.

L'analyse de l'échantillon a été effectuée en comparant les variations de phase du signal micro-onde à fréquence fixe, fréquence choisie parmi les fréquences de résonance imposées par le système.

Comme pour l'oxygène, la grande solubilité de l'hydrogène dans le métal entraîne des modifications des propriétés de la solution solide qui, comme nous l'avons vu, peuvent être mesurées par la phase du signal micro-onde.

Cette diffusion d'hydrogène au sein de l'échantillon suit une loi, selon la théorie de la diffusion, dans la zone Métal-H, en forme de fonction d'erreur complémentaire (erfc) donc de gradient. Cette variation sera la même à plusieurs profondeurs sous la surface de la section scannée (qui est perpendiculaire à la face hydrurée).

4.1. Matériaux métalliques : Détection de la diffusion d'hydrogène

Alors, la variation du signal de phase s'explique par une différence de propagation des micro-ondes, pour une fréquence donnée, dans le matériau en fonction du taux d'hydrogène présent au point d'analyse comme illustré sur la Figure 74.

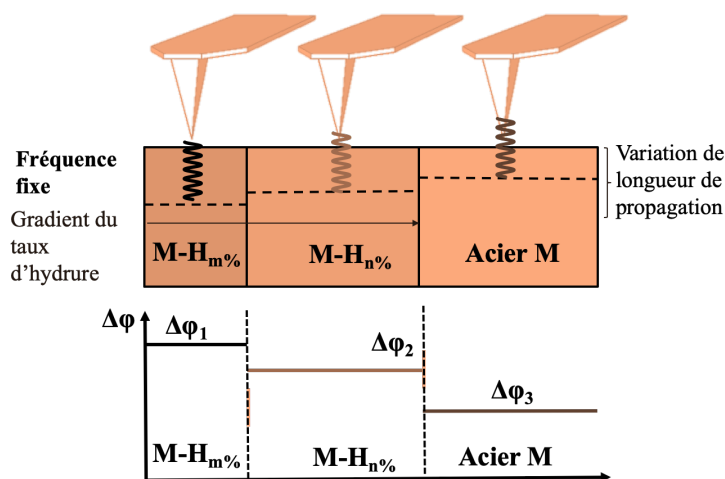


Figure 74 : Variation du signal de phase en fonction du taux d'hydrure

Ainsi les variations du signal de phase s'identifient à des variations du taux d'hydrogène de l'échantillon : en l'absence de tout autre variable inhérente à des inhomogénéités de l'échantillon (type inclusion par exemple), seules des variations du taux d'hydrogène peuvent engendrer une variation du signal de phase.

Pour l'étude, le choix de la fréquence n'est pas conditionné à un choix de profondeur de travail mais à une optimisation des contrastes lors de l'imagerie.

L'échantillon métallique étudié présente un gradient de diffusion d'hydrogène sur ses faces extérieures. Sur ces faces, un dépôt d'un mélange de matériaux inconnus comportant du cuivre d'environ 8-10 μm d'épaisseur a été effectué. Afin d'observer le gradient d'hydrogène, l'échantillon a été découpé pour être analysé sur sa tranche. Trois zones ont été imagées par microscopie micro-onde selon le schéma présenté Figure 75.

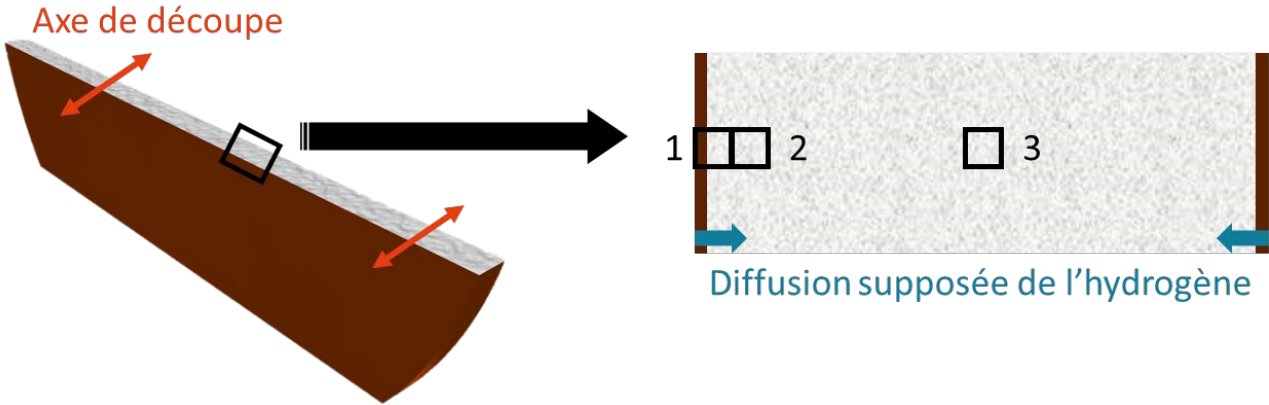
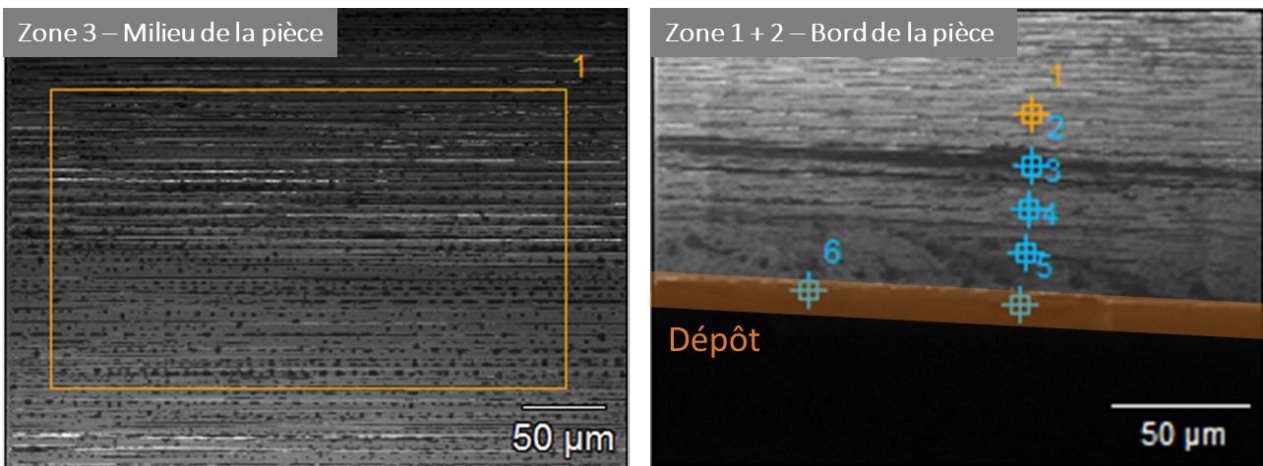


Figure 75 : zones où les mesures ont été effectuées.

Les zones 1 et 2 sont les zones où le gradient d'hydrogène devrait être visible selon son étendue spatiale alors que la zone 3 est une zone témoin, au milieu de la pièce.

En premier lieu, des analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées afin d'écarter toutes inhomogénéité de l'échantillon ainsi que pour déterminer la composition de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage Hitachi SU8230 à 20kV. Les résultats sont présentés à la Figure 76.



% Atomique	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Zone 1 +2_pt1	6.84		0.58	0.52	1.42	0.41	89.04	1.09	
Zone 1 +2_pt2	34.48	2.91	0.38	0.31	0.98	0.27	58.46	0.59	
Zone 1 +2_pt3	6.88		0.56	0.48	1.52	0.47	89.01	0.97	
Zone 1 +2_pt4	5.92		0.52	0.51	1.43	0.41	90.1	0.89	
Zone 1 +2_pt5	58.8	32.72	2.23	0.23	0.05	0.04	3.1	0.04	2.72
Zone 1 +2_pt6	71.26	15.13	3.33	0.48	0.08	0.03	3.83	0.06	5.57
Zone 3_pt1	8.7		0.58	0.41	1.53	0.49	87.15	0.98	

Figure 76 : Mesures EDS de l'échantillon métallique hydruré. En haut les images de la surface avec les zones de mesures, en bas les résultats des mesures en % atomique.

4.1. Matériaux métalliques : Détection de la diffusion d'hydrogène

Les mesures réalisées sur la zone 3, la zone témoin, montrent qu'il s'agit d'un acier composé plusieurs métaux. Le fer (Fe) est l'élément majoritaire allié avec du carbone (C). Le carbone est d'autant plus visible sur le point de mesure 2 de la zone 1 + 2. Le dépôt sur le bord de l'échantillon est quant à lui composé majoritairement de carbone et de cuivre. Ces variations de compositions pourront avoir une influence sur les résultats SMM.

Des balayages de $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ ont été effectués en mode contact AFM pour chaque zone avec une fréquence d'excitation micro-ondes de 7.38 GHz (fréquence optimale pour le contraste des images micro-ondes). D'autres fréquences ont été employées mais ne sont pas présentées car elles ne présentent pas d'informations supplémentaires.

Le levier AFM utilisé est un levier BRUKER SCM-PIT-V2 (Antimoine dopé Si – $k = 3\text{N/m}$, recouvert d'un dépôt Pt/Ir).

La Figure 77 présente les images de topographie des différentes zones de mesures.

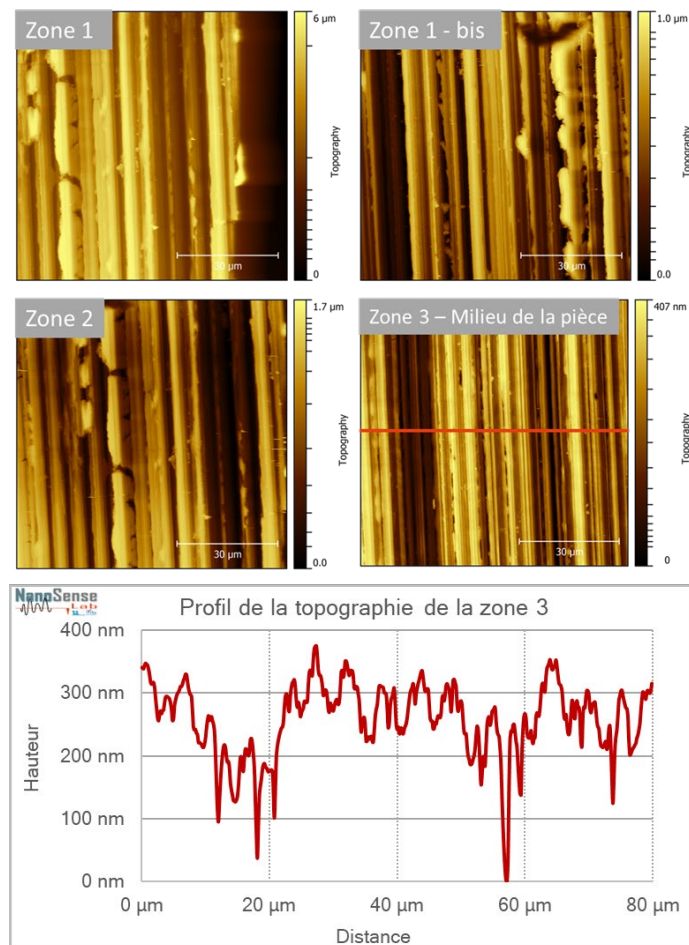


Figure 77 : Images topographiques des trois zones étudiées. Une section a été effectuée sur la zone 3 et est présentée sur le graphique.

4. Analyse Micro-Ondes appliquées aux matériaux

La surface de l'échantillon, en dehors du bord droit (image zone 1 bis) lié au décrochement de la couche de dépôt, présente une rugosité ($R_a = 96$ nm en moyenne) malgré le polissage après découpe (voir profil de la coupe de la zone 3) et ce sur l'ensemble de l'échantillon (zones 1, 1bis, 2 et 3).

L'image nommée zone 1 bis est faite au même endroit que la zone 1 mais avec un décalage de $10\mu\text{m}$ vers le bord de l'échantillon afin de pouvoir visualiser ce dernier. Le bord droit de l'image zone 1 est à l'extrémité du bord de l'échantillon afin de minimiser les effets de bord.

A noter que les zones 1bis, 1 et 2 se superposent afin de couvrir une zone d'analyse d'environ $160\mu\text{m}$ comme le montre la Figure 78.

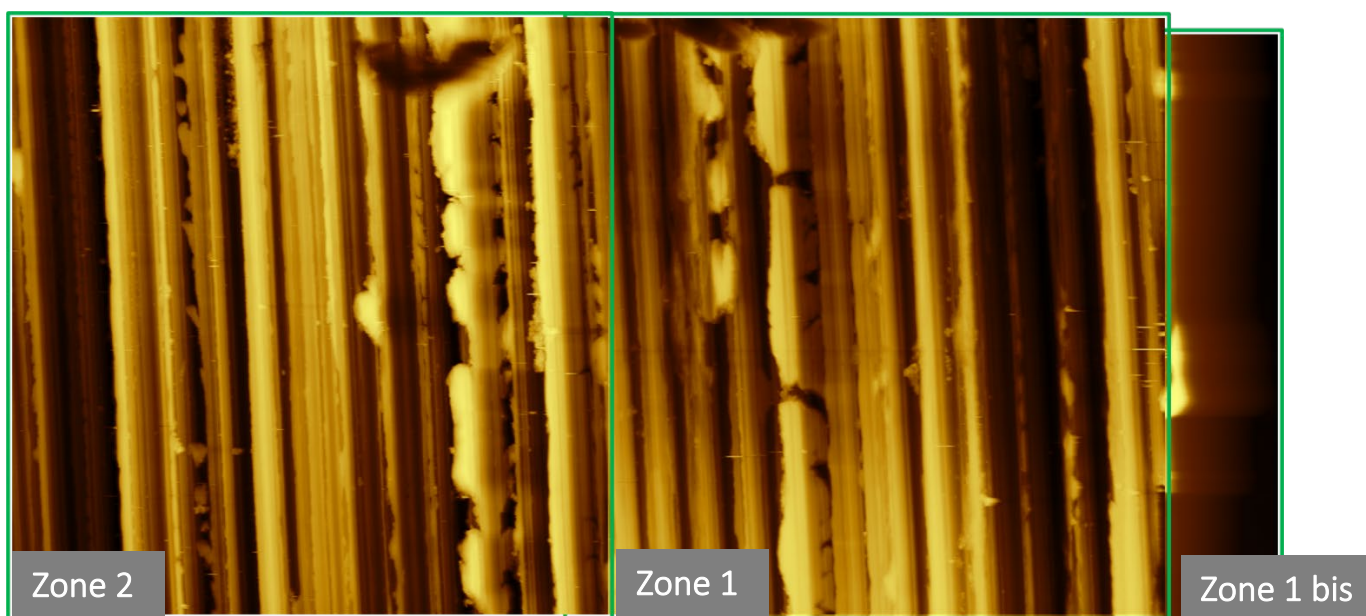


Figure 78 : superposition des zones 1 et 2 montrant le couvrement des mesures.

Ci-après, les images SMM du signal de phase, acquises simultanément avec la topographie, sont présentées.

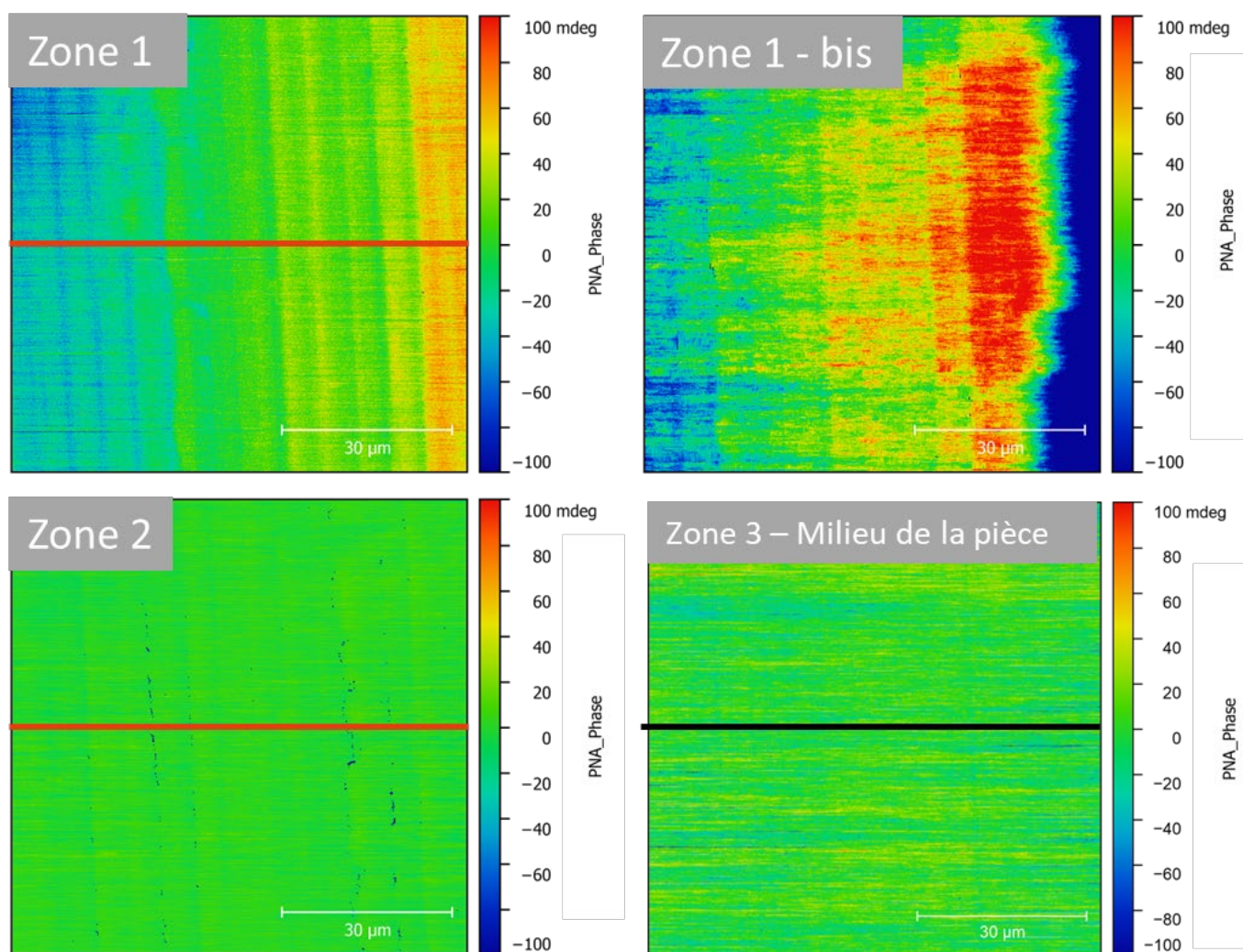


Figure 79 : Mesures de variation de phase micro-ondes sur les différentes zones d'étude.

Les images ont été rapportées aux mêmes échelles pour faciliter la comparaison. Cependant, les valeurs absolues peuvent être légèrement différentes d'une zone à l'autre dues à un contact pointe/échantillon variant et à un léger réajustement de la fréquence de travail pour optimiser la mesure. Néanmoins, ici, seules les variations nous intéressent et la comparaison est donc possible.

Bien que la zone 3 présente un léger contraste du signal de phase micro-onde (bruit), ces fluctuations varient autour d'une ligne moyenne constante et ne présentent donc pas une variation en lien avec un gradient d'hydrogène (Figure 80).

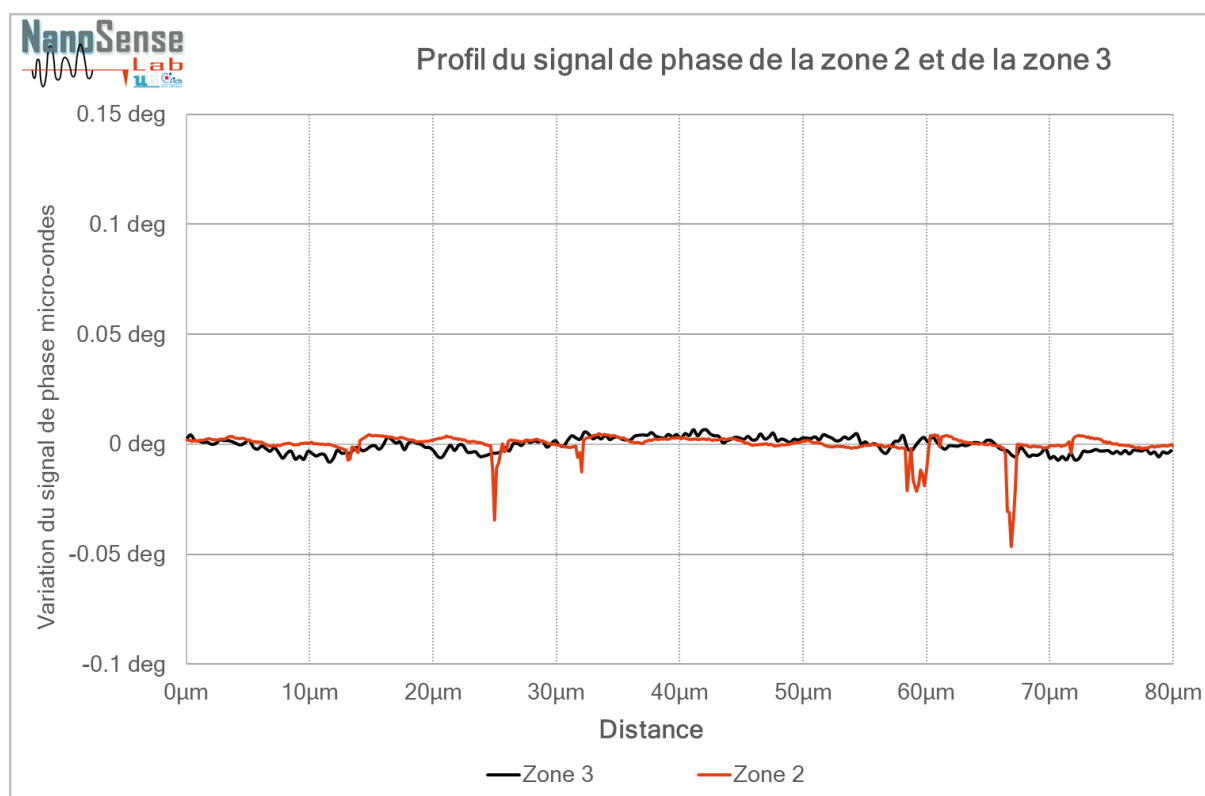


Figure 80 : Variation de la phase micro-ondes sur la zone 2 et 3

La zone 2 présente le même type de variations que la zone 3 et amène à la même conclusion. Pour la zone 1, le signal de phase micro-onde n'est plus constant autour d'une valeur moyenne tout du long d'une ligne de coupe horizontale (visible sur l'image) mais varie de manière significative. Nous observons un contraste de phase allant de l'extérieur de l'échantillon vers l'intérieur. Des sections horizontales ont été effectuées sur l'image de la zone 1 ainsi que sur l'image de la zone 2. Ces sections sont présentées Figure 81.

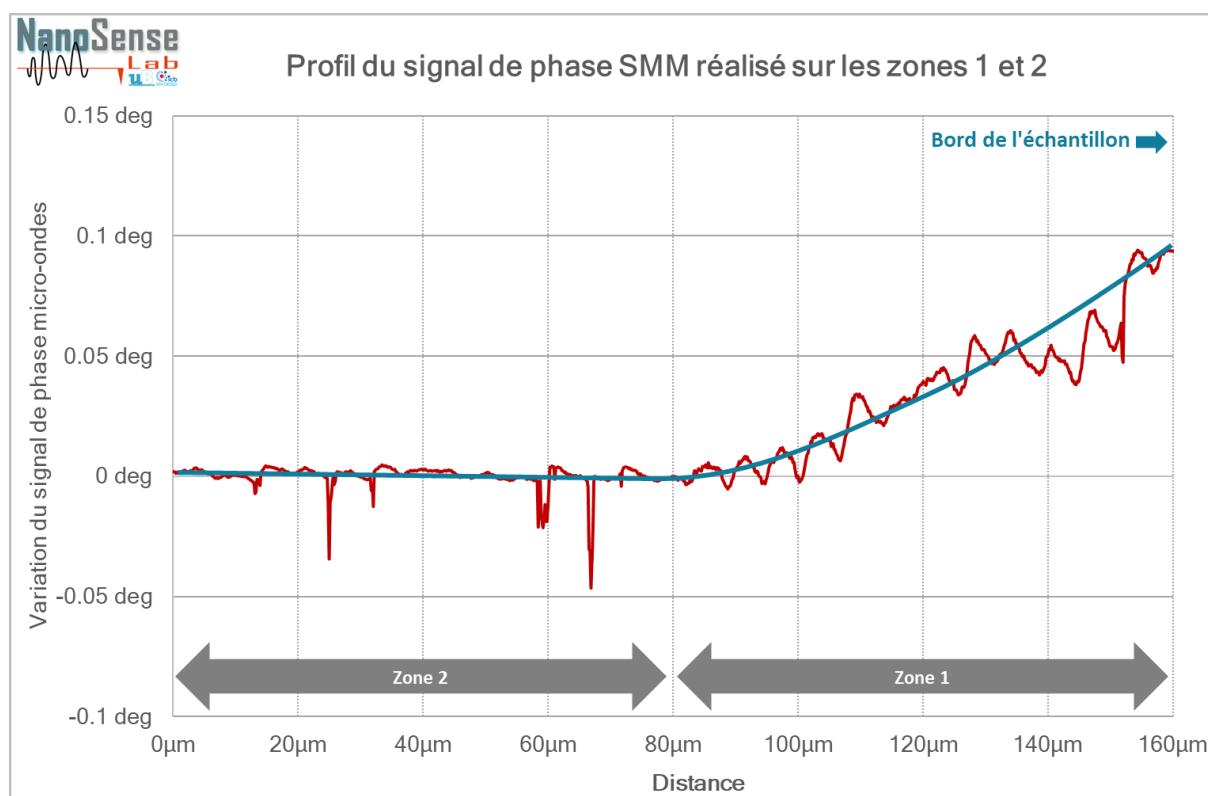


Figure 81 : Variation de la phase micro-ondes sur la zone 1 et 2

La zone 2 montre bien une ligne moyenne constante alors que la zone 1 a une ligne moyenne avec une pente. Cette pente ne s'explique que par le gradient de diffusion de l'hydrogène dans le métal, gradient qui s'étendrait dans le matériau sur une distance de 60 µm. Comme l'ont montré les résultats de l'oxydation de surface de Titane ou TA6V, cette variation de phase est directement liée à la quantité atomique de l'espèce détectée. N'ayant pas une mesure quantitative du % atomique d'hydrogène comme dans les cas de l'oxygène, il est impossible d'avoir un lien quantitatif de la teneur en hydrogène et le signal de phase micro-onde.

Nous pouvons également remarquer que des oscillations sont visibles sur les images de phase : ces oscillations sont fortement liées à la rugosité de surface de l'échantillon comme le montrent les images de topographie (Figure 77). Cette variation de topographie peut se convoluer au volume de détection de la pointe et donc atténuer en partie la réponse de la mesure. C'est pourquoi, il serait préférable pour affiner les résultats d'améliorer l'état de surface des échantillons du fait de la précision nécessaire pour la détection de l'hydrogène dans la matière. Nous n'avons pas pu corriger l'état de surface de l'échantillon dans la mesure

où l'échantillon ayant été placé sous-vide pour le conserver et lors des mesures EDX (étapes réalisées après les mesures SMM), nous avons constaté que nous ne mesurons plus de gradients sur les bords de l'échantillon après ces deux étapes. Les profils sur les soixante premiers micromètres du bord de l'échantillon étaient devenus semblables à ceux mesurés plus loin. Cela s'explique par le fait que l'hydrogène (élément chimique léger) présent dans le métal a été pompé.

Cette expérimentation montre la sensibilité du microscope micro-onde comme détecteur d'élément chimique léger.

4.2. Matériaux métalliques : Mesures de contraintes

Dans le cadre d'un projet ANR (ANR-19-CE42-0007[68]), la microscopie micro-onde a été appliquée à la détection de contraintes résiduelles au sein de petites pièces métalliques servant à la fabrication de microswitchs tactiles. Si différentes techniques de mesure existent permettant d'évaluer le niveau des contraintes résiduelles (DRX, la méthode du trou incrémental ou les méthodes de déflexion), très peu de techniques restent envisageables lorsqu'on étudie des revêtements ou des pièces complexes de petites dimensions, tant en dimension latérale (quelques mm) que sur des épaisseurs réduites ($< 200 \mu\text{m}$). La maîtrise de ce champ de contrainte lors de l'élaboration est pourtant l'un des points clefs pour l'optimisation des procédés et des performances du produit. La connaissance du champ de contraintes résiduelles au sein de petits composants est l'un des objectifs du projet ANR.

Là encore c'est plus sur le potentiel et les développements décrits dans le chapitre 2 que s'inscrivent les résultats présentés dans ce paragraphe que sur une analyse des phénomènes physiques expliquant la nature des interactions.

Un microswitch est composé de plusieurs éléments dont une cloque/un dôme métallique servant au contact électrique comme le montre la FIGURE 82.

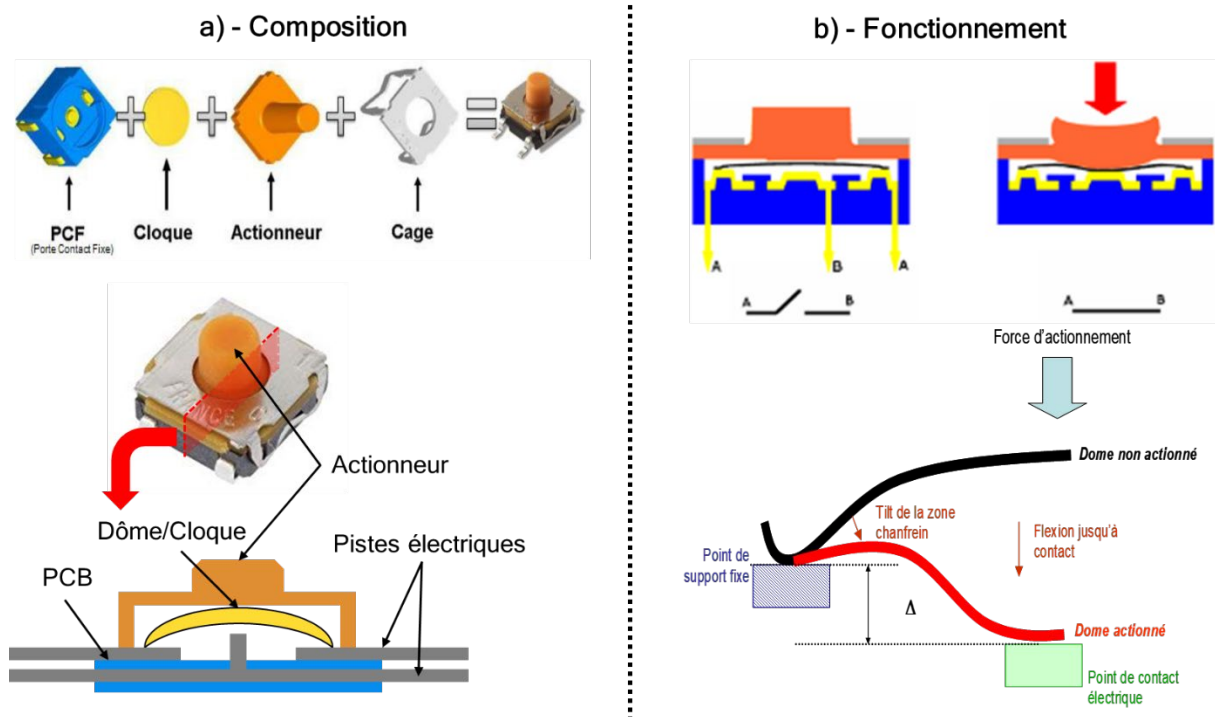


FIGURE 82 : COMPOSITION ET FONCTIONNEMENT D'UN MICROSWITCH.

4. Analyse Micro-Ondes appliquées aux matériaux

Ce dôme en acier (AISI 301) doit résister à de nombreuses sollicitations mécaniques (10^5 à $5 \cdot 10^6$ cycles en fatigue). Pour cela, il est nécessaire d'avoir un outil prédictif pour comprendre les phénomènes régissant le comportement de cette pièce.

Afin d'avoir une comparaison entre les mesures micro-onde et l'état mécanique de la pièce, dans le cadre de ce projet, des simulations ont été faites par le partenaire fabricant du composant. Ce dernier a modélisé les différentes étapes de fabrication du dôme afin d'en déduire le profil de contraintes final. Une comparaison est alors possible entre les profils simulés des faces supérieures et intérieures des dômes et les mesures micro-onde. La Figure 83 montre une de ces comparaisons.

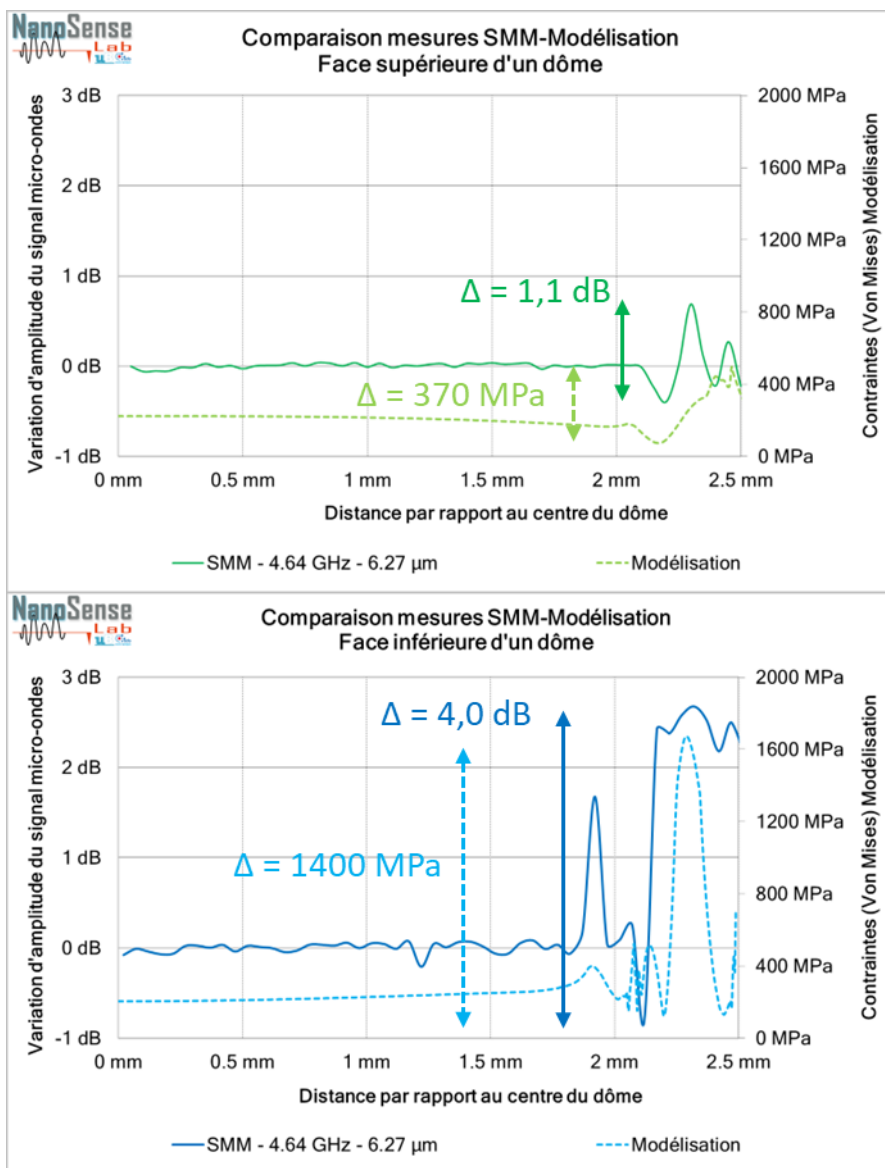


Figure 83 : Comparisons entre les mesures SMM et la modélisation d'un dôme

Nous remarquons que les profils des courbes SMM et de simulations ont des aspects similaires : par exemple, des maximums et des minimums sont aux mêmes coordonnées. Pour la partie inférieure du dôme, le profil SMM semble moins “détaillé” ou résolu que celui de la simulation. Ceci s'explique par le pas de mesure en SMM qui n'est pas suffisamment fin par rapport aux variations mécaniques montrées sur la simulation.

La similitude des profils va au-delà de leur correspondance spatiale mais est aussi sur les variations d'amplitude maximales. En effet, en effectuant, aussi bien sur les variations d'amplitude maximales des profils SMM que des profils de simulation (Figure 83), le rapport $r = \frac{\Delta \text{face inférieure}}{\Delta \text{face supérieure}}$, nous obtenons une valeur de 3.63 pour les mesures SMM et de 3.78 pour la simulation. Ces rapports sont très proches entre les mesures et les simulations et montrent donc la bonne correspondance entre la mesure SMM et l'état mécanique d'un composant. Par ailleurs, toujours dans cette même logique, les résultats sont encourageants quant au fait de pouvoir obtenir une conversion entre l'amplitude SMM (dB) et la contrainte (MPa).

Des mesures en SMM, utilisant la méthode point par point, ont été employées. Une platine rotative a été ajoutée sur la platine micrométrique du SMM afin de pouvoir travailler en coordonnées polaires, la pièce étant ronde.

Des pas variables ont été appliqués lors de la mesure et sont présentés à la Figure 84. Un total de 648 points de mesures par face a été fait.

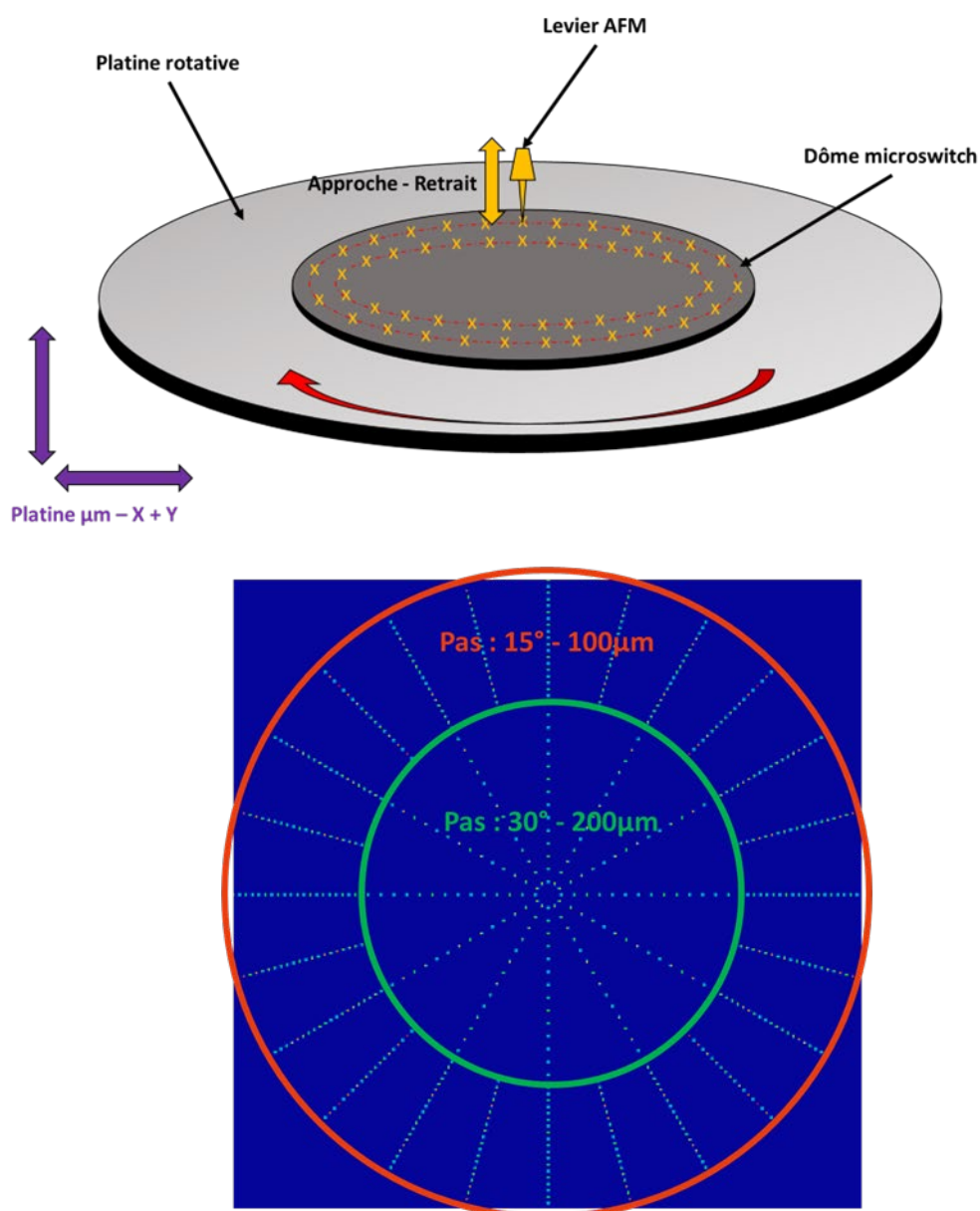


Figure 84 : Methode de mesures employée sur les microswitchs.

L'ensemble du spectre micro-ondes (0.8-18 GHz) a été enregistré pour chaque point. Les mesures ont été effectuées des deux côtés de la pièce afin de comparer l'intérieur ainsi que l'extérieur du dôme.

Les données de mesures ont été traitées en effectuant la méthode de tracking fréquentielle. Une fois les données extraites, il est possible de reconstituer des images pour chaque fréquence de la variation du signal d'amplitude micro-ondes à l'aide du logiciel Gwyddion. La Figure 85 présente les images obtenues à 3 fréquences différentes, correspondant à 3 profondeurs de mesures différentes.

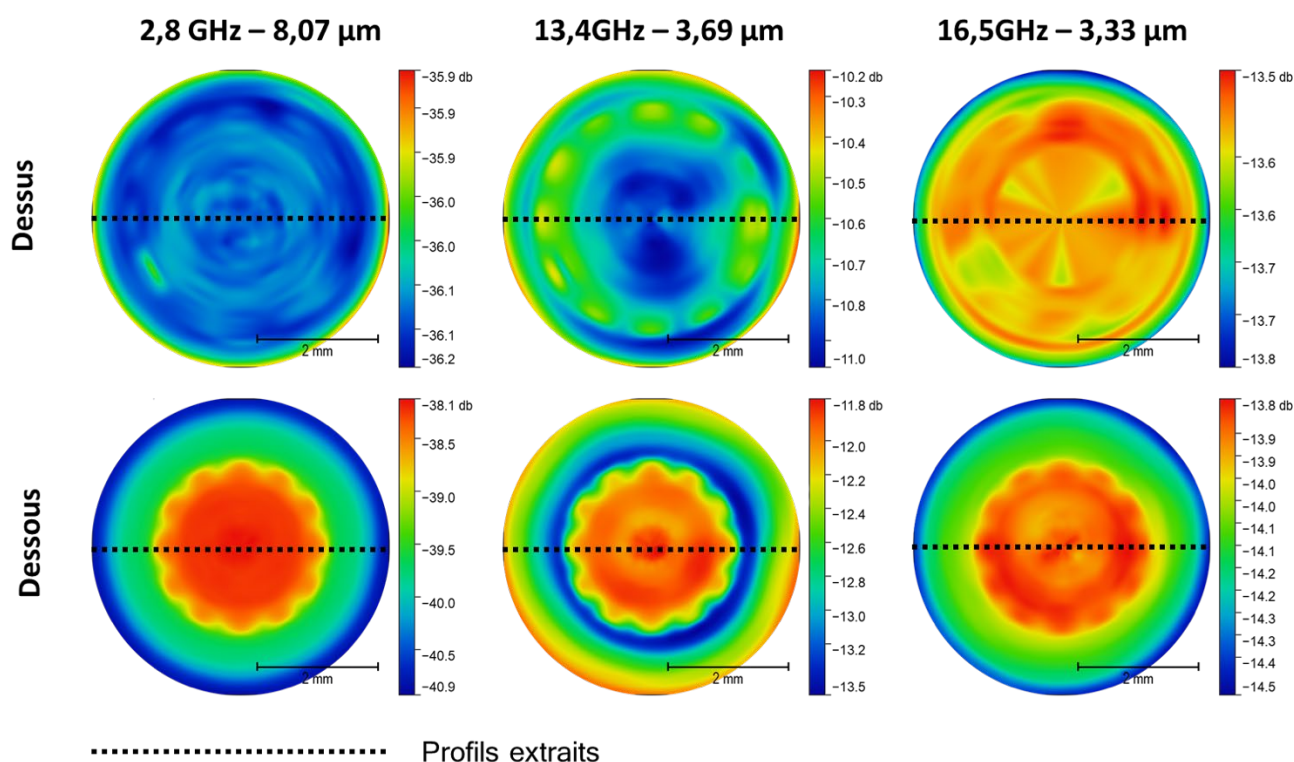


Figure 85 : Mesures de variation d'amplitude micro-ondes sur les dômes de microswitchs. Des profils ont été extraits de ces images et sont présentés à la Figure 86.

Nous remarquons que la variation du signal d'amplitude micro-ondes est différente entre le dessous et le dessus du dôme montrant des contraintes résiduelles différentes entre les deux côtés de la pièce.

Outre cette différence, nous observons également des dissymétries de répartition des contraintes au sein d'une même image malgré la symétrie cylindrique de la pièce. Il n'y a donc pas de symétrie radiale. Ce point est crucial puisqu'il pourrait être associé à l'interaction de l'outil avec la bande d'acier 301 lors de la phase d'estampage et donc d'un estampage imparfait.

La Figure 86 présente les profils extraits des images précédentes.

4. Analyse Micro-Ondes appliquées aux matériaux

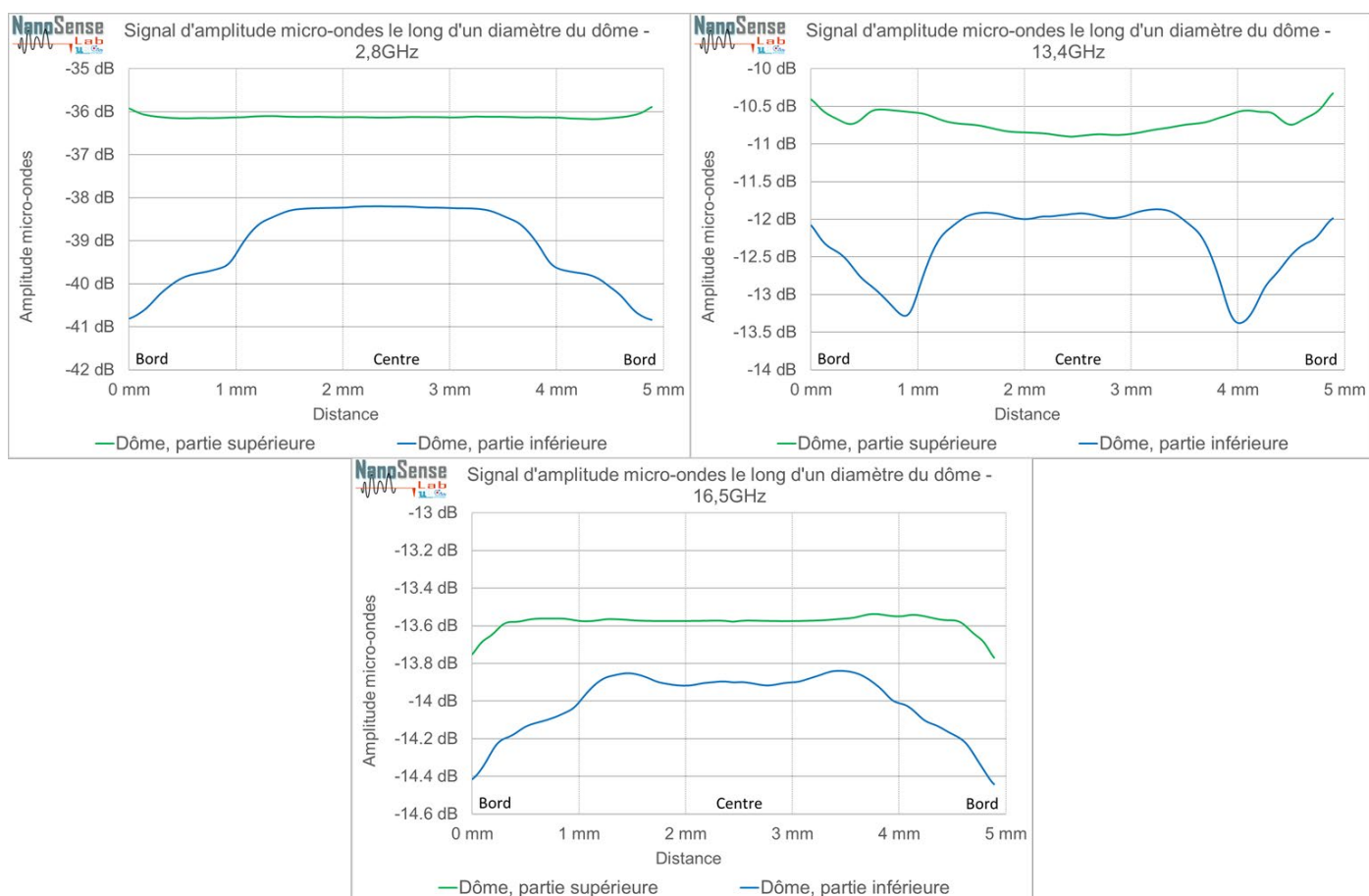


Figure 86 : Profils extraits des mesures de variation d'amplitude micro-ondes sur les dômes de microswitchs.

Sur ces profils, nous constatons que la partie supérieure a des valeurs d'amplitude micro-ondes plus élevées que la partie inférieure, montrant que la partie supérieure est plus en traction que la partie inférieure. Ceci semble en accord avec les notions de base de la mécanique sur une pièce courbée, la partie ayant le rayon de courbure le plus grand est en traction alors que celle ayant le rayon de courbure le plus petit est en compression.

4.3. Matériaux métalliques : Mesures de contraintes et différenciation chimique

Dans les procédés de traitement par voie sèche de surface métallique, la technologie laser est aujourd'hui utilisée dans de nombreux domaines pour ses qualités de précision et d'automatisation [69][70][71]. En fonction du type de laser utilisé (énergie) et temps d'interaction avec la matière, le traitement peut provoquer des effets photochimiques, mécaniques ou thermiques au sein du matériau qui laissent alors envisager diverses applications [72]. De cette interaction laser/matière résulte diverses transformations physico-chimiques et mécaniques qui généralement apparaissent en surface des matériaux de façon plus ou moins amplifiée [73]. Ces phénomènes, toujours très localisés à proximité de la surface de quelques nanomètres à quelques micromètres, de par des temps d'interaction extrêmement courts (nano/femtosecondes), sont souvent mal connus et difficiles à analyser [74].

C'est dans ce contexte que se situe l'étude suivante. Il s'agit d'un traitement de surface par texturation laser nanoseconde. Cette texturation consiste à envoyer des séries d'impulsions d'un laser à fibre dopée à l'Ytterbium (Quantel Ylia M20) opérant à une longueur d'onde de 1064 nm sur une surface à traiter de Titane T40.

Un phénomène d'ablation de la matière se produit et des cavités ont été créées par expulsion de matière sous l'effet joule du laser (phénomène thermique). Différents paramètres servent à contrôler le processus : la durée des pulses du laser, le nombre de pulses et la puissance des pulses.

Ce type de traitement, analogue au grenailage, modifie l'état de surface (rugosité, motifs...) et induit des contraintes résiduelles. La matière est également chimiquement modifiée, la zone d'impact est la plupart du temps oxydée.

La Figure 87 montre la morphologie d'impacts laser réalisés sur un titane de grade 2 (T40) préalablement polie. Nous pouvons voir la cavité formée, entourée en jaune et autour la zone de matière éjectée et oxydée reconnaissable au changement de couleur (entourée en rouge).

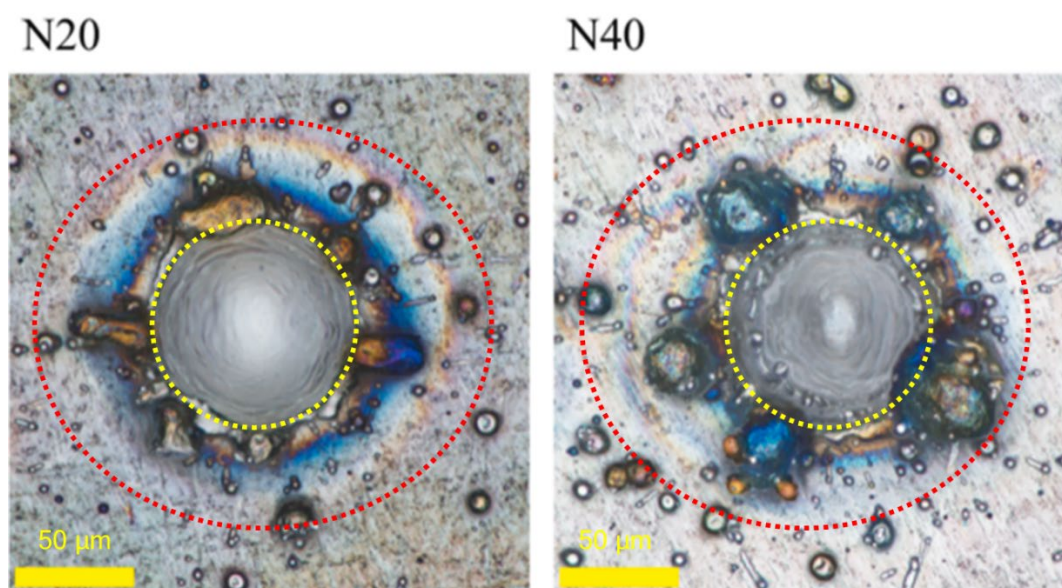


Figure 87 : Images optiques d'un impact laser sur une surface en Titane grade 2 – T40 [11]

Ce traitement a pour objectif, par la structuration de surface, d'améliorer l'adhérence de revêtement réalisé par projection thermique. Cette amélioration passe par une meilleure connaissance des contraintes résiduelles induites à la surface de l'échantillon par la texturation laser.

Il est donc important de pouvoir mesurer la modification de l'état de surface traitée pour garantir et comprendre le traitement effectué aussi bien d'un point de vue mécanique (contraintes résiduelles) que chimique (création d'oxyde).

Actuellement, il est possible de mesurer l'état mécanique globale d'une surface texturée par diffraction des rayons X (DRX). Le spot étant d'environ 1mm de diamètre avec une profondeur d'investigation de 4µm, la DRX ne permet pas cependant d'obtenir le profil de contraintes complet et détaillé des impacts. De par son diamètre d'environ 75 µm et sa profondeur allant de quelques micromètres à plus d'une centaine de micromètres, l'impact laser est ainsi trop petit et trop profond pour le spot DRX. Pour la détermination chimique de la surface et de la présence d'oxyde, il est possible d'utiliser la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ou l'analyse par microsonde nucléaire (NRA) mais là encore il est impossible de sonder l'intérieur de la cavité du fait de son diamètre et de sa profondeur.

L'utilisation du SMM est alors pertinente par sa capacité à mesurer des contraintes résiduelles sur des épaisseurs de quelques micromètres et à opérer des distinctions chimiques. La hauteur des cavités n'est plus un obstacle grâce aux leviers AFM Rocky

mountain et leurs pointes effilées de 100 μm de haut : il est possible de sonder l'intérieure de la cavité.

Nous montrerons donc que la microscopie micro-onde permet de **mesurer l'état mécanique** de la surface à différentes profondeurs avec une haute résolution ainsi que, **simultanément**, la présence de différents **composés chimiques** présents en surface de la matière traitée par la texturation laser.

Dans cette étude, menée conjointement avec le laboratoire LERMPS [75] (ICB, UTBM Sevenans [76]) dans le cadre de la thèse de Laura Convert, nous avons utilisé un échantillon massif de T40 préalablement polie, sur lequel a été appliqué des traitements laser avec deux paramètres différents (réalisé par le laboratoire LERMPS).

La puissance du laser est la même dans les deux cas, seul le nombre d'impulsions a été modifié. Sur la première zone, la puissance du laser est de 14 J.cm^{-2} avec 20 impulsions ou coups et sur la deuxième, la puissance est de 14 J.cm^{-2} avec 40 impulsions ou coups. Pour ne pas être perturbé par l'influence des impacts voisins, les deux zones étudiées ne comportent qu'un seul impact laser.

Le microscope micro-onde a été utilisé en mode point par point avec un VNA Copper Mountain (0.3-18GHz). Le levier utilisé est un levier RMN-12PT400B (0.3N/m). Une matrice de 21 x 21 points sur une aire de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ a été réalisée sur chaque zone.

La Figure 88 montre les résultats de la variation d'amplitude du signal micro-ondes obtenus sur les deux zones étudiées. Les résultats ont été obtenus pour des fréquences allant de 6.3 GHz à 17.1 GHz correspondant dans le T40 à des profondeurs d'investigation allant de 2.88 μm à 4.71 μm (effet de Peau). Dans un souci de comparaisons, les fréquences inférieures à 6.3 GHz et donc des profondeurs inférieures à 4.7 μm ne sont pas montrées car les variations d'amplitude micro-ondes pour l'échantillon 20 coups sont nulles. Ce n'est pas le cas pour l'impact 40 coups où des variations sont observées pour des fréquences allant jusqu'à 1.8 GHz (soit une profondeur d'investigation de 8.6 μm). Cette première observation montre déjà une différence sur la profondeur affectée par les deux traitements, profondeur plus importante pour l'impact 40 coups que pour l'impact 20 coups comme on pouvait s'y attendre.

4. Analyse Micro-Ondes appliquées aux matériaux

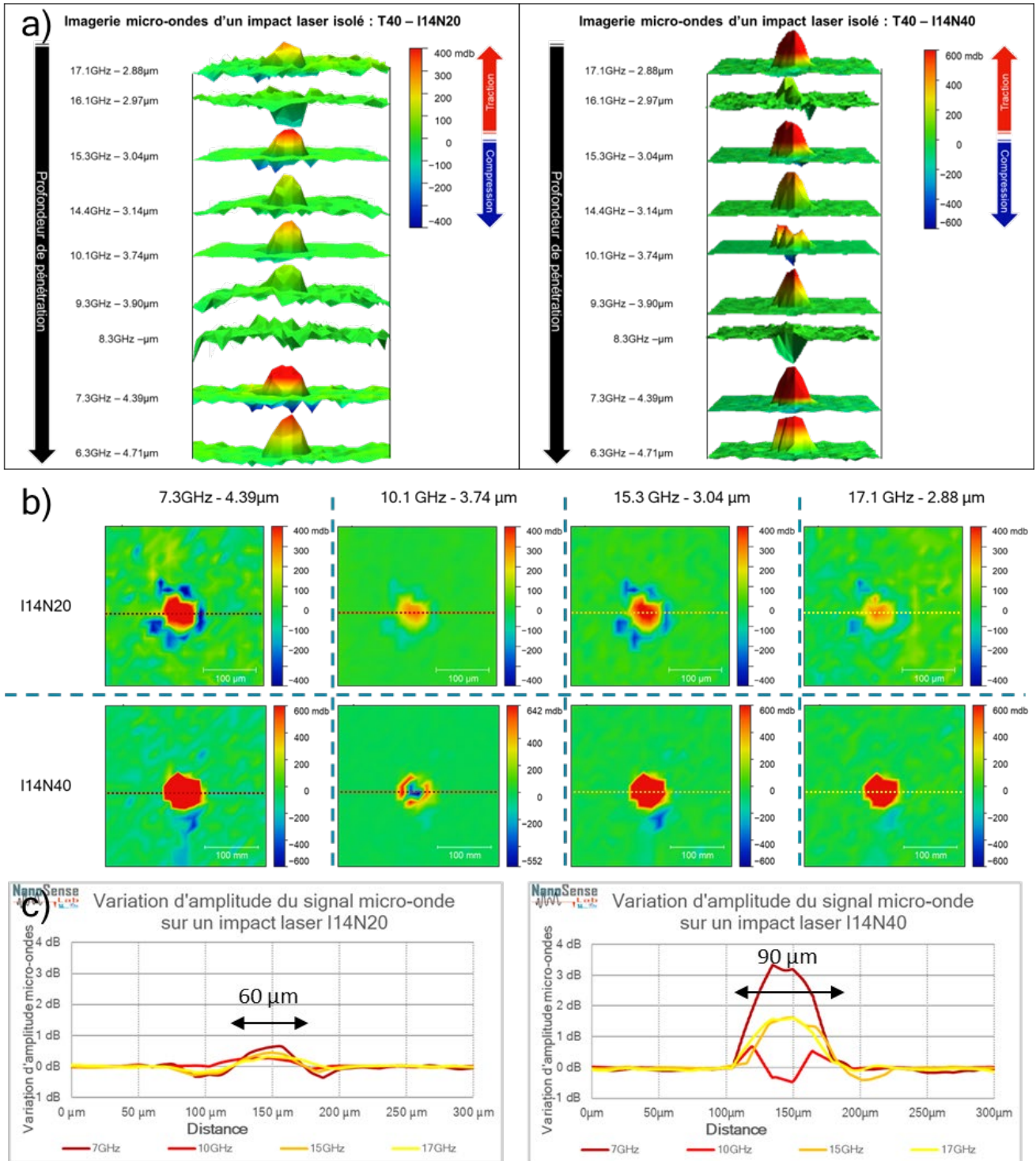


Figure 88 : Mesures de variation d'amplitude micro-ondes sur deux impacts laser : I14N20 et I14N40.

a : Représentation 3D de la variation d'amplitude micro-ondes à différentes fréquences sélectionnées pour les deux zones étudiées.

b : Image de la variation d'amplitude micro-ondes à différentes fréquences sélectionnées pour les deux zones étudiées.

c : Profils de la variation d'amplitude du signal micro-ondes correspondant au différentes images b).

L'étude morphologique [11] montre que le diamètre des impacts est de 75 μm pour les deux types d'impact avec une profondeur de 30 μm pour le 20 coups et 60 μm pour le 40 coups. En dehors de la profondeur de la cavité, peu de différences apparaissent entre les deux types d'impact, il n'en est pas de même sur l'étude SMM.

Pour les deux zones étudiées, nous remarquons que le centre de l'impact, la cavité, a une variation d'amplitude micro-onde positive correspondant plutôt à un comportement en traction vis-à-vis du substrat alors que la zone fondue autour de l'impact semble être moins en traction voir en compression (Figure 88). De la même façon que la profondeur affectée par l'impact 20 coups est moins importante que celui d 40 coups, la variation d'amplitude micro-onde est plus faible pour le 20 coups que pour 40 coups. Cela traduit et correspond, comme on pouvait s'y attendre, à une variation de contraintes résiduelles plus faibles pour le 20 coups que le 40 coups.

L'imagerie 3D SMM des impacts permet également de voir l'étendue spatiale de l'effet des impacts sur les profils de contraintes. Ainsi le diamètre des zones impactées (rouges sur les images de la Figure 88-b et flèches sur les graphiques de la Figure 88-c), montre une plus large zone touchée par l'impact 40 coups. Cette zone est d'environ 60 μm pour le 20 coups et 90 μm pour le 40 coups. Il est à noter que ces diamètres différents du diamètre de la cavité qui est d'environ 75 μm dans les deux cas. Cela montre bien une décorrélation entre la topographie et le signal d'amplitude micro-ondes.

Comme nous l'avons déjà stipulé, le signal de phase micro-ondes est enregistré simultanément au signal d'amplitude. Or nous avons vu dans l'étude de diffusion d'éléments chimiques légers que ce signal est particulièrement sensible à la constitution chimique. C'est pourquoi nous avons extrait les données du signal de phase et présenté les résultats obtenus dans la Figure 89.

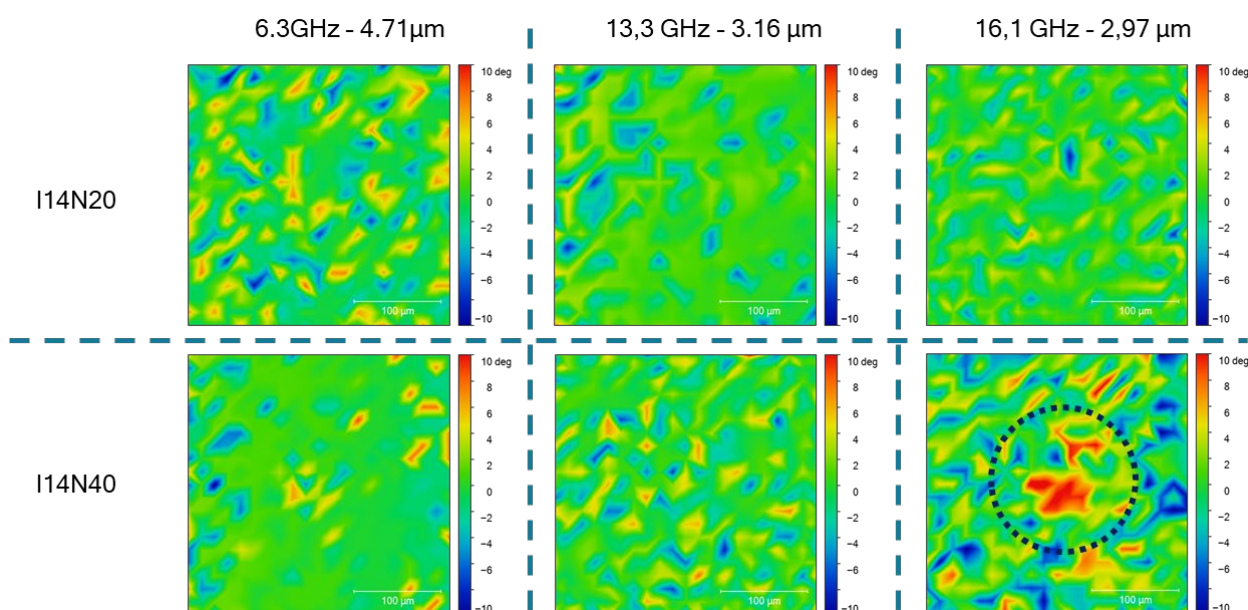


Figure 89 : Mesures de variation de phase micro-ondes sur deux impacts laser : I14N20 et I14N40.

Globalement les résultats montrent sans ambiguïtés que la réponse de phase du signal micro-onde est différente de celle de l'amplitude. Nous avons limité l'étude à quelques fréquences pour alléger la présentation.

Ainsi il apparaît pour l'impact 40 coups et pour la fréquence de 16.1 GHz (soit une profondeur de 2.97 μm) une zone avec un contraste plus élevé correspondant plutôt à l'intérieur de l'impact (entouré en noir) même si en périphérie il y a encore quelques taches. Si des mesures par EDX n'ont pu être effectuées dans la cavité, elles ont été faites sur le pourtour de la cavité [11] et montrent la présence d'oxyde de Titane.

Dans l'hypothèse de ce que nous connaissons sur la mesure par SMM de l'oxydation de Titane [77] et des résultats EDX, la variation de phase micro-ondes pourrait être attribuée à la présence de cet oxyde, avec une "forte" concentration à l'intérieur de la cavité. De plus nous n'observons plus de variations significatives pour les fréquences inférieures montrant que cette couche modifiée chimiquement est en extrême surface et très fine (bien inférieure à 3 μm d'épaisseur). Pour le 20 coups aucune réponse de phase, quelle que soit la fréquence, ne donne un contraste comparable à celui obtenu pour le 40 coups. Cela ne signifie en aucun cas qu'il n'y ait pas d'oxyde. En effet, l'échange thermique étant plus faible avec l'échantillon, sans pouvoir affirmer qu'il n'y a pas création d'oxydes, cette couche doit nécessairement est plus faible que celle obtenue avec l'impact de 40 coups. Faute d'avoir des fréquences exploitables

au-dessus de 16.1 GHz, il n'est plus possible de les visualiser cette couche avec le microscope micro-onde SMM.

Pour conclure sur cette étude, nous voyons le potentiel du microscope micro-onde tant dans l'exploitation de sa résolution latérale que sa sensibilité dans la mesure des contraintes résiduelles dans une profondeur réduite d'un échantillon. De plus les informations contenues dans le signal de phase micro-ondes semblent être différentes et complémentaires de celles de l'amplitude. Ainsi il paraît possible d'avoir accès simultanément à différentes profondeurs, pour des géométries complexes difficilement accessibles à d'autres techniques, à l'état mécanique du composant mais aussi des informations sur la composition chimique. Actuellement ces deux informations nécessitent l'utilisation d'au moins deux techniques différentes quand c'est possible.

4.4. Matériaux diélectriques : Estimation de la proportion de mélange de deux polymères

Selon le ministère de l'écologie, près de 59 millions de pneus sont vendus chaque année en France, représentant plus de 550 000 tonnes de matière utilisée pour les réaliser [78]. La gestion de ces matières après usage constitue un véritable défi d'un point de vue écologique et économique.

45% des pneus usés sont brûlés afin de produire de la chaleur (cimenterie, électricité), 31% sont recyclés (production autre que des pneumatiques) et seulement 18% sont réutilisés pour recréer des pneumatiques [79].

Le rechapage des pneumatiques est une méthode de recyclage s'inscrivant dans une démarche écologique et économique en réduisant les coûts d'exploitation et l'empreinte carbone des transports routiers [80]. Cette technique doit répondre à un cahier des charges strict afin de garantir la sécurité des usagers.

Un pneu est grossièrement constitué de deux parties : la carcasse et la bande de roulement. La carcasse est un mélange complexe de caoutchoucs, métaux, adjuvants... donnant la forme et la plupart des caractéristiques du pneu. La bande de roulement est la partie se trouvant sur la carcasse du pneu et est en contact avec la route. C'est la partie qui permet l'adhérence entre le véhicule et la route mais aussi l'évacuation des eaux de pluie grâce aux sculptures la parcourant. Cette bande de roulement s'use rapidement contrairement à la carcasse qui est protégée par cette dernière. Le rechapage des pneus permet la réutilisation des carcasses usagées et le renouvellement de la bande de roulement.

Dans un premier temps, le pneu est débarrassé de la bande de roulement usagée (Figure 90 (a)), puis de la gomme neuve est ajoutée (Figure 90(b)). Le tout est ensuite placé dans un moule chauffé afin de fusionner la bande de roulement et la carcasse ensemble, appelé aussi vulcanisation, mais aussi pour réaliser les sculptures (Figure 90(c)).

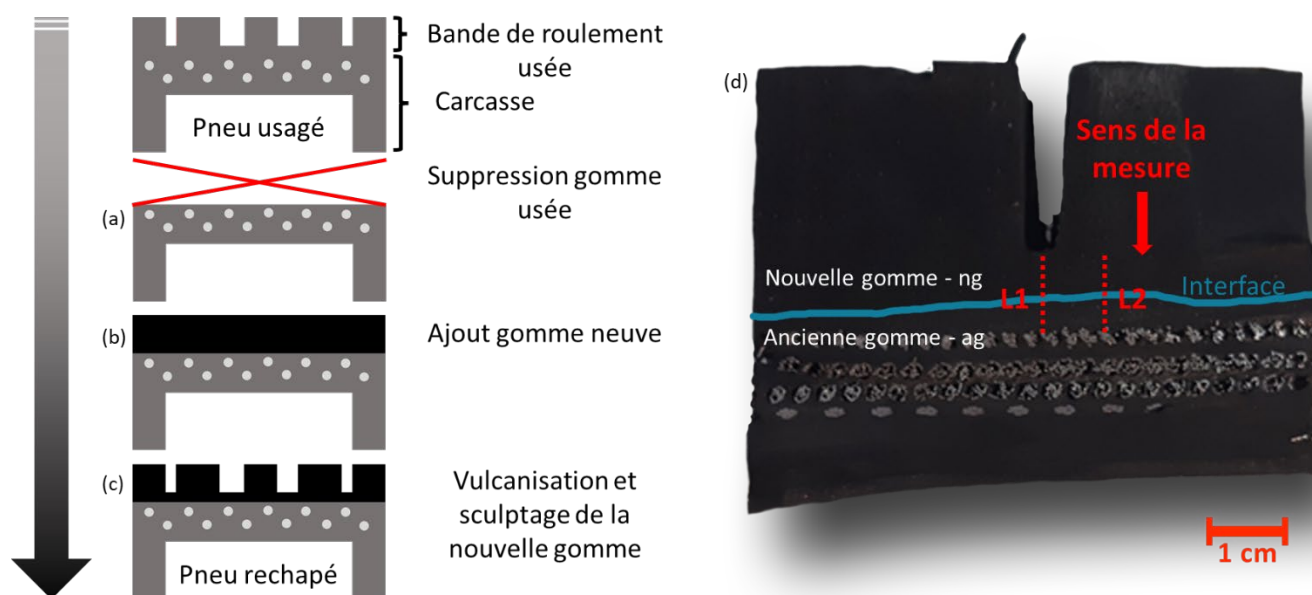


Figure 90 : Principe du rechapage d'un pneu usagé

Chaque pneu ayant un cycle de vie et une usure différente, ce processus n'est pas uniforme. Certains pneus se verront retirer moins de gomme que d'autres et les sculptures pourront alors être taillées dans la gomme usagée pouvant créer des problèmes lors de leur future utilisation. Ce dernier aspect constitue un des points critiques que doivent maîtriser les industriels du secteur. Actuellement, seule une découpe et donc la destruction d'un pneu pris au hasard dans la production permet la vérification du travail effectué. Il n'est donc pas possible de certifier chaque pneu.

Dans ce contexte, une entreprise de rechapage de pneumatique nous a contacté avec comme problématique le contrôle qualité de ses produits finis et plus précisément l'épaisseur de nouvelle gomme déposé entre le bas des sculptures et l'ancienne gomme (Figure 90(d)).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (chapitre 0, p.24), un matériau et à fortiori un matériau diélectrique en bout de ligne de notre pointe AFM est associé à une d'impédance caractéristique du matériau. Il est fort probable que la nouvelle gomme se distingue de l'ancienne gomme en termes d'impédances de par des propriétés physico-chimiques initiales différentes de l'ancienne (mécanique, thermique, densité ...).

L'objectif de l'étude de faisabilité était de savoir si le SMM pouvait distinguer l'interface entre nouvelle gomme (ng) et ancienne gomme (ag).

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer la sensibilité de la microscopie micro-onde à la présence de l'interface ng-ag, le protocole de mesure mené a été le suivant : à partir de l'échantillon fourni, compte tenu de la place disponible sous la tête du microscope, nous avons dû couper l'échantillon et faire l'étude d'une tranche plus réduite (Figure 91).

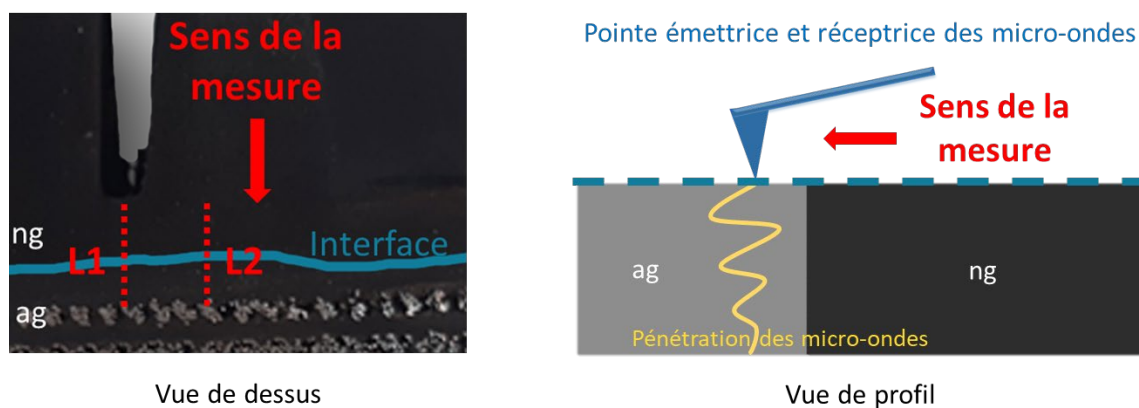


Figure 91 : Principe de mesure point par point. Pas 250 μm , longueur 8 mm entre L1 et L2

Les mesures ont été réalisées à l'aide du SMM avec des levier Bruker RMN-12PT400B ($k = 0.3 \text{ N.m}^{-1}$) et avec un pas de mesure de 0.25 mm. L'ensemble du spectre (0.8 – 13GHz, VNA AGILENT) a été enregistré. Afin de simplifier le nombre de représentations, seuls les résultats obtenus à la fréquence de 3.44 GHz sont présentés. Ces résultats sont obtenus en traçant les variations d'amplitude du signal micro-onde à fréquence fixe. La fréquence fixe est choisie à partir du spectre initial (S_0), donc sans échantillon, et on regarde alors l'écart d'amplitude du signal induit par la présence de l'échantillon.

Nous avons représenté Figure 92, pour la fréquence de 3.44 GHz, la variation d'amplitude du signal à fréquence constante le long de l'axe L1 selon le descriptif des figures 4 et 5. Pour information les courbes obtenues ne sont pas liées à un effet de topographie de l'échantillon dans la mesure où tous les points de mesure sont pris à la même référence de distance par rapport à la surface (ici au contact). Donc toute variation du signal est significative d'un changement d'état de la matière induit par les contraintes (de types thermiques, élastiques ...) et/ou les densités de matière par exemple.

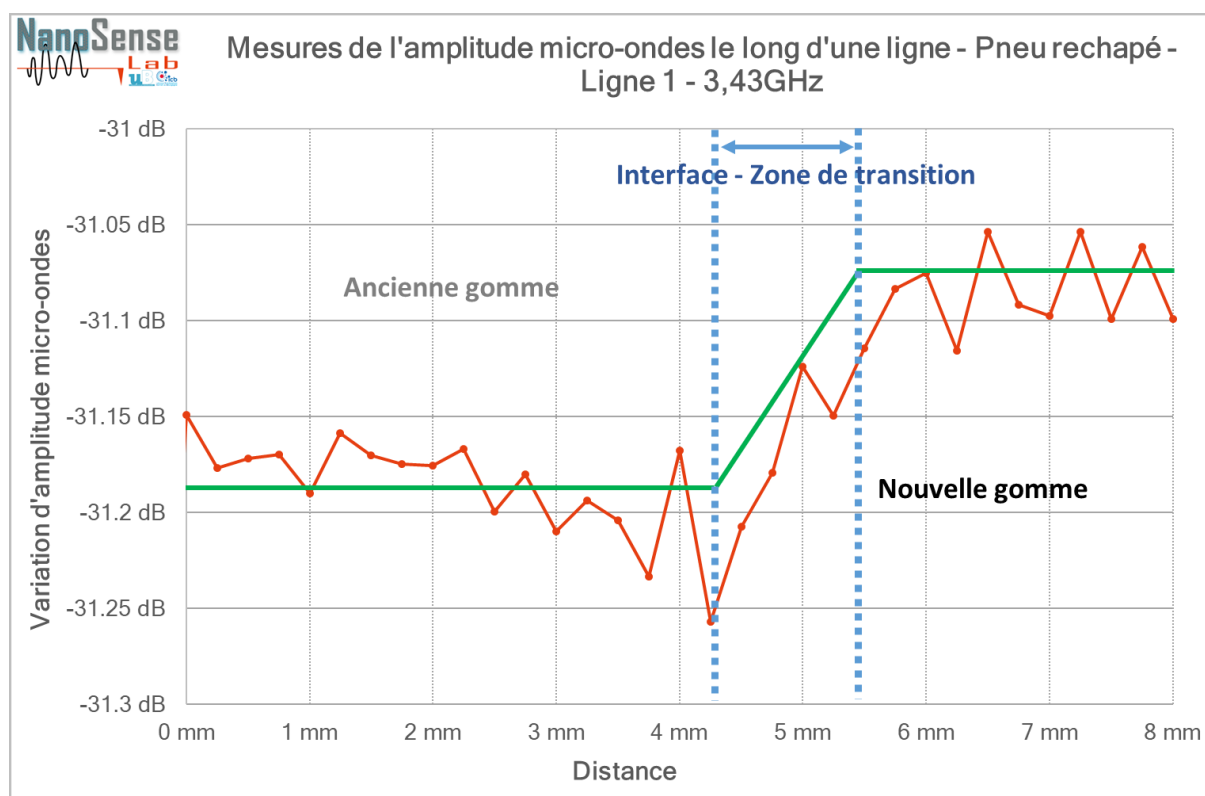


Figure 92 : Mesures de l'amplitude micro-ondes le long de la ligne 1 sur l'échantillon de pneu rechapé à 3,43GHz

On constate tout d'abord que deux niveaux d'amplitude distincts apparaissent, permettant de dissocier ng de ag et donc d'identifier l'interface. Cette différence est plus nette en prenant la valeur moyenne (ligne verte). Une différence de 0,15 dB apparaît alors entre ces deux gommes au niveau du signal micro-onde mesuré en réflexion mais toutefois sans avoir d'éléments de comparaison sur les épaisseurs pénétrées par les micro-ondes. De plus on observe une interface qui est en réalité une zone de transition qui s'étend sur une longueur de 0,8 mm.

Les mêmes résultats ont été obtenus le long de la ligne de mesure L2, montrant la reproductibilité de la technique de mesure.

En conclusion sur cette première étude, la technique de microscopie micro-onde permet de distinguer l'interface entre les deux gommes.

Afin d'aller plus loin, nous avons cherché à voir si l'on pouvait alors trouver cette interface en profondeur.

Dans cette seconde partie, l'objectif est d'établir la capacité de la microscopie micro-onde à être utilisée comme technique de contrôle non destructif pour déterminer l'interface

nouvelle gomme-ancienne gomme. En d'autres termes, il faut regarder la capacité de cette technique à évaluer une épaisseur de nouvelle gomme par rapport à l'ancienne gomme. Pour cela, nous avons prélevé sur l'échantillon fourni, une partie présentant un gradient d'épaisseur de nouvelle gomme par rapport à l'ancienne gomme. L'échantillon étudié est présenté sur la Figure 93 ainsi qu'un schéma explicatif de la mesure.

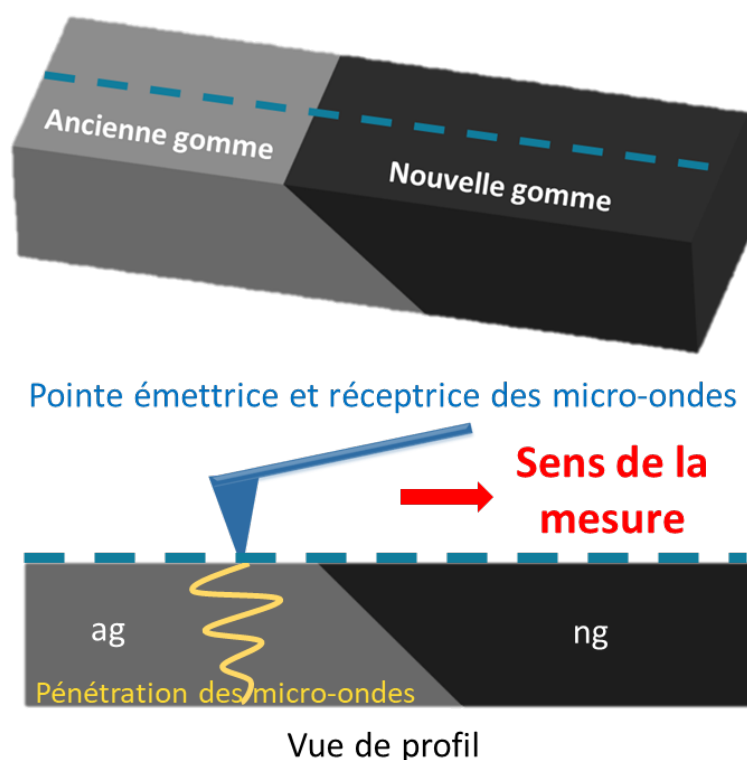


Figure 93 : Représentation schématique de la méthode de mesure sur l'échantillon de pneu rechapé.

La mesure s'est faite dans les mêmes conditions que précédemment sur une longueur de 54 mm avec un pas de mesure de 1 mm. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous présentons uniquement les résultats obtenus à la fréquence de 3.44 GHz. Un résultat significatif de la mesure est présenté sur la Figure 94.

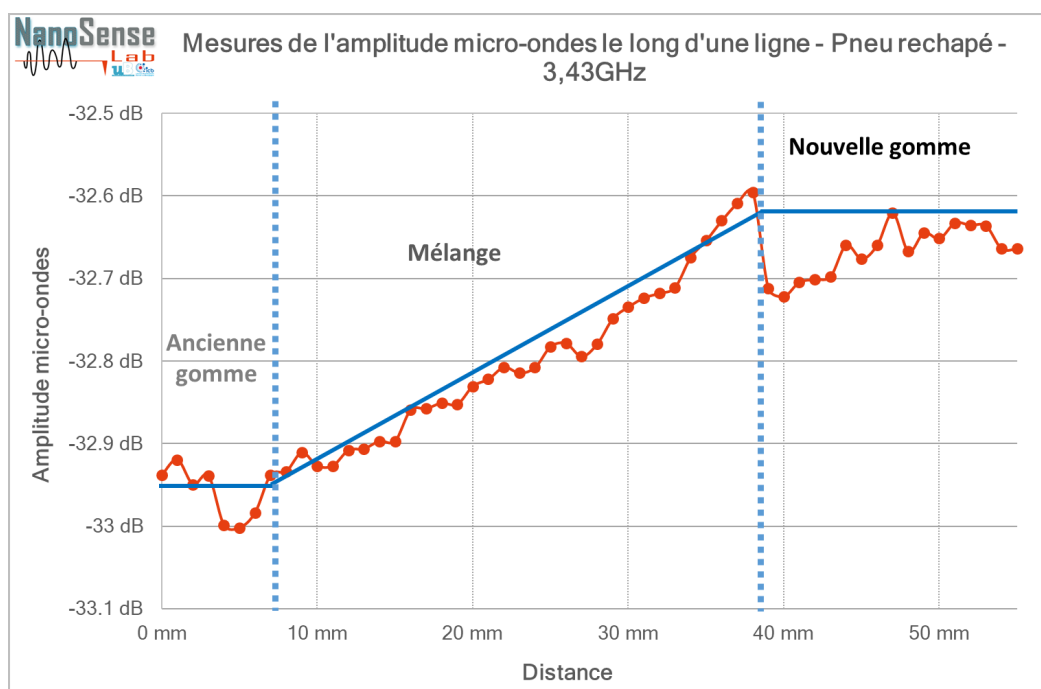


Figure 94 : Mesures de l'amplitude micro-ondes le long de la ligne 2 sur l'échantillon de pneu rechapé à 3,43GHz

Un premier constat est que nous obtenons comme précédemment deux niveaux distincts entre nouvelle gomme et ancienne gomme, avec cette fois une même épaisseur pour les deux gommes de 9.25 mm. Nous avons également constaté que dans la zone "mélange", où se trouve un gradient d'épaisseur relativement linéaire de nouvelle gomme par rapport à l'ancienne gomme, le signal micro-onde varie également linéairement. Nous pouvons donc établir une relation entre perte du signal micro-onde en dB et épaisseur de nouvelle gomme.

En effet, nous trouvons une différence de signal micro-onde de 0.239 dB entre le signal "pur" ancienne gomme et le signal "pur" nouvelle gomme. Nous pouvons ainsi en déduire que le long de l'axe, dans la zone de mélange, nous observons une perte du signal entre nouvelle gomme et ancienne gomme de 0.0076 dB/ μm . Mais plus encore, nous pouvons déterminer les pertes par épaisseur de ng traversée : on trouve 0.0258 dB/ μm .

Dans cette configuration, une différence de réponse de l'ordre de 0.239dB est trouvée entre le signal "pur" ancienne gomme et le signal "pur" nouvelle gomme. Cette différence est toutefois 1.6 fois plus importante que celle de la mesure précédente. Ceci peut s'expliquer par des conditions expérimentales différentes : rugosité de surface différente, épaisseur différente des gommes, taux d'humidité relative et température non stable dans le temps.

4.5. Conclusion

A travers ces différents exemples d'applications, nous avons pu voir l'intérêt de la mesure locale micro-ondes et son apport en termes d'analyses tant comme technique de contrôle non destructif que capteur/détecteur d'éléments chimiques légers. De par sa haute sensibilité et sa haute résolution latérale, cette technique devient complémentaire à des techniques d'analyses plus conventionnelles (DRX, EDX, ...) limitées soit en résolution soit en sensibilité soit en profondeur d'investigation. Il est ainsi possible de mesurer des variations d'états mécaniques (signal d'amplitude) et des variations chimiques (signal de phase) localement.

Actuellement, les résultats donnés par cette technique sont relatifs, nous ne sommes pas en mesure de donner des valeurs quantitatives que ce soit pour la mesure de l'état mécanique ou bien pour la différenciation chimique. Cet aspect constitue les prochains défis du développement de cette technique de contrôle non destructif et de détecteur. D'ores et déjà, à travers le projet ANR OmicronN, certains de ces points sont en train d'être approfondis tant sur l'étude de la nature de l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière que sur l'étalonnage de la technique pour lui permettre des mesures quantitatives.

Conclusion générale

Les objectifs principaux de cette thèse étaient de développer l'imagerie acoustique basée sur la microscopie à force atomique ainsi que la microscopie micro-ondes locale. Pour l'essentiel, ces travaux ont porté sur le développement de nouvelles platines ergonomiques et faciles d'utilisation ainsi que sur le développement de logiciel/interface de pilotage des techniques ainsi que l'automatisation d'acquisition de certaines expériences.

Ainsi la microscopie acoustique UA-AFM a vu son design amélioré afin de faciliter son utilisation et son adaptabilité à de nombreux microscopes à force atomiques différents. Son utilisation a été facilitée grâce à la mise en place d'une interface et d'un logiciel de pilotage en fréquence des actionneurs piézoélectriques. Par l'acquisition automatique du balayage en fréquence et l'acquisition de la réponse du levier du microscope à force atomique, une nouvelle perspective d'application a été ouverte qui est la spectroscopie ultrasonore.

Elle a été appliquée à la caractérisation d'échantillons organiques comme des bactéries, levures, poudres pharmaceutiques ou encore des polymères. Nous avons vu qu'elle est capable de caractériser des différences de densités dans le volume de la matière permettant de visualiser des édifices biologiques ou bien des défauts. De la détection de traces de contaminants en surface d'éléments a été également réalisée ainsi que de la détection en profondeur de différentes substances grâce au mode spectroscopie de la microscopie acoustique ultrasonore.

Bien que pouvant être élargi, ces différents domaines d'applications montrent que la microscopie acoustique ultrasonore est capable de répondre aux besoins de caractérisations non destructives sur quelques micromètres de profondeur tout en conservant une résolution nanométrique dans de nombreux cas.

Il reste néanmoins à approfondir et développer le modèle théorique afin d'avoir accès à une corrélation entre la fréquence d'excitation et la profondeur d'investigation dans la matière. Pour cela, des échantillons d'étalonnage seront indispensables pour déterminer cette dernière.

Dans un second volet, ce travail de thèse s'est concentré sur la microscopie micro-onde locale. Il a été montré que cette technique possède une grande sensibilité aux changements locaux de propriétés des matériaux. Ceci a été démontré par l'analyse de la diffusion d'un élément chimique léger (hydrogène) dans un métal. La technique micro-onde montre également la possibilité de mesurer des changements d'états mécaniques (plasticités, contraintes résiduelles ...) dans les matériaux (essentiellement métalliques). Dans ce dernier cas, l'utilisation usuelle du SMM en mode imagerie n'est plus utile. En effet, l'évolution spatiale de ces changements mécaniques, étant généralement sur plusieurs dizaines voire centaines de micromètre, nécessite une analyse fine en profondeur mais moindre spatialement. Aussi le système a été automatisé afin de réaliser soit des lignes de mesures sur plusieurs centaines de μm ou des matrices sur plusieurs centaines de μm^2 et de donner le réel potentiel de CND à cette technique. Dans cette configuration tout le spectre de fréquence est acquis, soit plusieurs Giga octets de données et donc autant à traiter. Là encore, un logiciel de traitement de données a été développé et automatisé pour sortir les signaux d'amplitude et de phase micro-ondes mais aussi d'impédance, résistance et réactance (autant de données riches d'information).

Les prochaines études à réaliser consistent à développer une un étalonnage du microscope micro-ondes sur différents matériaux et afin de pouvoir relier par exemple les variations d'amplitude à une valeur "mécanique" en MPa ou les variations de déphasage à un %at. d'oxygène, d'hydrogène. Ceci est en cours de réalisation avec le projet ANR OmicronN.

Un autre point en cours de développement sur cette technique est l'étude d'échantillons biologiques et la détection à haute résolution et rapide de constituants biologiques. Ceci pourra être appliqué par exemple à la détection précoce de cancers.

En conclusion, les techniques de microscopie acoustique ultrasonore et de microscopie micro-ondes offrent un ensemble de méthodes de caractérisation sub-surfacique approfondie, allant des échantillons biologiques, diélectriques et métalliques.

Bibliographie

- [1] F. Dell’Ova *et al.*, “Hot Carrier-Induced Nonlinear Photoluminescence in a Thin Indium Tin Oxide Layer Patterned by Ga Ion Beam Milling,” *ACS Applied Optical Materials*, Oct. 2022, doi: 10.1021/acsaom.2c00046.
- [2] H. Nasrallah *et al.*, “Imaging artificial membranes using high-speed atomic force microscopy,” *Methods in Molecular Biology*, vol. 1886, pp. 45–59, 2019, doi: 10.1007/978-1-4939-8894-5_3.
- [3] A. Dazzi, R. Prazeres, F. Glotin, and J. M. Ortega, “Local infrared microspectroscopy with subwavelength spatial resolution with an atomic force microscope tip used as a photothermal sensor,” 2005.
- [4] I. Custovic, N. Pocholle, E. Bourillot, E. Lesniewska, and O. Piétrement, “Infrared nanospectroscopic mapping of DNA molecules on mica surface,” *Sci Rep*, p. 18972, 2022, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23637-4>.
- [5] G. Shekhawat and V. P. Dravid, “Seeing the Invisible : Scanning Near-Field Ultrasound Holography (SNFUH) for High Resolution Sub-Surface Imaging,” vol. 12, no. Supp 2, pp. 1214–1215, 2006, doi: 10.1017/S1431927606065202.
- [6] P. Vitry *et al.*, “Mode-synthesizing atomic force microscopy for 3D reconstruction of embedded low-density dielectric nanostructures,” *Nano Res*, vol. 8, no. 7, pp. 2199–2205, 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0728-8.
- [7] H. R. J R. Hochschild, *Nondestructive testing*, 21, 115-120, (1963). 1963.
- [8] L. T.M., *Microwaves in non-destructive testing*, *Materials Evaluation*. 1967.
- [9] Lai, Kundhikanjana, Kelly, and Shen, “Modeling and characterization of a cantilever-based near-field scanning microwave impedance microscope,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, p. 063703, 2008.
- [10] V. Castel, C. Brosseau, and J. Ben Youssef, “No Title,” *J Appl Phys*, vol. 106, p. 064312, 2009.
- [11] L. Convert *et al.*, “Laser textured titanium surface characterization,” *Appl Surf Sci*, vol. 586, no. October 2021, p. 152807, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152807.
- [12] A. Passian, O. Ridge, and E. Bourillot, “From surface to intracellular non-invasive nanoscale study of living cells impairments My IOPscience This content has been

- downloaded from IOPscience . Please scroll down to see the full text . View the table of contents for this issue , or go to the jour,” no. July, 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/29/295101.
- [13] L. Tetard *et al.*, “Imaging nanoparticles in cells by nanomechanical holography,” pp. 501–505, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.162.
- [14] P. Vitry, E. Bourillot, Y. Lacroute, and E. Lesniewska, “Advances in quantitative nanoscale subsurface imaging by mode- synthesizing atomic force microscopy Advances in quantitative nanoscale subsurface imaging by mode-synthesizing atomic,” no. March, 2016, doi: 10.1063/1.4892467.
- [15] K. Yamanaka, “Ultrasonic Force Microscopy,” no. October, pp. 0–5, 1996.
- [16] “Yamanaka_Nakano_JJAP_1996.pdf.”
- [17] O. Kolosov and K. Yamanaka, “Nonlinear detection of ultrasonic vibrations in an atomic force microscope,” *Jpn J Appl Phys*, vol. 32, no. 8 A, pp. L1095–L1098, 1993, doi: 10.1143/JJAP.32.L1095.
- [18] R. Articles, “Acoustic microscopy by atomic force microscopy,” vol. 1493, no. 1994, pp. 67–70, 2012, doi: 10.1063/1.111869.
- [19] U. Rabe, “2 Atomic Force Acoustic Microscopy”.
- [20] G. S. Shekhawat and V. P. Dravid, “Applied physics: Nanoscale imaging of buried structures via scanning near-field ultrasound holography,” *Science (1979)*, vol. 310, no. 5745, pp. 89–92, 2005, doi: 10.1126/science.1117694.
- [21] T. G. Thundat and S. A. El A, “(12) United States Patent,” vol. 2, no. 12, 2013.
- [22] L. Tetard, A. Passian, R. H. Farahi, and T. Thundat, “Ultramicroscopy Atomic force microscopy of silica nanoparticles and carbon nanohorns in macrophages and red blood cells,” *Ultramicroscopy*, vol. 110, no. 6, pp. 586–591, 2010, doi: 10.1016/j.ultramic.2010.02.015.
- [23] A. Striegler, B. Koehler, B. Bendjus, M. Roellig, M. Kopycinska-mueller, and N. Meyendorf, “Ultramicroscopy Detection of buried reference structures by use of atomic force acoustic microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 8, pp. 1405–1416, 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.05.009.

- [24] B. Voy and T. Thundat, "Applications of Subsurface Microscopy," no. January 2014, 2012, doi: 10.1007/978-1-62703-002-1.
- [25] O. V Kolosov, M. R. Castell, C. D. Marsh, and G. A. D. Briggs, "Imaging the Elastic Nanostructure of Ge Islands by Ultrasonic Force Microscopy," pp. 3–6, 1998.
- [26] U. Rabe, K. Janser, W. Arnold, U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold, "Vibrations of free and surfacecoupled atomic force microscope cantilevers : Theory and experiment Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers : Theory and experiment," vol. 3281, no. 1996, 2011, doi: 10.1063/1.1147409.
- [27] K. B. Crozier, G. G. Yaralioglu, F. L. Degertekin, J. D. Adams, and S. C. Minne, "Thin Film Characterization by Atomic Force Microscopy at Ultrasonic Frequencies Thin film characterization by atomic force microscopy at ultrasonic frequencies," no. April, pp. 2000–2003, 2000, doi: 10.1063/1.126222.
- [28] M. T. Cuberes, H. E. Assender, G. A. D. Briggs, and O. V Kolosov, "Heterodyne force microscopy of PMMA / rubber nanocomposites : nanomapping of viscoelastic response at ultrasonic frequencies," vol. 33, pp. 2347–2355, 2000.
- [29] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Subsurface-AFM : sensitivity to the heterodyne signal," vol. 365701, doi: 10.1088/0957-4484/24/36/365701.
- [30] S. Cantrell, "Nanoscale subsurface imaging via difference-frequency atomic force acoustic microscopy," pp. 1–11, 2019.
- [31] et al VITRY, P., BOURILLOT, E., TETARD, L., "Mode-synthesizing atomic force microscopy for volume characterization of mixed metal nanoparticles," *J Microsc*, vol. 263, no. 3, pp. 307–311, 2016.
- [32] L. et al Tetard, "Elastic phase response of silica nanoparticles buried in soft matter," *Appl Phys Lett*, vol. 93, p. 133113, 2008.
- [33] H. D. et al. Fiedler, "Simultaneous Nondestructive Analysis of Palladium, Rhodium, Platinum, and Gold Nanoparticles Using Energy Dispersive X-ray Fluorescence.," *Anal Chem*, vol. 85, pp. 10142–10148, 2013.
- [34] O. De Giacomo, A., Gaudiuso, R., Koral, C., Dell'Aglio, M. & De Pascale, "Nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic samples.," *Anal Chem*, vol. 85, pp. 10180–10187, 2013.

- [35] B. Lühl, L., Mantouvalou, I., Schaumann, I., Vogt, C. & Kanngießner, “Three-dimensional chemical mapping with a confocal XRF setup.,” *Anal Chem*, vol. 85, pp. 3682–3689, 2013.
- [36] V. et al. Optasanu, “High-resolution characterization of the diffusion of light chemical elements in metallic components by Scanning Atomic Force Microscopy.,” *Nanoscale*, 2014.
- [37] M. Raceanu, L., Optasanu, V., Montesin, T., Montay, G. & François, “Shot-Peening of Pre-Oxidized Plates of Zirconium: Influence of Residual Stress on Oxidation.,” *Oxidation of metals*, vol. 79, pp. 135–145, 2013.
- [38] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. 2014.
- [39] V. Chernyaeva, T., Stukalov, A. & Gritsina, *Oxygen in zirconium*. 1999.
- [40] G. E. Totten, *Handbook of residual stress and deformation of steel*. 2002.
- [41] D. G. Callister, W. D. & Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. 2007.
- [42] J. Roland, T., Reira, D., Lu, K. & Lu, “Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment.,” *Scr Mater*, vol. 54, pp. 1949–1954, 2006.
- [43] L. Wagner, “Mechanical surface treatments on titanium, aluminum and magnesium alloys.,” *Materials Science and Engineering*, vol. 263, pp. 210–216, 1999.
- [44] D. J. Smith, “Deep hole drilling.,” *Practical Residual Stress Measurement Methods*, pp. 65–87, 2013.
- [45] H. P. & A. Klug, *X-ray diffraction procedures*. 1954.
- [46] A. Dazzi, R. Prazeres, F. Glotin, and J. M. Ortega, “Local infrared microspectroscopy with subwavelength spatial resolution with an atomic force microscope tip used as a photothermal sensor,” *Opt Lett*, vol. 30, no. 18, p. 2388, 2005, doi: 10.1364/OL.30.002388.
- [47] P. A. Ud, O. Rsay, and F. Rance, “LIGHT SOLUTIONS, LLC, P. O. BOX AFM – IR: Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization,” no. October, pp. 1365–1384, 2012, doi: 10.1366/12-06804.

- [48] C. Prater, K. Kjoller, and R. Shetty, "Nanoscale infrared spectroscopy," *Materials Today*, vol. 13, no. 11, pp. 56–60, 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70205-4.
- [49] A. Dazzi, R. Prazeres, F. Glotin, and J. M. Ortega, "Subwavelength infrared spectromicroscopy using an AFM as a local absorption sensor," *Infrared Phys Technol*, vol. 49, no. 1, pp. 113–121, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2006.01.009>.
- [50] A. Dazzi, R. Prazeres, F. Glotin, and J. M. Ortega, "Analysis of nano-chemical mapping performed by an AFM-based ('AFMIR') acousto-optic technique," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 12, pp. 1194–1200, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.01.018>.
- [51] A. Dazzi, "HIGH FREQUENCY DEFLECTION OTHER PUBLICATIONS MEASUREMENT OF RABSORPTION - US 8,001,830 B2"
- [52] J. Mathurin, A. Deniset-Besseau, D. Bazin, E. Dartois, M. Wagner, and A. Dazzi, "Photothermal AFM-IR spectroscopy and imaging: Status, challenges, and trends," *J Appl Phys*, vol. 131, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.1063/5.0063902.
- [53] D. Kurouski, A. Dazzi, R. Zenobi, and A. Centrone, "Infrared and Raman chemical imaging and spectroscopy at the nanoscale," *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 11. Royal Society of Chemistry, pp. 3315–3347, Jun. 07, 2020. doi: 10.1039/c8cs00916c.
- [54] A. Dazzi, C. B. Prater, Q. Hu, D. Bruce, J. F. Rabolt, and C. Marcott, "focal point review AFM-IR: Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization."
- [55] A. Dazzi and C. B. Prater, "AFM-IR: Technology and Applications in Nanoscale Infrared Spectroscopy and Chemical Imaging," *Chem Rev*, vol. 117, no. 7, pp. 5146–5173, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00448.
- [56] "N5231A PNA-L Microwave Network Analyzer, 13.5 GHz." <https://www.keysight.com/us/en/product/N5231A/pnal-microwave-network-analyzer-135-ghz.html>
- [57] "R180 1-Port 18 GHz Analyzer." <https://coppermountaintech.com/vna/r180-1-port-vna/>
- [58] C. M. I. Department of Nanometrology, "Gwyddion." <http://gwyddion.net/>
- [59] M. Epsilon, "Système de mesure confocale à codage chromatique."
- [60] M. M. Bellal, "Relation entre la structure des polymères pariétaux et la floculation des levures *Kluyveromyces lactis* Mohand Mouloud Bellal To cite this version : HAL Id : tel-

- 01747146 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Contact : ddoc-theses-contact@u," 2018.
- [61] C. Larcher, "1-levures.pdf."
- [62] A. A. Ngioni, P. C. Aboni, A. G. Arau, A. F. Arris, and D. O. Rro, "In Vitro Interaction between Ochratoxin A and Different Strains of *Saccharomyces cerevisiae* and *Kloeckera apiculata*," 2007, doi: 10.1021/jf062768u.
- [63] F. Modeling and Digital Imaging team of the Institut Jean-Pierre Bourgin (INRA Versailles, "Free-D."
- [64] Y. Andrey and P. Maurin, "Free-D: an integrated environment for three-dimensional reconstruction from serial sections," *J Neurosci Methods*, pp. 233–244, 2005.
- [65] S. K. Bhatia, "Development of semi-synthetic microbial consortia of *Streptomyces coelicolor* for increased production of biodieses ...".
- [66] A. G. VÖLkl J, *Hydrogen Diffusion in Metals. In: Diffusion in Solids. Edited*, no. by Burton ASNJ: Academic Press. 1975.
- [67] A. Züttel, "Materials for hydrogen storage," *Materials Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24–33, Sep. 2003, doi: 10.1016/S1369-7021(03)00922-2.
- [68] E. BOURILLOT, "ANR Contrôle non destructif de changements micromécaniques locaux par champ proche micro-onde – OmicronN." <https://anr.fr/Projet-ANR-19-CE42-0007>
- [69] J. Dong, M. Pacella, Y. Liu, and L. Zhao, "Surface engineering and the application of laser-based processes to stents - A review of the latest development," *Bioact Mater*, vol. 10, no. August 2021, pp. 159–184, 2022, doi: 10.1016/j.bioactmat.2021.08.023.
- [70] J. Han, F. Zhang, B. Van Meerbeek, J. Vleugels, A. Braem, and S. Castagne, "Laser surface texturing of zirconia-based ceramics for dental applications: A review," *Materials Science and Engineering C*, vol. 123, no. January, p. 112034, 2021, doi: 10.1016/j.msec.2021.112034.
- [71] D. Maldonado-Cortés, L. Peña-Parás, N. R. Martínez, M. P. Leal, and D. I. Quintanilla Correa, "Tribological characterization of different geometries generated with laser surface texturing for tooling applications," *Wear*, vol. 477, no. September 2020, pp. 2–9, 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.203856.
- [72] *Laser Surface Modifi Tbc.*

- [73] Y. E. B. Vidhya, A. Pattamatta, A. Manivannan, and N. J. Vasa, "Influence of fluence, beam overlap and aging on the wettability of pulsed Nd³⁺:YAG nanosecond laser-textured Cu and Al sheets," *Appl Surf Sci*, vol. 548, no. September 2020, p. 149259, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149259.
- [74] D. T. Spyros Stathopoulos, "Laser Annealing Processes in Semiconductor Technology," in *In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, A. L. M. Fuccio Cristiano, Ed., Woodhead Publishing, 2021, pp. 49–78.
- [75] "Laboratoire d'études et de recherches sur les matériaux, les procédés et les surfaces." <http://lermps.utbm.fr/>
- [76] "Université de technologie de Belfort Montbéliard (UTBM)." <https://www.utbm.fr/>
- [77] V. Optasanu *et al.*, "Characterization of Oxygen-Enriched Layers of TA6V, Titanium, and Zirconium by Scanning Microwave Microscopy," *Oxidation of Metals*, vol. 88, no. 3–4, pp. 531–542, 2017, doi: 10.1007/s11085-016-9678-0.
- [78] Ministère de l'écologie français, "Pneumatiques usagés," 2021. <https://www.ecologie.gouv.fr/pneumatiques-usages>
- [79] ADEME, "Pneumatiques - Données 2016," pp. 1–12, 2017.
- [80] Michelin, "Optimisez vos carcasses michelin," no. 1, 2015.

Liste des publications

Garcia-Alles, L. F., Lesniewska, E., Root, K., Aubry, N., Pocholle, N., Mendoza, C. I., Bourillot, E., Barylyuk, K., Pompon, D., Zenobi, R., Reguera, D., & Truan, G. (2017). Spontaneous non-canonical assembly of CcmK hexameric components from β -carboxysome shells of cyanobacteria. *PLoS ONE*, 12(9), 1–30. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0185109>

Ionescu, R. E., Selon, R., Pocholle, N., Zhou, L., Rummyantseva, A., Bourillot, E., & Lesniewska, E. (2018). Microwave spectroscopic detection of human Hsp70 protein on annealed gold nanostructures on ITO glass strips. *Biosensors*, 8(4). <https://doi.org/10.3390/bios8040118>

Nasrallah, H., Vial, A., Pocholle, N., Soulier, J., Costa, L., Godefroy, C., Bourillot, E., Lesniewska, E., & Milhiet, P. E. (2019). Imaging artificial membranes using high-speed atomic force microscopy. *Methods in Molecular Biology*, 1886, 45–59. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8894-5_3

Convert, L., Bourillot, E., François, M., Pocholle, N., Baras, F., Politano, O., & Costil, S. (2022). Laser textured titanium surface characterization. *Applied Surface Science*, 586(October 2021), 152807. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152807>

F. Dell’Ova et al., “Hot Carrier-Induced Nonlinear Photoluminescence in a Thin Indium Tin Oxide Layer Patterned by Ga Ion Beam Milling,” *ACS Applied Optical Materials*, Oct. 2022, doi: 10.1021/acsaom.2c00046.

I. Custovic, N. Pocholle, E. Bourillot, E. Lesniewska, and O. Piétrement, “Infrared nanospectroscopic mapping of DNA molecules on mica surface,” *Sci Rep*, p. 18972, 2022, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23637-4>.

Curriculum Vitae

FORMATION

Université de Bourgogne Franche-Comté, France

2016-2023 – Doctorat de Physique

- " Analyses ultrasonores et micro-ondes appliquées à l'imagerie et à la spectroscopie haute résolution", encadré par Eric LESNIEWSKA et Eric BOURILLOT

2014-2016 – Master de Physique

- Spécialisation en nanotechnologies et Nanobiosciences
- Stage de recherche (2016 – 6 mois) – "Microscopie à force atomique acoustique (UA-AFM) et haute vitesse (High-speed AFM) appliquée à la biologie"
- Stage de recherche (2015 – 3 mois) – " Couplage entre microscopie à force atomique haute vitesse (HS-AFM) et spectroscopie Raman par surfaces exaltées (SERS)"

2010-2014 – Licence de Physique Chimie, mention physique

2008-2010 – Premier cycle d'études médicales

EXPERIENCES PROFESSIONNELLE

2019-2023 – Ingénieur – SATT SAYENS

2016-2018 – Ingénieur d'étude – Université de Bourgogne Franche Comté

2010-2016 – Agent de production polyvalent – Daunat Bourgogne

- Chef d'équipe
- Cariste (CACES-R389 1, 3 et 5 en cours de validité)
- Gestion des stocks et création d'outils informatiques de gestion des stocks
- Réception, contrôle qualité et conditionnement de la matière première

Juillet-Aout 2009 – Agent d'accueil – Maison de retraite Les Villandières – Chalon sur Saône

- Secrétariat

Juin-Septembre 2008 – Conseiller de ventes – Castorama – Chalon sur Saône

- Mise en rayon de marchandises, vente de matériaux de construction professionnels

ENSEIGNEMENT

2017 et 2018 (160h – Travaux pratiques)

Supervision de 8 groupes (120 étudiants), chacun avec 5 sessions de 2 heures de travaux pratiques à l'Institut technologique universitaire (IUT) de Dijon. Le titre du module était "Physique industrielle" et portait sur les premières années de licence en biologie. Le module était destiné à leur rappeler les principes de l'électricité et à présenter les bases de l'automatisation industrielle. La découverte des règles, des lois et des principes n'a été faite que par expérimentation.

2018 (33h – Travaux pratiques)

Encadrement de groupes de biologie de première année à l'université de Dijon. Ces heures devaient mettre en relation les connaissances en biologie des étudiants et les principes fondamentaux de la physique.