



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par **Julien BUCHOUX**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Lasers, Matières, Nanosciences

NANOTUBES DE CARBONE COMME SONDES EN MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE :

Nanomécanique et étude à l'interface air-liquide de fluides complexes

Directeur de recherche : M. J-P. AIMÉ et Mme. S. MARSAUDON

Soutenue le : 28 Janvier 2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. SAUVAJOL, Jean-Louis	Directeur de Recherche CNRS, LCVN Montpellier	Rapporteur
M. VUILLAUME, Dominique	Directeur de Recherche CNRS, IEMN Lille	Rapporteur
M. LOUNIS, Brahim	Professeur, Université Bordeaux 1	Président
M. COURTOIS, Hervé	Professeur, Université Joseph Fourier Grenoble 1	Examineur
M. FLAHAUT, Emmanuel	Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT Toulouse	Examineur
Mme. MARSAUDON, Sophie	Maître de conférences, Université Bordeaux 1	Directeur de Thèse
M. AIMÉ, Jean-Pierre	Directeur de Recherche, CBMN Bordeaux	Directeur de Thèse
M. SALVETAT, Jean-Paul	Chargé de Recherche, CRPP Bordeaux	Invité

Avant-propos

Ce manuscrit résume trois années de recherche effectuées au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne puis au Centre de Biologie des Membranes et Nanoobjets pour les dernières semaines de mon doctorat. Ces deux unités sont mixtes, Centre National de la Recherche Scientifique et Université Bordeaux1. Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à des niveaux divers à l'élaboration de ce travail de thèse.

Je remercie les directeurs des laboratoires qui m'ont accueilli : Eric Freys, directeur du CPMOH et Erick Dufourc, directeur du CBMN.

Je remercie tout les membres du jury de cette thèse d'avoir accorder du temps à la concrétisation de ce travail. Je pense tout d'abord aux rapporteurs, Messieurs Dominique Vuillaume et Jean-Louis Sauvajol qui ont eu la gentillesse de lire attentivement ce manuscrit puis à Mrs Emmanuel Flahaut, Hervé Courtois, Brahim Lounis et Jean-Paul Salvétat.

Je tiens à remercier toute l'équipe Nanophysique sur matériaux mous et nano-systèmes pour leur accueil des plus sympathiques et pour la disponibilité que chacun d'entre eux à su montrer.

Je voudrais remercier Jean-Pierre Aimé qui a codirigé cette thèse avec Sophie Marsaudon. Merci donc à toi, la tête pensante de l'équipe, pour ton enthousiasme, ta culture scientifique et pour m'avoir permis de rencontrer tous ces chercheurs auprès desquels j'ai beaucoup appris. Merci à toi aussi Sophie qui m'a fait découvrir l'AFM, les nanotubes et autres nanobidules. Au-delà de la directrice de thèse que tu étais, tu as su être attentive et tu as toujours eu confiance en moi, même dans les moments délicats. Nous avons appris à nous connaître dans un autre contexte que celui de la recherche, je pense notamment à notre excursion à Mountain View. Je suis ravi que nous ayons à nouveau à travailler ensemble.

Merci à Rodolphe pour tes conseils et de l'aide précieuse que tu as apporté, les discussions que nous avons eus m'ont toujours été d'une grande aide. Merci à Gérard tous tes conseils.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont fait parti de l'équipe et que j'ai eu la chance de côtoyer : Cédric, Charlotte, la pionnière des nanotubes qui m'a « passé le flambeau », Sébastien, Mahamadou, Jean-Michel et Nabila.

J'ai également une pensée pour tous les membres du CPMOH, notamment le fameux 4ième.

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces trois ans en commençant par les locaux : Bernard Desbat qui m'a transmis une très petite partie de ses connaissances des cuves de Langmuir, Jean-Paul Salvétat qui m'a fait et va continuer à me faire partager ses qualités d'expérimentateur.

Merci à Ludovic Bellon à qui j'ai eu l'honneur de fournir ses premiers échantillons. Je remercie Christophe Demaille du LEM et les membres de l'équipe, Dali, Arnaud Chauvin, Kay et Agnès Anne. Je tiens à remercier particulièrement Thierry Ondaçuhu avec qui j'ai passé de nombreuses heures à pêcher les « nanopoissons ».

Enfin je souhaite remercier nos collaborateurs d'outre atlantique Cattien Nguyen et Bharat Bhushan. J'ai une pensée particulière pour Cattien et surtout ses étudiants que j'ai côtoyé durant un mois et qui m'ont fait passer un séjour vraiment inoubliable : Mike, Sunny, Jovi, Jovita, Jeremy, Hannah, Brian, Kevin, Edward.

Je remercie Elisabeth Sellier du CREMEM qui a réalisé la totalité des images MEB de MWNT présentes dans ce rapport.

Je voudrais remercier mes proches, famille et amis qui m'ont toujours apportés leur soutien. Je vais donc faire une liste non exhaustive de mes amis proches car certains d'entre eux liront ce manuscrit, enfin surtout le résumé et les remerciements. Je pense à Thierry, ou « titine » pour les intimes, Brice alias « briçou », Nicolas, Pierre, Laetitia, Sophie, Elodie, Aurélie, Antony, Rudy, Vincent, Daphnée et je suis désolé pour ceux que je n'ai pas cités.

Merci à toute ma famille, mes parents évidemment, Sébastien et Jérôme, Ma Grand-mère, mes beaux-parents et tous ceux qui sont toujours là pour me soutenir.

Enfin, merci à celle qui est à mes côtés depuis plus de sept ans. Tu as été et tu resteras mon soutien numéro dans toutes les situations. Je te remercie Emilie d'avoir été et d'être toujours aussi forte devant la maladie, je suis très fier d'être ton mari.

Table des matières

1	Introduction	5
2	Les nanotubes de carbone comme sondes en AFM	8
2.1	Les nanotubes de carbone	10
2.1.1	Les nanotubes de carbone monoparois	10
2.1.2	Les nanotubes de carbone multiparois	11
2.2	Fabrication des nanotubes de carbone comme sonde AFM	13
2.2.1	Fabrication des sonde-MWNT	14
2.2.1.1	Synthèse des MWNT par CVD	15
2.2.1.2	Fixation des MWNT sur pointe par “microsoudure”	16
2.2.2	Synthèse des SWNT par HFCVD	19
2.3	Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone	23
3	Modélisations et introduction aux mesures	28
3.1	Principes des mesures expérimentales	28
3.2	Mode contact	29
3.2.1	Les courbes de force	29
3.2.2	Déformation statique d’une poutre	30
3.3	Modèles mécaniques : application au nanotube de carbone	31
3.3.1	Modèle de mécanique des milieux continus	31
3.3.2	Modèle des bâtons élastiquement liés	35
3.3.2.1	Glissement sans frottement	38
3.3.2.2	Glissement avec frottements	38
3.3.2.3	Contact sans glissement	41
3.3.3	Résumé	43
3.4	Mode dynamique	45

3.4.1	Introduction au mode FM	45
3.4.2	Rappel sur les oscillateurs en interaction : comportement linéaire	46
3.4.3	Oscillateur en interaction : principe de moindre action et ap- plication au nanotube	49
3.4.4	Courbe d'approche retrait en mode FM	54
3.4.5	Résumé sur le mode FM	56
3.5	Bruit thermique d'un microlevier	57
3.5.1	Calibration de la raideur d'un microlevier : modèle de la poutre encastrée	57
3.5.2	Bruit thermique sur une poutre couplée à un ressort.	62
3.5.3	Mesures expérimentales de bruit thermique	63
3.5.4	Résumé sur le bruit thermique	66
4	Résultats et interprétations	67
4.1	Les multiparois	67
4.1.1	Mesures en mode dynamique	68
4.1.2	Mesures en mode contact	69
4.1.3	Mesures de bruit thermique	71
4.1.4	Discussion	75
4.2	Les monoparois	80
4.2.1	Méthode expérimentale du pelage	81
4.2.2	Résultats expérimentaux	82
4.2.3	Interprétations des résultats	82
4.3	Conclusion	93
5	Sondes électrochimiques	95
5.1	Motivations	95
5.2	Les sondes électrochimiques	97
5.2.1	La microscopie électrochimique: SECM	97
5.2.1.1	Principe	97
5.2.1.2	Combiné AFM-SECM	98
5.2.2	Fabrication des sondes électrochimiques	99
5.2.2.1	Formation du bras flexible	99
5.2.2.2	Electrocorrosion de la pointe	100
5.2.3	Comportement mécanique	101

5.3	Fixation d'un nanotube de carbone sur une sonde électrochimique . .	102
5.3.1	Mesures mécanique	103
5.3.2	Etude du contact d'un MWNT sur une pointe en or	105
5.4	Conclusion	106
6	AFM à l'interface air-liquide	107
6.1	Motivation de l'étude	107
6.2	Les monocouches à l'interface air-liquide	108
6.2.1	Les phospholipides	108
6.2.1.1	Structure des membranes biologiques	108
6.2.1.2	Monocouche à la surface de l'eau	110
6.2.2	Les isothermes de compressions	110
6.2.3	Mesures de la tension de surface	111
6.2.3.1	Principe	111
6.2.3.2	Applications expérimentales	113
6.3	Dispositif expérimental et résultats	114
6.3.1	Dispositif et méthodologie	114
6.3.1.1	Mouillage d'une nanopointe oscillante	116
6.3.2	Résultats	117
6.3.2.1	Trempages des MWNT	118
6.3.2.2	Trempages des nano-aiguilles de silice	119
6.3.2.3	Trempages des pointes diamant	122
6.4	Discussion et perspectives	124
7	Conclusion générale et perspectives	126
I	Annexes	137
A	La microscopie à force atomique	138
A.1	Principe général	138
A.2	Le système pointe-levier	139
A.3	Les modes de fonctionnement dynamiques	140
A.3.1	Mode modulation d'amplitude (AM-AFM)	140
A.3.1.1	Signaux mesurés	140
A.3.1.2	Temps de réponse de l'oscillateur	141

A.4	Modulation de fréquence	143
A.4.1	Principe	143
A.4.2	Électronique NANOSURF	145
A.4.2.1	Boucle à verrouillage de phase	146
B	Détection interférométrique à quadrature de phase	148
B.1	Choix du laser	148
B.2	Zone de mesure	149
B.3	Séparation du faisceau	150
B.3.1	Double lame de calcite	150
B.3.2	Double trajet	152
B.3.3	Prisme de Wollaston	154
B.4	Zone d'analyse	155

Chapitre 1

Introduction

Depuis le tout début de la microscopie à champs proches, incluant la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie optique à balayage (SNOM), la sonde est reconnue comme étant l'élément clé de la performance de ces techniques de champs proches. C'est ainsi que beaucoup d'efforts ont été faits sur la conception de sondes en forme de pointes à haut rapport d'aspect et de robustesse mécanique forte. Il a été rapidement reconnu que la géométrie de la pointe influence grandement la résolution de l'image. Des techniques de faisceaux d'ions focalisés (FIB) et d'attaques chimiques ont été utilisées pour affiner des pointes commerciales en silice [1,2], mais les résultats ne résolvent pas le problème de la robustesse et la réactivité des pointes.

La découverte des nanotubes de carbone [3] a ouvert une nouvelle voie pour obtenir des pointes fines à haut rapport d'aspect. Les nanotubes de carbone sont des feuilles de graphènes enroulées sur elles-mêmes pour former un cylindre. Ces objets nanométriques sont 100 fois plus résistants que l'acier et 6 fois plus légers. Leurs avantages ne s'arrêtent pas là : ils sont aussi flexibles, conducteurs et possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électroniques. Toutes ces propriétés conduisent à de nombreuses applications notamment dans la conception de nouveaux matériaux ou dans le domaine de la nano-électronique. Parmi ces nombreuses applications, une a immédiatement retenu l'attention, celle de l'utilisation des nanotubes de carbone en tant que nanosondes en AFM. Leur utilisation comme sonde AFM a aussi été motivée par le caractère moins réactifs des nanotubes de carbone en comparaison des pointes commerciales en silice ce qui réduit la contamination de la sonde et en particulier lors de l'étude de milieux biologiques. En effet,

la contamination des pointes par les objets scannés est un problème important en AFM car la pollution des pointes modifie les interactions pointe-échantillon et par conséquent l'image obtenue.

C'est dans ce contexte d'utilisation d'un nanotube de carbone comme nanosonde que s'inscrit le travail réalisé durant cette thèse. Ce travail s'appuie, entre autre, sur les travaux précédemment réalisés par Charlotte Bernard lors de sa thèse (soutenue en 2007) [4] sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que sondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules. En ce qui concerne l'étude des propriétés mécaniques, Charlotte Bernard a montré que l'étude en mode dynamique de modulation de fréquence permet de mettre en évidence la compétition entre l'adhésion du nanotube sur la surface et l'énergie élastique stockée au cours de sa déformation. Outre cette partie consacrée aux propriétés mécaniques d'un nanotube en tant que sonde AFM, un autre aspect de cette thèse concerne l'étude de monocouches phospholipidiques à l'interface air-liquide par ces mêmes sondes. Suite aux thèses de L. Nony [5] et de F. Dubourg [6] les activités du groupe se sont en partie tournées vers l'étude des systèmes biologiques et plus particulièrement l'étude des propriétés mécaniques de couches phospholipidiques à l'échelle du nanomètre à l'aide d'un AFM lors de la thèse de C. Jai [7]. Cette thèse reprend donc certains travaux de C. Jai pour l'appliquer à l'étude d'interfaces air-liquides de fluides complexes. Enfin, le travail réalisé au cours de cette thèse sur la fixation de nanotube sur pointe AFM nous a permis de nous lancer dans un nouveau projet initié par Christophe Demaille du Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM) à l'université Paris Diderot dont le but est de mettre au point des nano-réacteurs électrochimiques pouvant détecter des activités enzymatiques à l'échelle d'une enzyme ou d'une population d'enzymes.

Ce manuscrit se décompose comme suit :

- Une première partie sera consacrée à la présentation et l'étude des nanotubes de carbone comme sonde AFM. Cette partie sera la plus importante de ce manuscrit car cela représente la majeure partie de mon travail de thèse. Elle sera composée de trois chapitres. Dans le premier chapitre nous présenterons les nanotubes de carbone : leur structure, leur synthèse, les méthodes de fixation sur pointe AFM ainsi qu'une introduction aux propriétés mécaniques d'un nanotube en bout de pointe. Le second chapitre sera dédié aux différentes modélisations nécessaires à la compréhension des mesures expérimentales et de leurs résultats. Nous passerons en revue les modes de fonctionnement de l'AFM

que nous avons utilisés au cours de cette thèse et nous introduirons deux modèles décrivant le comportement mécanique d'un nanotube sur une surface. Le troisième et dernier chapitre concernera la présentation des résultats expérimentaux des mesures de propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que sonde AFM. Il sera divisé en deux sous-parties, l'une présentant les résultats concernant les nanotubes multiparois et l'autre présentant ceux concernant les nanotubes monoparois, car nous verrons que suivant le type de nanotube étudié la physique sous-jacente n'est pas la même.

- La seconde partie, est une présentation de ce que peut être une application de la fixation de nanotubes multiparois sur sondes nanométriques. Il s'agit d'un projet interdisciplinaire de fabrication de sondes électrochimiques pour lequel les nanotubes de carbone multiparois jouent le rôle de localisateurs. Nous commencerons par présenter ces sondes électrochimiques et notamment leur fabrication puis nous aborderons le problème de la fixation d'un nanotube sur ce type de pointe.
- La troisième et dernière partie de ce manuscrit, qui ne représente qu'un chapitre, traitera des mesures AFM à l'interface air-liquide et en particulier des mouillages de nanosondes dans une monocouche phospholipidique déposée à l'interface air-eau. Plusieurs types de sondes dont les nanotubes de carbone ont été étudiés afin de déterminer la sonde la plus appropriée pour ce genre de mesure. Enfin, nous montrerons et discuterons des difficultés rencontrées lors des mesures à l'interface air-liquide.
- Un dernier chapitre en guise de conclusion nous permettra de résumer l'ensemble de ce travail de thèse et de discuter des perspectives pour la suite de ces études.

Les lecteurs les plus curieux pourront découvrir ou redécouvrir dans les documents annexes certaines techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse telle que la microscopie à force atomique ou le système de détection interférométrique pour l'AFM.

Chapitre 2

Les nanotubes de carbone comme sondes en AFM

Le carbone est un matériau présent à l'état naturel sous deux formes cristallines qui nous sont familières, au moins pour l'une d'entre elles, le graphite et le diamant (Fig. 2.1). Le plus commun est le graphite qui est un matériau lamellaire noir et friable, il est notamment utilisé depuis des siècles pour l'écriture et est toujours présent dans les mines de nos crayons à papiers. Il est constitué d'un empilement de plans de graphènes qui sont organisés en hexagone, structure dite en nid d'abeilles. Les atomes de carbone sont situés aux sommets des hexagones et chacun d'entre eux est relié à trois autres atomes, c'est une hybridation de type sp^2 . Les liaisons planaires sont fortes et la distance inter-atomique est de 0,142nm. Au contraire, les liaisons entre atomes de plans voisins sont plus faibles car ce ne sont pas des liaisons covalentes mais des liaisons π , la distance entre chaque plans d'hexagones est plus élevée : 0,34nm. Cette structure particulière fait du graphite un matériau anisotrope, quasi bidimensionnel dont les plans glissent facilement les uns par rapport aux autres, le graphite peut ainsi être utilisé comme lubrifiant. Le diamant est au contraire le matériau le plus dur qui soit. C'est un minéral transparent qui n'a été identifié qu'à la fin de XVIIIe siècle comme une forme cristalline du carbone. La dureté du diamant vient de sa structure dans laquelle chaque atome de carbone est relié à quatre autres atomes, il s'agit d'une hybridation de type sp^3 . Les mailles de diamant forment alors des tétraèdres signant un solide dense et isotrope, la distance entre atomes est de 0,136nm seulement.

Les nanotubes de carbone tout comme les fullerènes sont des objets récents puis-

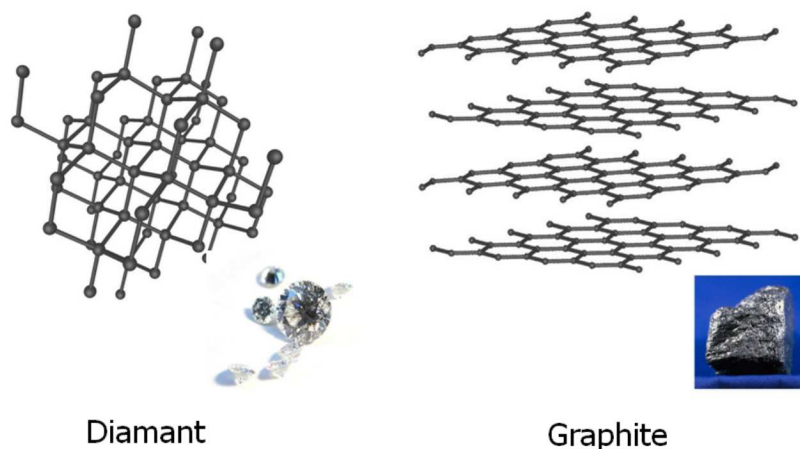


FIGURE 2.1 – Structures du diamant et du graphite. Les atomes de carbone sont représentés par des boules grises et les traits indiquent les liaisons covalentes.

qu'ils n'ont été identifiés qu'en 1985 et étudiés depuis 1991 pour les nanotubes de carbone et 1990 pour les fullerènes. Ce n'est donc qu'en 1991 que S. Iijima [3] a découvert l'existence des nanotubes de carbone alors qu'il observait au microscope électronique un sous-produit de synthèse des fullerènes obtenu par la méthode de l'arc électrique. Il y a vu des objets tubulaires constitués de carbone parfaitement graphité, de taille nanométrique pour le diamètre et micrométrique pour leur longueur. Les découvertes des fullerènes mais surtout des nanotubes de carbone ont apporté un éclairage totalement nouveau sur le carbone et mobilisé immédiatement l'ensemble de la communauté internationale si bien qu'elles ont donné lieu à des domaines de recherche qui ont conquis une place importante dans la communauté scientifique, qu'il s'agisse de recherche fondamentale ou appliquée. À la toute fin des années 90 et début des années 2000, l'ampleur du phénomène était tel que le nombre de publications avaient doublé de 1999 à 2002 et avait atteint le nombre de 2000 par an en 2006. Aujourd'hui cet engouement n'est plus aussi croissant notamment depuis le récent intérêt de la communauté scientifique, en particulier des physiciens et électroniciens pour le graphène, mais les applications des nanotubes de carbone sont de plus en plus nombreuses.

La géométrie des nanotubes de carbone de même que leurs propriétés électriques et mécaniques en font des pointes idéales pour sonder les propriétés physiques et physico-chimiques de systèmes nanométriques. Leur taille et leur haut rapport d'as-

pect permet de limiter les effets de dilatation de pointe sur la forme de l'objet à imager. Ils offrent donc la possibilité d'étudier différents types de surfaces, y compris celles aux bords très abruptes. Les nanotubes ont également des propriétés mécaniques intéressantes car ils ont la capacité de subir de fortes déformations réversibles et ont également une très forte résistance à la fatigue. A l'origine, ce sont ces caractéristiques qui ont motivées le souhait d'utiliser des nanotubes de carbone comme sondes. Les nanotubes sont, de part leur structure moléculaire, hydrophobes et moins réactifs que la silice, ils se polluent donc bien moins rapidement qu'une pointe classique ce qui fait des nanotubes de carbone des outils majeurs dans l'étude AFM de matériaux biologiques.

2.1 Les nanotubes de carbone

Parmi les nanotubes de carbone on distingue les nanotubes de carbone monoparois et les nanotubes multiparois qui diffèrent de part leur structure, leur taille et a fortiori leurs propriétés physico-chimiques. Dans l'ordre chronologique se sont les nanotubes multiparois (ou MWNT pour MultiWall NanoTubes) qui ont été identifiés en premier en 1991 par Sumio Iijima [3], les nanotubes monoparois (ou SWNT pour SingleWall NanoTubes) ont été découverts parallèlement par Béthune [8] et Iijima [9] deux ans plus tard.

2.1.1 Les nanotubes de carbone monoparois

Les SWNT sont structurellement les nanotubes de carbone les plus simples puisqu'ils ne possèdent qu'un plan de graphène enroulé sur lui-même pour former un cylindre unique. Les extrémités sont généralement fermées par deux dômes semblables à des demi fullerènes bien que la question de la terminaison des SWNT reste ouverte. Le diamètre d'un nanotube monoparois peut varier mais est en général compris entre 1 et 2nm, la longueur est encore plus variable (100nm→quelques millimètres) et toujours bien supérieur au diamètre ce qui fait des nanotubes de carbone des objets quasi unidimensionnels. Les nanotubes monoparois se différencient par ce qu'on appelle la chiralité, qui est la façon dont le feuillet de graphène est enroulé autour de son axe (Fig.2.3). La chiralité est très importante, en particulier pour les électroniciens, car elle définit les propriétés physico-chimiques du nanotube

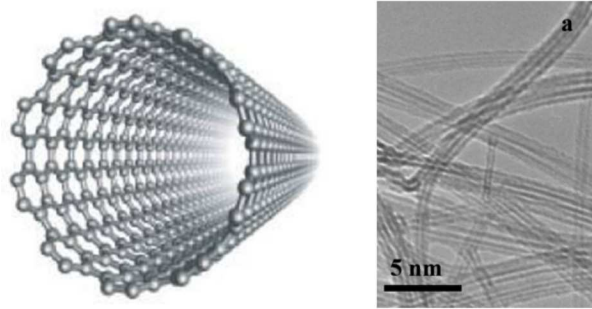


FIGURE 2.2 – Représentation graphique d’un SWNT (gauche) et image de microscope électronique à transmission de plusieurs SWNT (droite).

et tout particulièrement les propriétés électriques. C’est ainsi qu’on peut classer par chiralité des nanotubes conducteurs et d’autres semi-conducteurs.

Cette définition du nanotube monoparoi s’applique évidemment à un nanotube isolé or les techniques de synthèse actuelles ne permettent généralement pas d’obtenir des nanotubes isolés, ils se présentent plutôt sous la forme de faisceaux (ou fagots) de nanotubes monoparois (Fig.2.4).

2.1.2 Les nanotubes de carbone multiparois

Les nanotubes multiparois sont constitués d’un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (Fig.2.5). Cette structure est communément appelée poupée russe, par analogie au jeu de poupées qui s’emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d’un nanotube multiparoi est de l’ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe peut atteindre une centaine de nanomètre mais est le plus souvent de l’ordre d’une vingtaine de nanomètres. La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multiparois s’empilent est a priori aléatoire ce qui ne permet pas de les classer comme les nanotubes monoparois. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, ce qui rapproche sa structure de celle du graphite. La structure des nanotubes multiparois concentriques décrite précédemment est la plus communément admise, mais ce n’est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [10] laissent envisager que les nanotubes multiparois pourraient être constitués d’une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même à la façon d’un

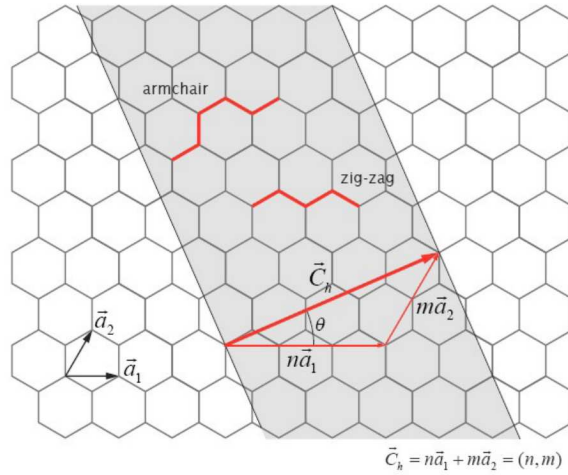


FIGURE 2.3 – Structure d’un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$. Le vecteur $\vec{C}_h$ est appelé vecteur chiral, c’est une combinaison linéaire des deux vecteurs de base. Le couple (n, m) définit entièrement la structure du nanotube.

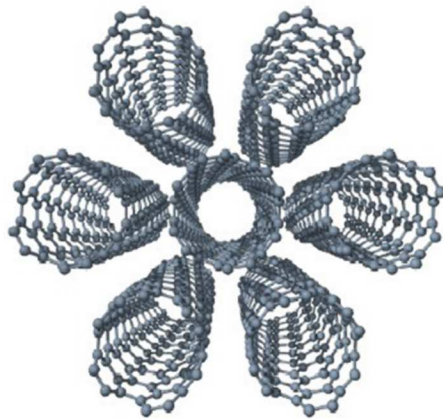


FIGURE 2.4 – Schéma d’un cristal de 7 nanotubes

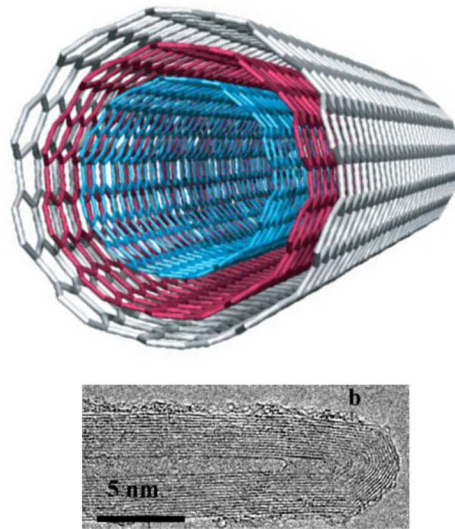


FIGURE 2.5 – Représentation graphique d'un MWNT (en haut) et image de microscope électronique à transmission d'un MWNT (en bas).

rouleau de parchemin. D'autres études [11] suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein des tubes multiparois, les tubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type poupée russe, tandis que les tubes extérieurs possèdent une structure de type rouleau de parchemin. Enfin, une étude postérieure [12] montre que la structure de type poupée russe est la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes ne croissant selon le type rouleau de parchemin que dans des conditions particulières.

2.2 Fabrication des nanotubes de carbone comme sonde AFM

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, beaucoup d'efforts ont été fournis pour leur synthèse. Les premiers nanotubes ont été produit par la méthode de l'arc électrique, cette technique est basée sur l'évaporation du graphite par un arc électrique, amorcé entre deux électrodes de graphite.

Pour une application directe des sondes à nanotube de carbone en AFM il est nécessaire, voir indispensable, de maîtriser non seulement le positionnement du nanotube à l'apex de la pointe, mais aussi la solidité de la fixation afin d'assurer la

bonne transmission des sollicitations mécaniques. Les techniques de fabrication de telles pointes peuvent être classées selon deux approches distinctes : une fixation manuelle des nanotubes de carbone sur une pointe commerciale après une croissance séparée des nanotubes d’une part, et une croissance directe des nanotubes de carbone sur la pointe d’autre part. Différentes méthodes ont été développées pour attacher des nanotubes de carbone sur des pointes. La technique dite “pick up” développée par Lieber et son équipe [13] utilise des pointes balayant une surface plane recouverte de nanotubes qui y ont poussé perpendiculairement. La pointe peut alors attraper un nanotube qui s’attache à celle-ci par l’intermédiaire des forces attractives de Van der Waals. Une autre technique consiste à fixer manuellement et sous contrôle d’un microscope optique le nanotube sur la pointe en le “soudant” [14]. Le courant électrique utilisé pour la soudure fait fondre localement la couche métallique préalablement déposée sur la pointe et produit également une cassure au niveau du nanotube, ce qui permet de le détacher de sa surface initiale. Dans le cas des SWNT, l’attachement manuel ou la technique “pick up” conduisent plus souvent à des fagots de SWNT qu’à des SWNT individuels. Une autre approche, bien plus rapide, est la croissance directe du SWNT à l’apex de la pointe d’autant que le positionnement et la taille des particules de catalyseur sur lesquelles croissent les nanotubes sont bien contrôlés [15]. Nous allons présenter plus en détail la synthèse par CVD de MWNT puis leur fixation sur des pointes AFM commerciales. Nous verrons ensuite le protocole de croissance directe de SWNT sur pointe AFM par la technique de CVD assistée par filament chaud.

2.2.1 Fabrication des sonde-MWNT

Les pointes avec des nanotubes multifeuillets (MWNT) ont été réalisées avec succès en attachant manuellement des MWNT aux pointes pyramidales en silicium aussi bien qu’en faisant croître directement des nanotubes individuels sur une structure en silicium d’un levier AFM. Même si une production reproductible et en grande quantité de ces pointes AFM n’est pas encore réalisable en raison d’un manque de contrôle lors de la synthèse des structures de nanotubes, de récentes avancées ont permis de faire un pas vers cette production en série. La première pointe avec un MWNT a été réalisée en collant le nanotube sur l’une des faces de la pointe pyramidale d’un levier conventionnel en silicium [16]. Une source de MWNT a été créée en transférant des MWNT fabriqués préalablement sur une bande de ruban

adhésif. En utilisant un microscope optique inversé équipé de deux micromanipulateurs (micropositionneurs) se déplaçant dans les trois directions X, Y, Z, un MWNT collé sur le ruban adhésif est alors décollé de ce ruban puis attaché sur la pointe en silicium d'un levier conventionnel. De nombreux laboratoires ont ensuite amélioré cette technique. Par exemple, un champ électrique a été appliqué afin de faciliter le processus d'attachement des nanotubes sur une pointe pyramidale en silicium. Ce champ électrique a permis d'améliorer l'efficacité du transfert et l'orientation des nanotubes pour un meilleur alignement le long de la pointe. Moloni et al. [17] ont inventé une technique de raccourcissement des nanotubes basée sur le même procédé. Leur méthode utilise des échantillons rainurés de taille nanométrique comme substrat sur lesquels des fagots de MWNT peuvent être raccourcis, produisant ainsi une pointe avec un seul MWNT à l'extrémité.

2.2.1.1 Synthèse des MWNT par CVD

Dans le centre de recherche AMES de la NASA où sont produits les MWNT que nous avons utilisés dans toutes nos expériences, la source de nanotubes a été améliorée en faisant croître directement sur un fil de platine/iridium de longs MWNT individualisés et en faible densité, en utilisant un catalyseur sous forme liquide afin de mieux contrôler la dispersion des MWNT.

Le catalyseur est une solution contenant : du Fer III, un surfactant pour disperser les particules de fer et un gel pour augmenter la viscosité de la solution. La viscosité est un facteur important car elle détermine la façon dont la solution va mouiller le fil de platine/iridium, il faut que la solution soit suffisamment visqueuse pour recouvrir de façon homogène le fil mais pas trop pour ne pas former une couche trop épaisse sur le fil. En séchant, la solution va devenir de plus en plus visqueuse, il est donc important de maîtriser le mouillage de la solution car la croissance des MWNT ne va se faire que sur les parties recouvertes de catalyseur. En pratique nous utilisons une pipette afin de répartir de façon la plus homogène possible la goutte sur toute la longueur du fil tout en évitant dans la mesure du possible les gouttelettes qui ont tendance à se former.

L'étape suivante consiste à déposer les fils recouverts de la solution de catalyseur au centre d'un tube de quartz qu'on va lui même placer dans un four à tube. Trois gaz sont envoyés successivement dans le tube, chacun ayant un rôle bien précis. Le four est chauffé à une température de 750°C, dès que cette température est atteinte

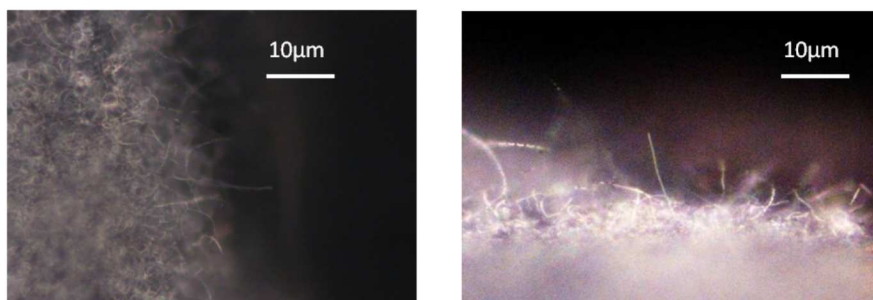


FIGURE 2.6 – Images de microscopie optique de la surface des cartouche de MWNT.

un mélange d'argon et d'hydrogène est envoyé dans le tube afin de le nettoyer de toute présence d'autre gaz. L'étape suivante est celle de la croissance des MWNT à proprement parlée, elle consiste à envoyer un mélange d'hydrogène et d'éthylène. L'éthylène est le gaz carboné qui va se décomposer de façon à ce que le carbone précipite sur les particules de catalyseur et former les MWNT. Cette étape peut durer de 5 à 10 min mais il n'a pas été remarqué de lien entre le temps d'exposition au gaz carboné et la longueur des MWNT. Le résultat de cette phase de croissance est ce qu'on nomme les cartouches de nanotubes, ce sont en fait les fils de platine/iridium recouverts de MWNT telle que le montre la figure 2.6. La croissance des MWNT sur le fil se fait de façon aléatoire ce qui forme un "tapis" de MWNT, ça et là certains nanotubes s'extraient de ce tapis et se rapproche de la perpendiculaire ce qui crée naturellement une faible densité de MWNT exploitables pour la fixation sur pointe AFM.

2.2.1.2 Fixation des MWNT sur pointe par "microsoudure"

La microsoudure de nanotubes multiparois se fait sous contrôle d'un microscope optique. La cartouche et la pointe AFM sont reliées à des platines de translation micrométriques, via des pinces « crocodiles » conductrices, qui autorisent des déplacements dans les trois directions de l'espace. Les pinces sont également connectées à un générateur fournissant une tension de 0V à 80V. Nous disposons de deux objectifs de microscope, un $\times 5$ facilitant l'approche grossière de la pointe vers la cartouche et un $\times 50$ permettant le positionnement de la pointe face au nanotube. La figure 2.7 représente ce montage. Les pinces sont fixées aux platines de translation par des pièces en PVC pour isoler électriquement le reste du dispositif et par la même oc-

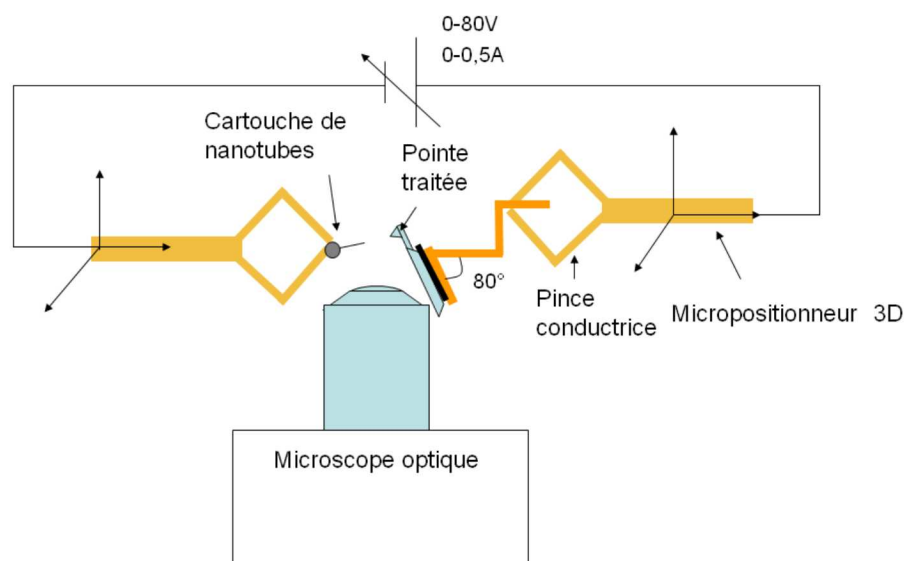


FIGURE 2.7 – Schéma du dispositif expérimental de fixation de MWNT sur pointe AFM.

casion le manipulateur. Les pointes ainsi que le levier et le support sont de mauvais conducteurs électriques, il est donc indispensable, pour faire passer un courant, de métalliser ces éléments. Cette étape consiste à pulvériser sur le support, la pointe et le levier, une couche de Nickel, la pulvérisation a été réalisée pour l'ensemble des pointes utilisées par Jean-Pierre Manaud à l'ICMCB. La couche de Nickel va également assurer la soudure des nanotubes sur la pointe. L'épaisseur de la couche de Nickel est de 15nm, elle a été déterminée suite à des essais de soudure avec plusieurs épaisseurs.

Au cours des microsoudures, nous avons pu établir un protocole permettant d'avoir un bon contrôle sur la direction du nanotube et d'assurer une fixation solide, la solidité de la fixation étant surtout vérifiée lors des mesures des propriétés mécaniques. La première étape consiste à sélectionner sur la cartouche le nanotube à souder, les critères de sélection étant, sa taille (il doit être long) et sa direction (perpendiculaire au fil métallique). Ensuite, on positionne la pointe de façon à ce qu'une partie du nanotube soit en contact, en s'assurant que la base du nanotube reste perpendiculaire au fil. Lorsque la position de la pointe est idéale, le circuit est mis sous tension et on l'augmente progressivement. Le courant va chauffer la pointe et faire fondre localement la couche de Nickel, le nanotube va alors se coller sur le Nickel. On continue d'augmenter la tension jusqu'à ce que le nanotube se coupe. La

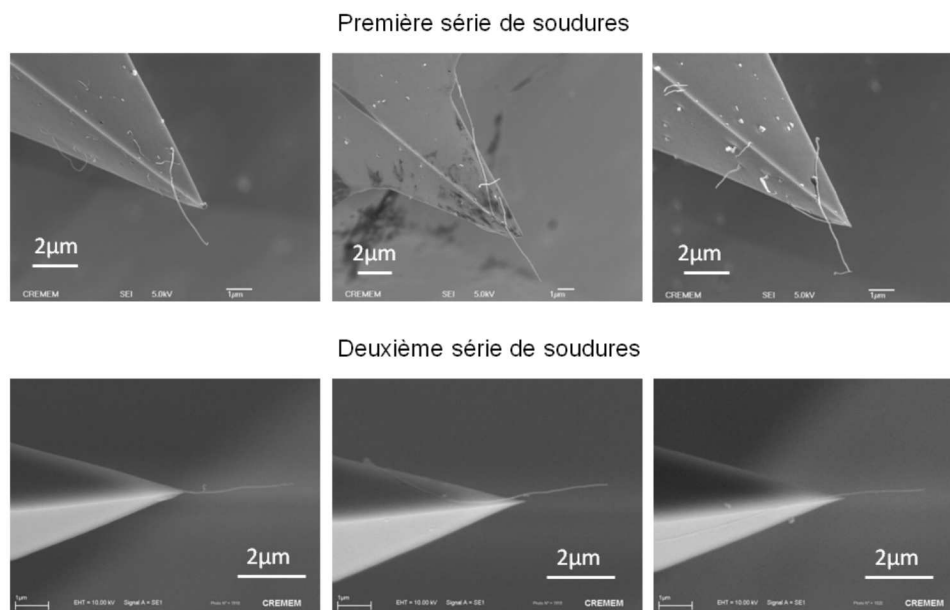


FIGURE 2.8 – Images de microscopie électronique à balayage de MWNT soudés sur des pointes AFM de forme pyramidale. Les images du haut montre la toute première série de fixation que nous avons faite. Les clichés du bas montrent une seconde série de soudure pour laquelle à été utilisé le protocole de soudure présenté dans ce paragraphe. Les clichés MEB ont été réalisé au Centre de Ressource En Microscopie Électronique et Microanalyse (CREMEM) par Elisabeth Sellier.

rupture a lieu à un endroit où le courant chauffe localement plus fort le nanotube, c'est-à-dire au niveau d'un défaut, la localisation du point de rupture n'est donc pas contrôlée. On retire ensuite la pointe en constatant qu'une partie du nanotube est resté fixée dessus. La taille du MWNT en bout de pointe ne peut être déterminée à l'avance mais peut être raccourci a posteriori en rééditant le procédé décrit précédemment.

Cependant, les observations au microscope optique ne permettent pas de déterminer avec précision la taille et la direction du nanotube soudé et encore moins d'évaluer la solidité de la fixation. Il est pourtant indispensable de connaître ces informations si l'on souhaite analyser les propriétés physiques/mécaniques de ces nouvelles sondes. Pour ce faire, chaque pointe soudée est imagée en microscopie électronique à balayage.

les images MEB nous permettent d'évaluer l'angle que fait le MWNT avec l'extrémité de la pointe mais il est impossible de déterminer précisément cet angle avec

une seule image donc une seule projection. Malheureusement multiplier le nombre d'images avec des orientations différentes augmenterait énormément le temps des séances d'observation au MEB, nous nous limitons donc à un seul cliché par MWNT. Par contre on peut avoir une très bonne approximation de la longueur du MWNT dépassant de l'apex de la pointe ainsi que de son diamètre. Ces données seront évidemment extrêmement importante quand il s'agira d'évaluer les caractéristiques mécaniques du MWNT (voir paragraphe 3).

2.2.2 Synthèse des SWNT par HFCVD

Après la démonstration réussie des MWNT utilisables en tant que sondes pour les microscopies de champ proche, il y a eu un énorme engouement pour créer des pointes avec des SWNT en raison de leur plus faible diamètre (de 0.5 à 2 nm) qui permettrait ainsi une plus faible interaction et une meilleure résolution. En 1998, Wong et son équipe [18] furent les premiers à exploiter des SWNT. Dans leurs travaux, la sonde était obtenue par attachement manuel de plusieurs SWNT sur la pointe en silicium par la même technique que celle décrite précédemment pour les MWNT. Toutes ces approches sont des assemblages manuels et ne peuvent être utilisées pour fabriquer des pointes nanotubes de façon reproductible. La capacité de faire croître des MWNT et des SWNT sur des surfaces par des techniques de CVD a ouvert la voie à des croissances directes de nanotubes sur des pointes en silicium et rend ainsi possible la production en série de telles pointes.

Nous pouvons citer deux procédés de synthèse par CVD :

i) La technique de synthèse CVD développée par le groupe de Jean-Louis Sauvajol au LCVN de l'Université de Montpellier II [19] utilise des substrats en silice sur lesquels ont été déposées des nanoparticules pré-synthétisées par chimie douce (voie colloïdale).

ii) La technique de synthèse CVD assisté par filament chaud (HFCVD : Hot Filament Chemical Vapor Deposition) [20], mise au point par l'équipe d'Anne-Marie Bonnot à l'Institut Néel (Grenoble). Le groupe a mis à profit son procédé de synthèse de diamant en modifiant les paramètres de pression et de température ainsi qu'en ajoutant un catalyseur pour favoriser la croissance des nanotubes. C'est ce procédé de synthèse que nous allons développer dans ce paragraphe.

Tout d'abord utilisée afin de faire croître des nanotubes multiparois (MWNT), la méthode de synthèse CVD par un filament chaud conduit également à la croissance

SWNT growth by HFCVD

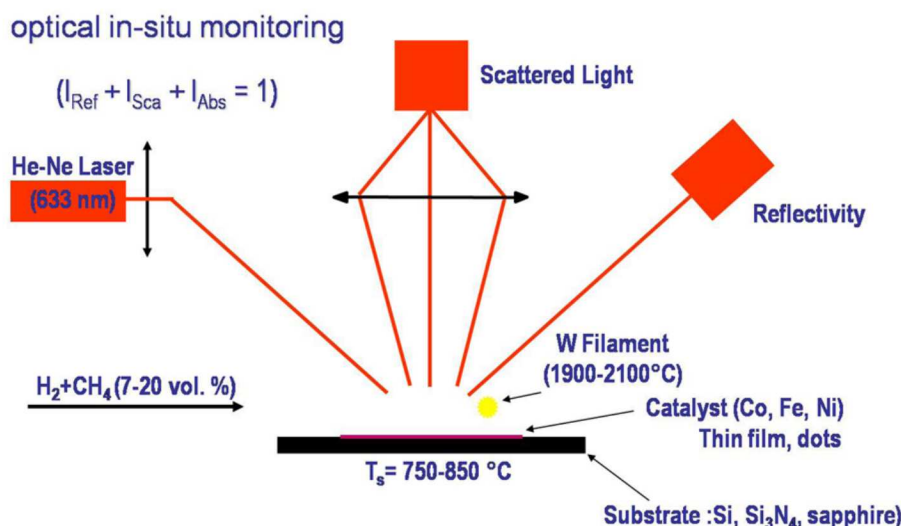


FIGURE 2.9 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des SWNT et des nanotubes biparois par HFCVD avec un suivi optique in situ.

de SWNT, et permet de localiser et d'auto-assembler des SWNT isolés et suspendus [21]. L'appareil qui permet de faire la HFCVD a d'abord été construit pour la croissance de minces films de diamant [22]. Pour la synthèse des SWNT, les substrats sont recouverts d'une couche de catalyseur (dans ce cas, le cobalt) de 0.5 à 8 nm d'épaisseur déposée par des techniques standard d'évaporation. Les paramètres de synthèse sont alors ajustés par rapport à ceux utilisés dans le cas des films de diamant. La vapeur est composée d'environ 10 % de méthane et 90% d'hydrogène. Les paramètres typiques de déposition sont une température de substrat allant de 750 à 850°C et une pression totale à l'intérieur de la chambre de 30 à 100 mbar. Le filament de tungstène, placé 1 cm au-dessus du substrat, voit sa température monter entre 1900 et 2100°C. La particularité de cette technique de HFCVD est de tirer profit de ce filament chaud de tungstène pour décomposer la vapeur en espèces actives. Ce filament permet également de contrôler la formation des particules de catalyseur pendant la montée en température.

Au cours de la synthèse, des mesures in situ de la réactivité et de la réflectivité de la lumière émise par la radiation d'un laser à 633 nm donnent un aperçu en temps réel de la cinétique de la réaction de croissance (Fig.2.9). Le carbone commence à



FIGURE 2.10 – Images MEB de SWNT synthétisés pointes AFM coniques avant optimisation.

réagir avec le cobalt lorsque le substrat atteint une température de 450 à 500°C. Les nanotubes créés à cette température présentent de nombreux défauts, mais ces derniers disparaissent progressivement en augmentant la température du substrat, et permettent ainsi d'obtenir des tubes sans défaut. L'épaisseur de la couche de catalyseur est un paramètre essentiel. Une couche de cobalt d'épaisseur supérieure à 9 nm conduit à une croissance de tubes trop nombreux à l'apex de la pointe, alors que pour une épaisseur trop faible (< 0.5 nm), le rendement de croissance des SWNT à l'apex du cône en silicium devient négligeable [20]. Avec une épaisseur optimale de catalyseur de l'ordre de 0.5 à 4 nm, le rendement de production d'un nanotube unique à l'apex d'une pointe commerciale en silicium est d'environ 46 %. La longueur des nanotubes est également liée à la quantité de catalyseur, pour une couche de cobalt de 1nm d'épaisseur les nanotubes obtenus font en moyenne 300nm de long. En outre, la diminution de la quantité de catalyseur permet de réduire la formation de boucles. Les premiers résultats de croissance de SWNT à l'apex de pointe AFM (Fig.2.10) ont montrés l'influence que peuvent avoir ces paramètres sur les synthèses mais aussi la difficulté que représente leur maîtrise. Cependant après optimisation, les résultats obtenus sont vraiment très encourageants (Fig.2.11).

La particularité de ce procédé est de mettre en valeur la croissance d'un tube unique à l'apex d'une pointe avec une orientation préférentielle donnée par la forme du cône. Le tube part de la base de la pointe, est collé par des forces adhésives et croît le long d'un des flancs du cône, jusqu'à ce qu'il soit proche de l'apex et émerge tout en gardant la même orientation.

La structure des nanotubes de carbone peut être déterminée par plusieurs techniques expérimentales. La méthode la plus directe est la diffraction électronique, cette technique est également la plus fiable car les erreurs de mesure de chiralité des tubes sont inférieures à 2%. Elle permet de déterminer indépendamment le diamètre

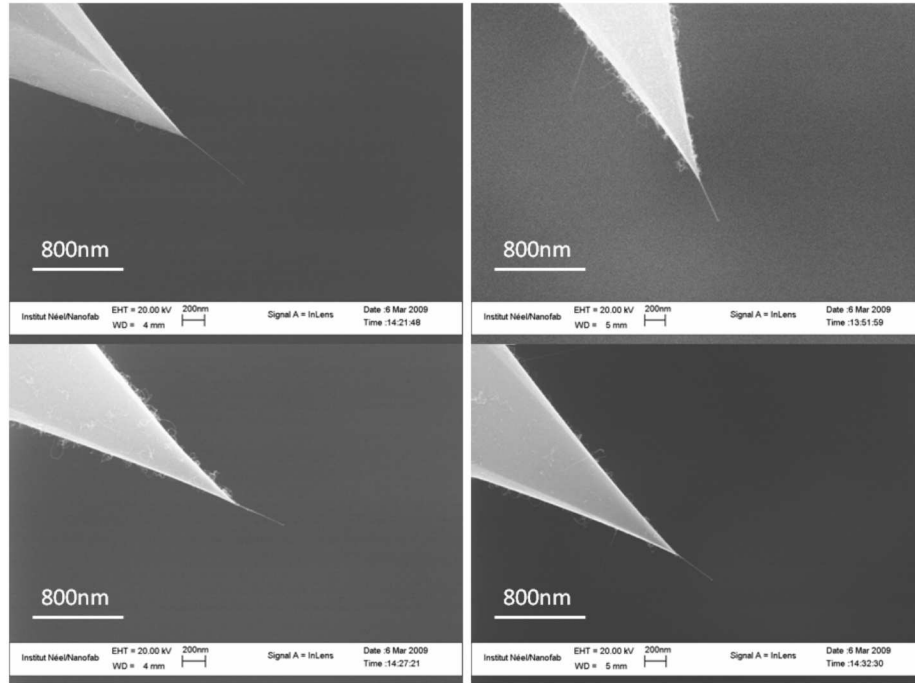


FIGURE 2.11 – Images MEB de SWNT synthétisés pointes AFM coniques après optimisation.

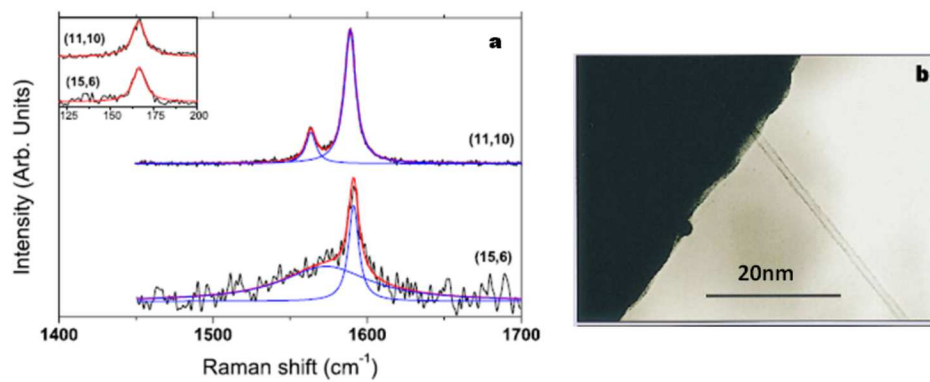


FIGURE 2.12 – Image en HRTEM de deux nanotubes monoparoï (b) à l'apex d'une pointe en silicium et son spectre Raman typique (a).

et la chiralité d'un tube et d'en déduire, dans les cas les plus favorables, ses indices (n,m). En revanche cette technique est limitée par son caractère locale, l'analyse n'étant possible que tube par tube ou faisceau par faisceau. En complément de la diffraction électronique, l'imagerie TEM en haute résolution permet d'accéder aussi à la chiralité d'un tube (Fig.2.12b)).

Les techniques de spectroscopie Raman (Fig.2.12a)) et de photoluminescence sont aussi largement utilisées. Elles s'appliquent aussi bien à un ensemble macroscopique de tubes qu'à un tube individuel isolé [23,24,25]. Ce sont des techniques indirectes qui nécessitent la modélisation des propriétés électroniques et vibrationnelles des nanotubes pour remonter aux indices (n,m) et à la chiralité [26,27,28]. Cependant, l'équipe de Matthieu Paillet au LCVN a mis au point une méthode grâce à laquelle, une relation simple $\omega_{RBM} = \frac{204}{d} + 27$ entre la fréquence de résonance du mode de respiration radiale ω_{RBM} et le diamètre du nanotube d a été trouvée pour des SWNT isolés dont le diamètre est compris entre 1,3 et 3nm [29].

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

2.3 Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone

En dépit de leur taille nanométrique, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone peuvent être décrite avec un modèle de mécanique des milieux conti-

nus, en utilisant des concepts comme la constante de raideur ou une relation simple entre le module d'Young et les caractéristiques géométriques du matériau. L'une des raisons vient du fait que la loi de Hooke, qui définit le module d'Young, est basée sur une approximation parabolique de n'importe quel faible potentiel pour de petits déplacements autour de la position d'équilibre. Ce qui implique qu'il n'y a pas de longueur caractéristique limitante pour les propriétés mécaniques, y compris à l'échelle atomique. Certaines approches utilisent la mécanique quantique avec la dynamique moléculaire atomique dans le but de paramétrer les propriétés de nanotubes de carbone (NTC) pour ensuite utiliser ces propriétés en mécanique classique [30].

Une première et commune approche est de considérer le NTC comme une barre homogène. Une partie du travail de modélisation qui sera présenté par la suite reposera sur cette hypothèse et nous verrons que cette approximation nous permettra de comprendre en grande partie le comportement du NTC en tant que sonde. La plus grande difficulté sera d'évaluer la compétition entre les forces d'adhésion et les forces élastiques.

La représentation des NTC en tant que barre homogène a été utilisée dans beaucoup d'études de microscopies à sondes locales [31,32,33] dans lesquelles le NTC était l'échantillon et était sondé par des pointes commerciales communes. Les premières expériences de Wong et al. [32] ont permis d'évaluer expérimentalement le module d'Young et la raideur latérale de MWNT appuyés à une extrémité et courbés latéralement par une pointe.

Un nanotube encastré à une extrémité et libre de l'autre touchant une surface plane infiniment dure peut adopter plusieurs situations de contact. Le premier cas possible est que l'extrémité libre du NTC glisse parfaitement sur la surface, dans ce cas, la déformation maximale du NTC par rapport à sa position d'équilibre se situe à son extrémité libre (Fig.2.13b). Cette situation de contact correspond à la raideur [34] :

$$k_g = \pi E \frac{r^4}{L^3} \quad (2.1)$$

Comme on pouvait s'y attendre la raideur dépend du module d'Young du NTC mais varie également rapidement avec le rayon r et la longueur L du NTC. Le second cas de figure est que le NTC reste appuyé (pinned en anglais) sur la surface, c'est à dire, que son extrémité ne se déplace pas sur la surface tout en autorisant les

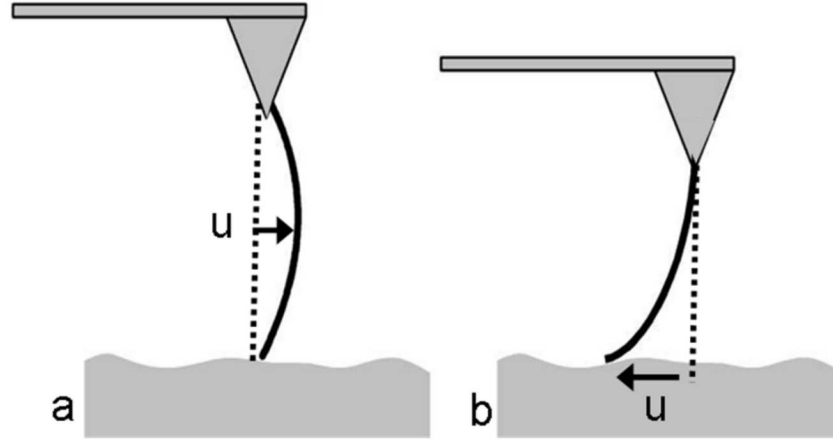


FIGURE 2.13 – Représentation schématique de deux situations de contact d'un NTC coincé entre une pointe et une surface dure plane. a) L'extrémité du nanotube est appuyée sur la surface. b) L'extrémité du nanotube glisse sur la surface.

mouvements de rotation autour du point de contact (le moment des forces en ce point est nul). La déformation du NTC par rapport à sa position d'équilibre est alors maximale proche de son milieu (Fig.2.13a), et la raideur correspondant à cette situation s'écrit [34] :

$$k_p = 64\pi E \frac{r^4}{L^3} \quad (2.2)$$

En considérant un rayon de $2nm$, une longueur de $500nm$ et un module d'Young de $1TPa$, les raideurs de courbures sont $k_p \simeq 1,9 \times 10^{-2} N/m$ et $k_g \simeq 4 \times 10^{-4} N/m$.

Le dernier cas envisageable est une association de ces deux situations de contact. En effet, on peut considérer un NTC en contact avec une surface dure dont le coefficient de frottement statique avec les NTC est non nul, tel que l'extrémité du nanotube en contact avec la surface ait un comportement de type "stick-slip", c'est à dire qu'elle glisse et frotte successivement sur la surface. On peut visualiser ce processus avec un cône de frottement dans lequel reste piégé l'extrémité du NTC tant que l'angle qu'il forme avec la surface est inférieur à l'angle solide du cône (Fig.2.14). Un écrasement du NTC implique un changement de conformation et donc une augmentation de l'angle θ , le bout du NTC se met à glisser sur la surface mais peut tout à fait se retrouver piégé dans un nouveau cône de frottement dont l'angle solide serait supérieur au précédent. Dans le cas des expériences sur surface de graphite les cônes de frottement différents peuvent être expliqués par des états de surface différents d'une région à l'autre de la surface ou par les changements

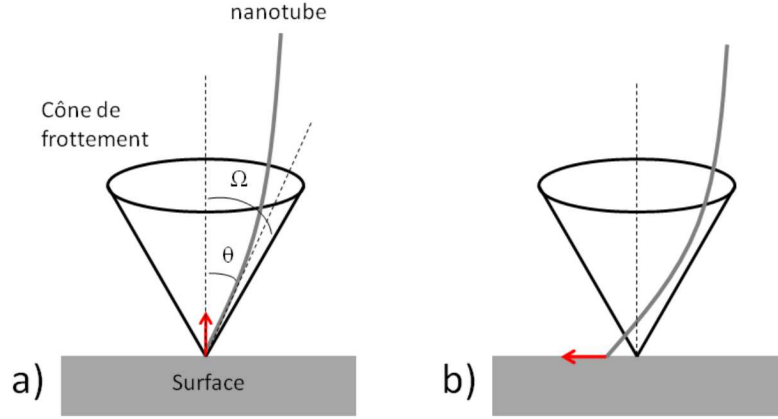


FIGURE 2.14 – Représentation schématique du cône de frottement entre la surface et le bout libre du NTC. L'ouverture du cône de frottement forme un angle solide 2Ω , l'extrémité libre du NTC forme avec la normale à la surface un angle θ . a) Si $\theta < \Omega$, le NTC reste piégé dans le cône de frottement et le bout du NTC est appuyé sur la surface. b) si $\theta > \Omega$, le bout du NTC sort du cône de frottement et glisse sur la surface.

d'interactions du NTC avec le graphite qu'implique le changement d'angle de contact θ .

Nous pouvons aussi nous intéresser à l'amplitude des vibrations de l'extrémité du NTC dues à l'agitation thermique. Cette information n'est pas vraiment pertinente lorsque le NTC est en contact avec la surface parce qu'elle ne renseigne pas sur la situation de contact, mais elle donne une idée de l'influence des paramètres géométriques sur le comportement du NTC. En supposant une énergie de $1/2k_B T$, l'expression de l'amplitude des vibrations est :

$$X_{CNT} = \sqrt{\frac{4k_B T L^3}{3\pi E r^4}} \quad (2.3)$$

Dans le cas d'un SWNT dont le rayon serait de 1nm et la longueur de 300nm, l'amplitude des vibrations est $X_{CNT} \simeq 7nm$, tandis que pour un MWNT de rayon 25nm et de 5 microns de longueur, cette même amplitude n'est que de 0,7nm soit moins de 1/60ème du diamètre du MWNT. Ces vibrations peuvent donc être perturbatrices pour des SWNT touchant très légèrement la surface mais peuvent être négligées lorsque le contact du SWNT sur la surface est plus important car l'extrémité du SWNT est alors "collée" sur la surface. Dans le cas des MWNT, les vibrations

*CHAPITRE 2. LES NANOTUBES DE CARBONE COMME SONDES EN AFM*²⁷

étant très inférieures à la taille du nanotube, nous les négligerons complètement.

Chapitre 3

Modélisations et introduction aux mesures

3.1 Principes des mesures expérimentales

Le cas de l'étude des nanotubes de carbone fixés en bout de pointe présente une originalité en AFM qui est que l'échantillon est non pas déposé ou fixé sur un support solide sous la sonde mais est directement accroché à celle-ci. Pour pouvoir étudier dans des conditions convenables les propriétés mécaniques du nanotube il faut utiliser une surface dure et sur laquelle le nanotube va être en contact. Une surface dure, donc non déformable, implique qu'il n'y aura a priori pas de couplage mécanique entre la surface et le nanotube, donc pas d'ambiguïté quand à l'origine des forces exercées sur la sonde par l'écrasement du nanotube sur la surface : les forces mesurées par le microlevier sont liées à la seule déformation du nanotube. De façon générale en AFM il faut, dans la mesure du possible, éviter d'ajouter des systèmes mécaniquement complexes, donc à un système comme un nanotube de carbone on associe un système simple comme une surface de graphite (HOPG) ou de mica. Les mesures expérimentales consistent à coincer et/ou comprimer un nanotube de carbone, qu'on suppose solidement fixé à la pointe, entre la sonde et une surface dure. Dans ce cas, il y a deux phénomènes d'importance, le premier est la déformation du nanotube qui est liée à ses propriétés intrinsèques, le second est la nature du contact du nanotube sur la surface qui va jouer sur la façon dont le nanotube a de se déformer. Comme de nombreux problèmes de mécanique, il est nécessaire de pouvoir décrire les conditions aux limites du système pour décrire ses

propriétés mécaniques. A l'échelle nanométrique c'est plus difficile à établir, c'est en parti l'enjeu de ce chapitre. Pour ce faire, nous pouvons réaliser différents types de mesures expérimentales qui pourraient apporter des résultats complémentaires.

3.2 Mode contact

Le mode contact est communément un mode utilisé en AFM pour étudier les propriétés mécaniques d'un échantillon. Il y a plusieurs raisons à cela, la première est que c'est un mode très simple à mettre en place et est compris sur tout les AFM commerciaux, la seconde vient de la simplicité d'interprétation des résultats. En effet ce mode permet de mesurer de façon directe la force subit par la sonde : on enregistre la déflexion du levier qu'on assimile à un ressort et en connaissant sa raideur équivalente on en déduit immédiatement la force appliquée.

3.2.1 Les courbes de force

Une courbe de force ou courbe de force-distance est obtenue en enregistrant le signal de déflexion du levier lors d'un cycle de montée et descente de l'échantillon vers la pointe ou de la pointe vers l'échantillon, cela dépend du microscope utilisé. Le signal de déflexion du levier est une tension proportionnelle à la déflexion. Cette tension provient de la photodiode quatre quadrants qui collecte la réflexion du laser (Annexe A). La calibration en mode contact consiste à déterminer expérimentalement le facteur de conversion Volt-nanomètre qui est propre à un type de levier. Pour ce faire il est nécessaire de réaliser une courbe de force avec une pointe dure sur une surface dure également (Fig 3.1). Ce n'est pas le cas d'une pointe avec NTC car le nanotube n'est pas indéformable donc la calibration des sondes avec NTC ne peut se faire que de deux façons, et dans les deux cas il faut que la pointe seule soit en contact avec la surface : soit la calibration se fait "post mortem" c'est-à-dire une fois que le NTC est accidentellement tombé, soit en comprimant complètement le NTC sur la surface de façon à ce que la pointe touche la surface. La deuxième technique est risquée car elle suppose une excellente fixation du NTC sur la pointe.

Décrivons à partir de la figure 3.1 le comportement du levier lors du trajet aller puis retour sur un matériau dur.

Aller : loin de la surface, les forces interfacielles sont très faibles et la déflexion du

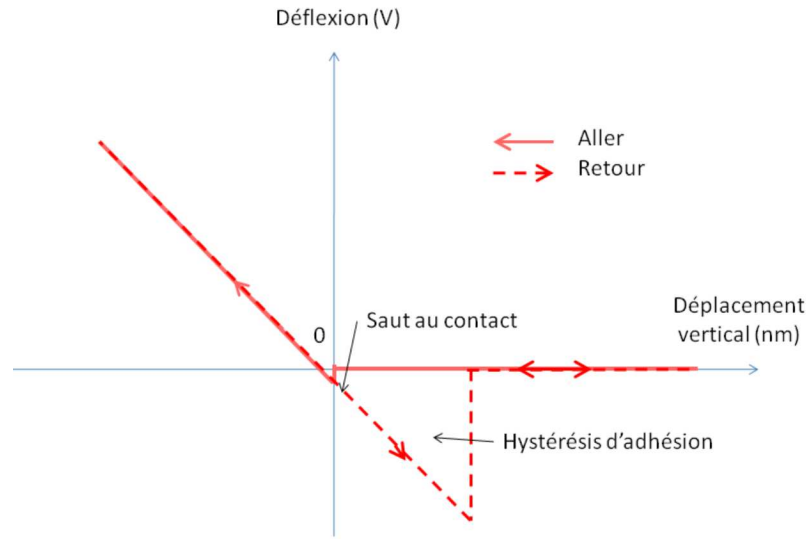


FIGURE 3.1 – Courbe de force idéalisée d’une pointe dure sur matériaux indéformable. La déflexion du levier est tracée en fonction du déplacement vertical de la surface. Le point 0 correspond à une déflexion nulle et au début du contact avec la surface.

levier nulle. A l’approche du contact l’interaction pointe-surface devient attractive se qui entraîne une faible déflexion du levier qui n’est parfois pas détectable, en particulier lorsque celui-ci est très raide. Au contact et si l’échantillon continu de monter, la déflexion va croître linéairement avec le déplacement vertical de la surface.

Retour : La déflexion suit d’abord la courbe d’aller jusqu’à atteindre le point de déflexion nulle et devient négative ensuite du fait des forces d’adhésion et de la raideur finie du levier. La courbe de déflexion reste dans le prolongement de la droite de contact car la pointe reste en contact avec le surface à cause des forces d’adhésion. Pour rompre ces forces d’adhésion il faut continuer de s’éloigner jusqu’à ce que la force appliquée corresponde au point d’instabilité du décollement. Au point de rupture, la déflexion retrouve sa position d’équilibre, c’est à dire sa position sans interaction, un cycle d’hystérésis mécanique est ainsi observé.

3.2.2 Déformation statique d’une poutre

Les leviers utilisés sont rectangulaires, pour les modéliser on les considère comme des poutres de longueur L , encastrées à une des extrémités et de section rectangulaire de longueur l et de hauteur h . Si on applique une force sur l’extrémité libre d’une

telle poutre, la force de rappel est de type $F = Kz$ où la constante de raideur dépend des paramètres géométriques et s'écrit [35] :

$$K = \frac{3EI}{L^3} = \frac{Elh^3}{4L^3} \quad (3.1)$$

où E est le module d'élasticité du matériau, qui est très souvent du silicium ($E_{Si} = 1,79.10^{11} N/m^2$) ou du nitrure de silicium ($E_{Si_3N_4} = 1,5.10^{11} N/m^2$) et $I = lh^3/12$ le moment d'inertie de la section du levier ou de la poutre. Sur la grande majorité des AFM la détection de l'amplitude de la déformation se fait par une méthode optique de type Poggendorf, dans ce cas ce qui est mesuré est non pas la variation de hauteur de l'extrémité de la poutre mais l'angle que fait l'extrémité par rapport à la position d'équilibre. Cette variation d'angle α est reliée à l'amplitude de la déformation ψ par la relation :

$$\theta(L) = 2 \frac{d\psi}{dx} \big|_L = \frac{3}{L} \psi(L) \quad (3.2)$$

L'équation 3.2 laisse penser qu'il faut systématiquement corriger la mesure d'un terme d'amplification optique $\frac{3}{L}$ pour en déterminer l'amplitude de la déformation. En pratique il n'en est rien puisque l'amplitude de la déformation est calculée à partir de la calibration du levier donc à partir du facteur de conversion $V \rightarrow nm$ qui donne un accès directe à $\psi(L)$. La raideur du levier est elle calculée à partir d'une mesure d'un spectre thermique du levier, cette méthode sera abordée dans le paragraphe 3.5.

3.3 Modèles mécaniques : application au nanotube de carbone

3.3.1 Modèle de mécanique des milieux continus

Le but du présent paragraphe est de décrire un nanotube de carbone fixé en bout de pointe AFM comme une tige élastique encastree à une extrémité et libre de l'autre afin de déterminer le comportement des courbes de forces en mode contact. Le principe étant de calculer la force normale appliquée à l'extrémité encastree en fonction de la flexion de la tige (Fig.3.2).

Nous allons utiliser un modèle de mécanique des milieux continus afin de modé-

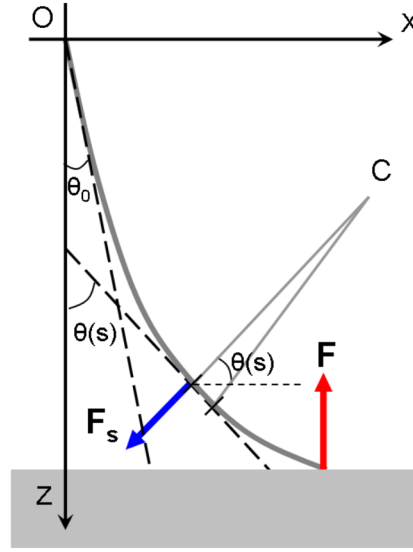


FIGURE 3.2 – Schéma d'une tige élastique encastree en O et glissant sur une surface lisse. F est la force normale, appliquée à l'extrémité libre de la tige et se transmettant à l'autre extrémité, résultant de la compression de la tige.

liser la courbure de la tige nous permettant de tracer la courbe de force correspondante. Dans le but de s'affranchir des problèmes liés à la section de cylindre, nous considérerons une tige sans section, c'est à dire comme un objet unidimensionnel décrit par les paramètres suivants :

θ_0 , l'angle que fait l'extrémité encastree de la tige avec la verticale.

E , le module d'Young.

L , la longueur totale de la tige.

s , la longueur d'arc, paramètre variant de $s = 0$ au point de fixation à $s = L$ à l'extrémité libre.

$\theta(s)$, la pente locale de la tige.

Dans ce modèle nous supposons le nanotube inextensible et dans les calculs qui suivent nous utilisons les hypothèses suivantes :

- Le rayon de courbure du nanotube R est toujours bien plus grand que son diamètre δ ; $\delta \ll R$.
- Les fluctuations thermiques sont négligées.

La deuxième hypothèse est vérifiée si les fluctuations thermiques latérales de la tige L^2/L_P sont petites par rapport à sa longueur L , avec $L < L_P \simeq E\delta^4/k_B T$ et L_P la

longueur de persistance [36]. Pour les MWNT dont le diamètre est supérieur ou égal à 10nm, et avec un module d'Young de 1Tpa, l'amplitude des fluctuations latérales sont de l'ordre de l'Angström tandis que pour les SWNT dont le diamètre est de 1nm, les fluctuations latérales peuvent atteindre 20nm. Cette évaluation de l'amplitude des fluctuations des MWNT est obtenue sans tenir compte de l'adhésion. L'adhésion réduit notablement cette amplitude.

Quand la tige se courbe, chaque tranche subit un moment de force inversement proportionnel au rayon de courbure [34] :

$$\Gamma = \frac{EI}{R} = EI \frac{d\theta}{ds} \quad (3.3)$$

La force de cisaillement agissant sur une tranche est :

$$F_S = \frac{d}{ds}(\Gamma) = EI \frac{d^2\theta}{ds^2} \quad (3.4)$$

La condition d'équilibre pour la tige s'écrit :

$$F \sin(\theta) + F_S = 0 \quad (3.5)$$

En insérant l'équation 3.4 dans l'équation 3.5 et en introduisant $\kappa^2 = \frac{F}{EI}$ on obtient :

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} + \kappa^2 \sin(\theta) = 0 \quad (3.6)$$

Les conditions aux limites sont :

- Tige encastree : $\theta(s = 0) = \theta_0$.
- Un moment nul et un glissement parfait à l'extrémité libre du levier : $\frac{d\theta}{ds}(s = L) = 0$.

L'équation 3.6 se résout à force constante soit κ constant. Une intégration numérique donne $\theta(s)$ puis la forme de la tige pour un ensemble de valeur de F (Fig.3.3). La position verticale z est directement déduite de la coordonnée z du contact de la tige avec la surface, la courbe de force en fonction de la distance peut alors être tracée.

Comme attendu d'après l'équation 3.6 les courbes de forces-distance montrent des comportements non-linéaires. Les résultats numériques présentés figure 3.4 montrent un net changement des pentes avec les angles de fixation. Les courbes de force présentées dans la figure 3.4 nous permettent d'appréhender les expériences en mode contact avec des pointes avec nanotube. Le comportement attendu est donc une forte

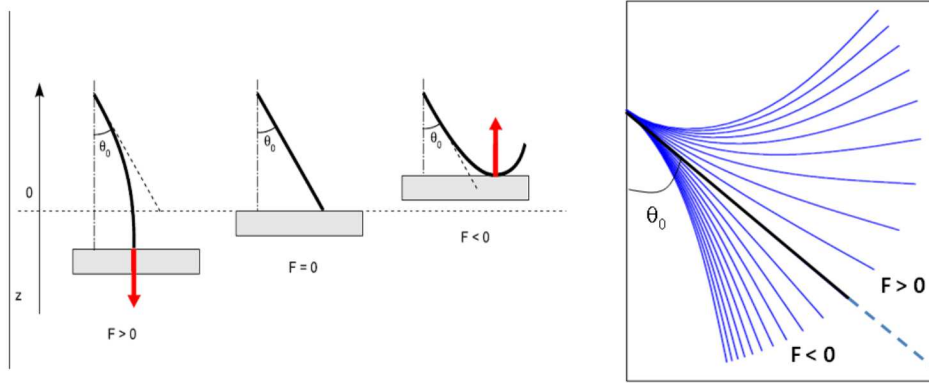


FIGURE 3.3 – A gauche, schémas des conformations des tiges en fonction de la position verticale. Il y a trois cas de gauche à droite, la force est attractive pour une position verticale $z < 0$, la déformation est inexistante pour $z = 0$ et pour $z > 0$ la force est répulsive. A droite, une série de forme de tige pour des valeurs de F différentes. La tige noire correspond à une déformation nulle ($F=0$). Les déformations situées sous la tige noire sont dues à des forces négatives, celles situées au-dessus de la tige noire sont dues à des forces positives. La modélisation est réalisée en considérant un point de contact entre la tige et la surface

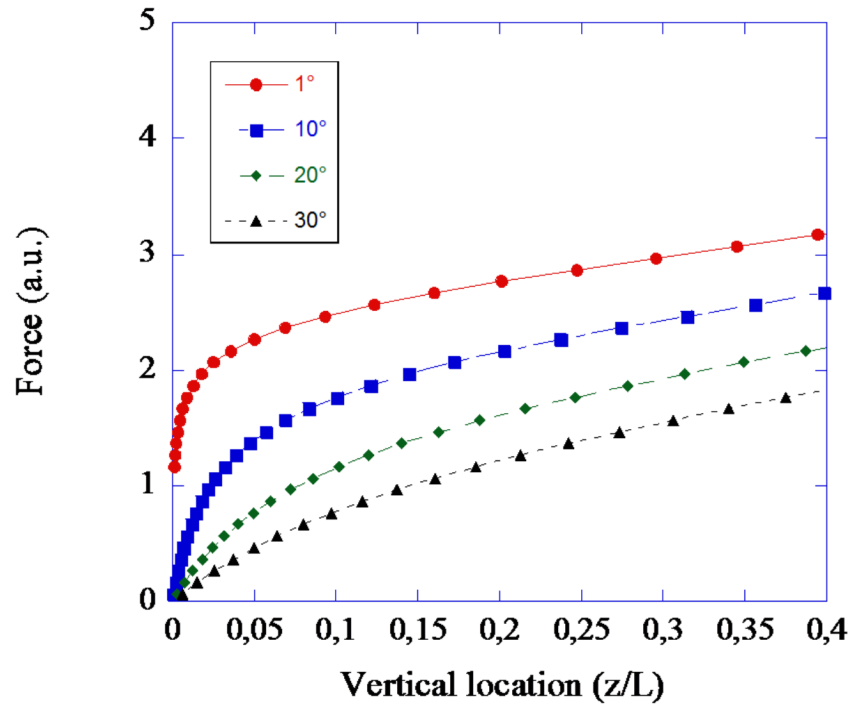


FIGURE 3.4 – Courbes de force-distance normalisées pour 4 valeurs de l'angle de fixation θ_0 .

augmentation de la force pour les faibles déplacements z suivi d'une augmentation à pente plus faible avec plateau à des compressions plus élevées.

3.3.2 Modèle des bâtons élastiquement liés

L'un des problème délicat à prendre en compte est l'influence des forces latérales sur le comportement du nanotube. Aussi, nous avons développé un modèle mécanique élémentaire qui permet d'introduire de façon simple le frottement d'un nanotube sur une surface dure. Ce modèle a un avantage certain par rapport au modèle de mécanique des milieux continus, c'est qu'il est facilement calculable : on peut jouer sur de nombreux paramètres physiques (force de frottement, angle de contact initial, positions des extrémités, constante de raideur...). Cette description revient à considérer un nanotube de carbone comme un ensemble de segments rigides reliés les uns aux autres par des ressorts de constante de torsion finie (Fig.3.5). La première étape consiste à donner l'énergie potentielle élastique totale du système à n bâtons :

$$E_p = \frac{1}{2} c_0 n \sum_{i=1}^{i=n} (\theta_i - \theta_{i-1})^2 \quad (3.7)$$

Où $c_0 = \frac{EI}{L}$, L étant la longueur des n bâtons mis bout à bout et θ_0 est fixé arbitrairement. Les contraintes géométriques sont données par : $H = \frac{L}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \cos\theta_i$ et $P = \frac{L}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \sin\theta_i$. On cherche les valeurs des angles pour lesquelles l'énergie potentielle est minimum tout en tenant compte des contraintes géométriques précédemment citées. Afin de chercher le minimum de l'équation 3.7 nous utilisons la méthode des multiplicateurs de Lagrange, pour cela nous introduisant une nouvelle fonction :

$$G(\theta_{i=1..n}, \lambda, \mu) = \frac{1}{2} c_0 n \sum_{i=1}^{i=n} (\theta_i - \theta_{i-1})^2 + \lambda \left(h - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \cos\theta_i \right) + \mu \left(p - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \sin\theta_i \right) \quad (3.8)$$

λ et μ sont les multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de l'équation 3.8 donne la position d'équilibre de chaque segments pour une position verticale h et une position horizontale p mais pour cela nous devons d'abord résoudre le système de

$n + 2$ équations suivant :

$$\forall i \in [1, n-1], (\theta_i - \theta_{i-1}) - (\theta_{i+1} - \theta_i) + \frac{\lambda}{c_0 n^2} \sin \theta_i - \frac{\mu}{c_0 n^2} \cos \theta_i = 0 \quad (3.9)$$

$$(\theta_n - \theta_{n-1}) + \frac{\lambda}{c_0 n^2} \sin \theta_n - \frac{\mu}{c_0 n^2} \cos \theta_n = 0 \quad (3.10)$$

$$h = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \cos \theta_i \quad (3.11)$$

$$p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \sin \theta_i \quad (3.12)$$

L'équation 3.9 correspond à la condition d'équilibre du i ème bâtons, du premier à l'avant dernier. La condition d'équilibre du dernier bâtons qui est en contact avec la surface est donnée par l'équation 3.10. Enfin les équations 3.11 et 3.12 sont les relations de fermetures qu'imposent les contraintes géométriques.

L'équation d'équilibre d'un segment est donnée par :

$$c_0 (\theta_i - \theta_{i-1}) - c_0 (\theta_{i+1} - \theta_i) + \frac{N}{n^2} \sin \theta_i + \frac{T}{n^2} \cos \theta_i \quad (3.13)$$

Où T et N sont respectivement les forces normales et tangentielles agissant sur le segment en contact avec la surface et qui se transmettent à tous les segments de la chaîne. En comparant les équations 3.9 et 3.10 à l'équation 3.13 on remarque que celles-ci correspondent aux équations d'équilibre de chaque segment. On peut également identifier les multiplicateurs de Lagrange : $\lambda = N$ et $\mu = -T$. La relation entre N et T et les orientations de tous les segments sont obtenues en résolvant le système de $n+2$ équations. Pour résoudre ce système nous allons donc fixer la valeur n . Le choix le plus judicieux serait de faire tendre n vers l'infini ce qui reviendrait à approcher la mécanique des milieux continus.

Nous allons traiter le cas où $n = 2$ qui est le cas le plus simple permettant une description de la flexion du nanotube (Fig.3.5). Le but est de tracer les courbes équivalentes aux courbes de force obtenues avec le modèle de mécanique des milieux continus, tracées sur la figure 3.4 et qui représentent la force normale subit par l'extrémité fixée de la tige en fonction du déplacement verticale ou de la flexion de la tige. Dans le cas du modèle à deux segments, nous traçons l'évolution de la force normale N en fonction de la distance H ou plus exactement $h = \frac{H}{L}$.

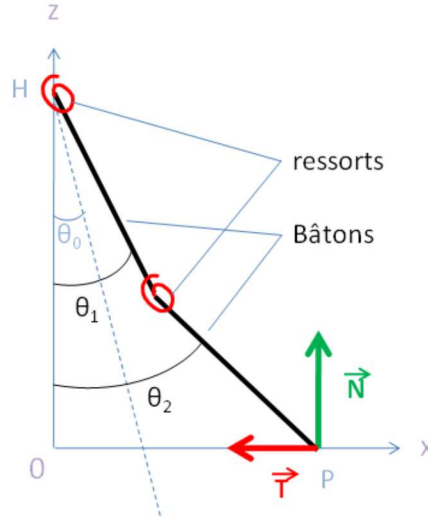


FIGURE 3.5 – Schéma des bâtons infiniment rigides et élastiquement liés appuyés sur une surface dure ($z=0$). $\vec{N}$ et $\vec{T}$ représentent respectivement les forces normales et tangentielles agissant sur l'extrémité du bâton en contact avec la surface.

Ce système, nous allons l'aborder suivant trois cas de figure :

i) nous verrons tout d'abord le cas du glissement parfait ($T = 0$), que nous avons vu dans la section précédente pour une tige continue.

ii) nous traiterons ensuite le cas le plus riche, en considérant un frottement fini ($T \neq 0$).

iii) Enfin, nous verrons le cas extrême où le segment reste bloqué sur la surface. Dans tous les cas on peut déterminer au préalable les expressions de N et de T en fonction des angles des deux segments θ_1 et θ_2 :

$$N(\theta_1, \theta_2) = 2c_0 \left[\frac{(2\theta_1 - \theta_2 - \alpha)\cos\theta_2 - (\theta_2 - \theta_1)\cos\theta_1}{\sin(\theta_1 - \theta_2)} \right] \quad (3.14)$$

$$T(\theta_1, \theta_2) = 2c_0 \left[\frac{(2\theta_1 - \theta_2 - \alpha)\sin\theta_2 - (\theta_2 - \theta_1)\sin\theta_1}{\sin(\theta_1 - \theta_2)} \right] \quad (3.15)$$

Avec

$$\theta_1 = \arctan\left(\frac{x}{h}\right) - \arccos\left(\sqrt{x^2 + h^2}\right) \quad (3.16)$$

$$\theta_2 = \arctan\left(\frac{x}{h}\right) + \arccos\left(\sqrt{x^2 + h^2}\right) \quad (3.17)$$

3.3.2.1 Glissement sans frottement

Dans le cas du glissement parfait, on détermine la force normale $N(\theta_1, \theta_2)$ en cherchant les valeurs de θ_1 et θ_2 pour lesquelles $T(\theta_1, \theta_2) = 0$. Les coordonnées cartésiennes sont ensuite déduites des équations 3.16 et 3.17 pour pouvoir tracer la courbe de force-distance (Fig.3.6(a)). A partir de la courbe de force, on peut aisément tracer l'évolution de la raideur en fonction du déplacement vertical (Fig.3.6(b)). Le comportement non-linéaire des courbes de force est semblable à celui obtenu à partir du modèle de la tige élastique. Les deux modèles peuvent être comparés en reportant sur un même graphe les courbes de force (Fig.3.7). On constate une bonne similitude des courbes de force sur des distances h/L inférieures à 0.4 ce qui correspond à peu près aux distances maximum que nous nous autorisons lors des mesures expérimentales. Cette correspondance montre que le modèle à deux bâtons, aussi simpliste qu'il soit, peut décrire d'une façon tout à fait acceptable la physique de la flexion de la tige élastique sur une surface dure. Encore une fois, le but de cette description n'est pas de reproduire les comportements donnés par le modèle de tige élastique, ce qui ne pourrait évidemment pas être le cas, mais de pouvoir explorer les différents comportements des nanotubes en présence d'une force tangentielle.

Nous verrons plus loin dans ce chapitre que expérimentalement on a accès à la raideur de l'interaction, qu'on considère être celle du nanotube. C'est donc particulièrement aux courbes de raideur comme celle présentée figure 3.6b) auxquelles nous allons nous intéresser dans la suite de cette étude.

3.3.2.2 Glissement avec frottements

Nous allons maintenant supposer que l'extrémité du segment en contact avec la surface frotte sur celle-ci. Un déplacement vertical Δz en H induit un déplacement horizontal Δx en P (Fig.3.8). Si on ne considère tout d'abord pas de frottement, l'extrémité libre du bâton se déplace de Δx_g (pas indiqué sur la figure 3.8). En considérant maintenant le frottement, cette même extrémité se déplace alors de $\Delta x_f < \Delta x_g$. Pour déterminer Δx_f , on cherche l'abscisse x_f telle qu'en x_f , le travail due au déplacement Δx_f sur la surface soit égal à la différence d'énergie potentielle due aux déplacements Δz et Δx_f . Ce qui donne en équation :

$$\int^{\Delta x_f} \mu_s N(x, h) = \Delta E_p(x, h) \quad (3.18)$$

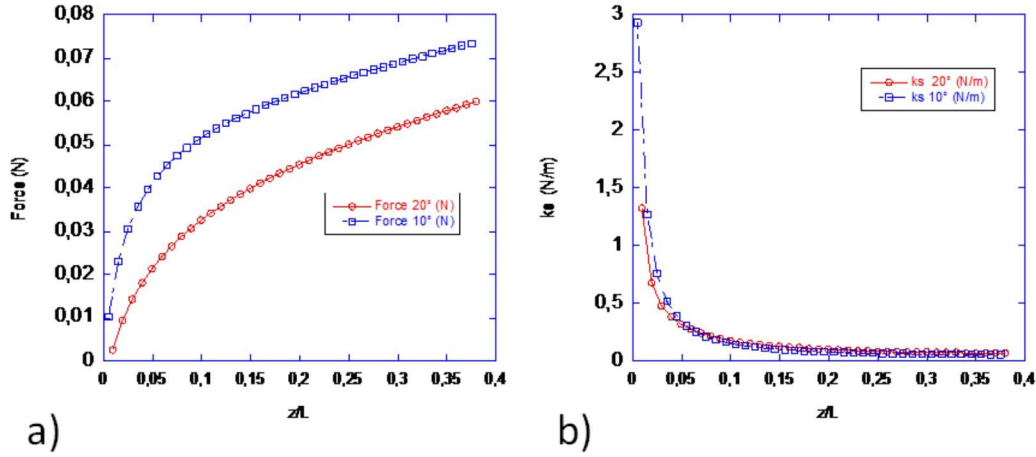


FIGURE 3.6 – Évolution de la force a) et de la raideur b) en fonction du déplacement vertical pour les angles $\theta_0 = 10^\circ$ et 20° . La force est déterminée en choisissant une constante de raideur $c_0 = 0.1 \text{ N/m}$. Les courbes sont tracées en fonction du déplacement vertical $z/L \equiv H/L$.

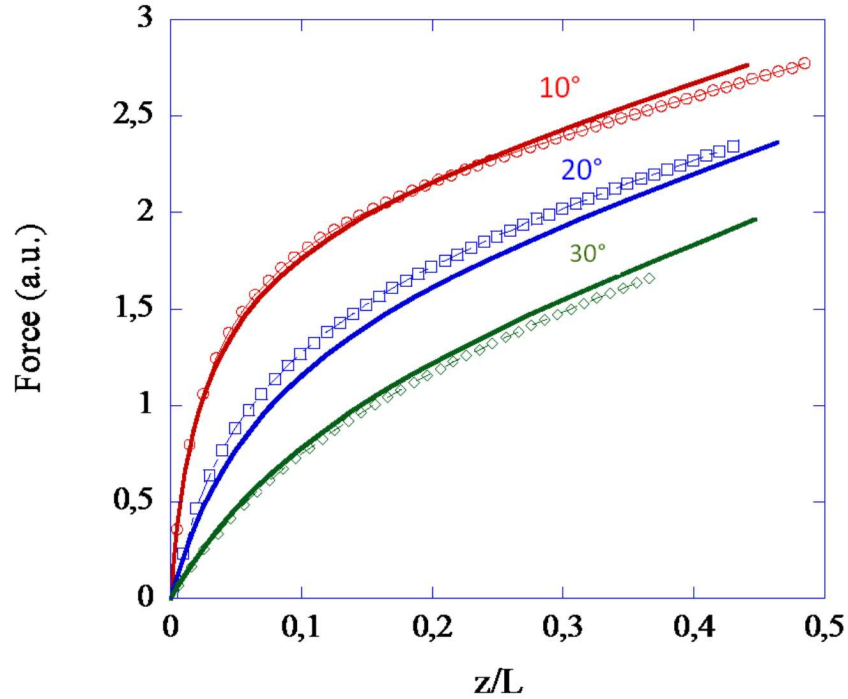


FIGURE 3.7 – Courbes de force calculées pour trois angles d'origine θ_0 avec le modèle de la tige élastique (traits continus) et le modèle à deux bâtons (points). Les deux modèles sont ajustés en jouant sur la valeur de c_0 . La force est volontairement indiquée en unité arbitraire car la valeur de la force n'est pertinente dans cette comparaison.

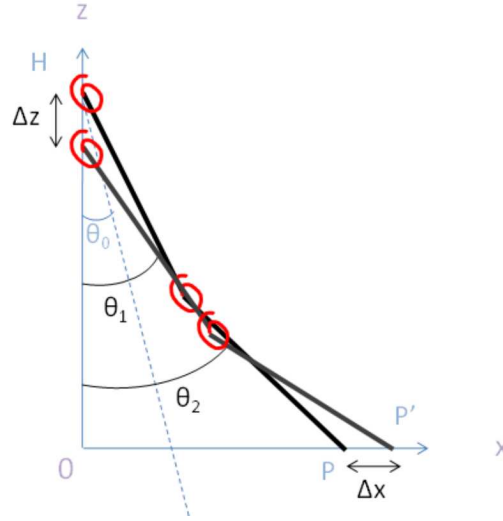


FIGURE 3.8 – Schéma des bâtons élastiquement liés glissant sur la surface. En traits noir, les positions initiales des segments et en traits gris leurs positions après un déplacement vertical Δz .

Où μ_s est le coefficient de frottement statique entre les deux solides. On ne trouve que peu d'informations sur le coefficient de frottement statique entre un nanotube de carbone et le graphite. ΔE_p est donc la différence d'énergie potentielle entre les deux positions et s'écrit :

$$\Delta E_p(x, h) = E(x_f, h + \Delta z) - E(x, h) \quad (3.19)$$

On détermine donc l'abscisse x_f qui nous permet, à partir des équations 3.16, 3.17 et 3.14 de calculer l'évolution de la force normale en fonction de la position vertical z . Pour déterminer la raideur dans ce cas particulier, on ne calcule pas directement la dérivée de la courbe de force mais nous allons considérer qu'un déplacement infinitésimal δz de la surface n'induit aucun déplacement en x du point de contact avec la surface. Cela revient à calculer la raideur point par point, c'est à dire, pour chaque nouvelle valeur de x_f en supposant un contact sans glissement (voir paragraphe suivant). Le résultat est présenté dans la figure 3.9.

La raideur figure 3.9 montre un comportement similaire à celui présenté dans la figure 3.6b). Par contre, pour un même angle θ_0 et en prenant les mêmes constantes de raideur c_0 , les deux calculs montrent des grandeurs différentes : les valeurs déterminées en considérant un frottement sont plus de dix fois supérieures à celles

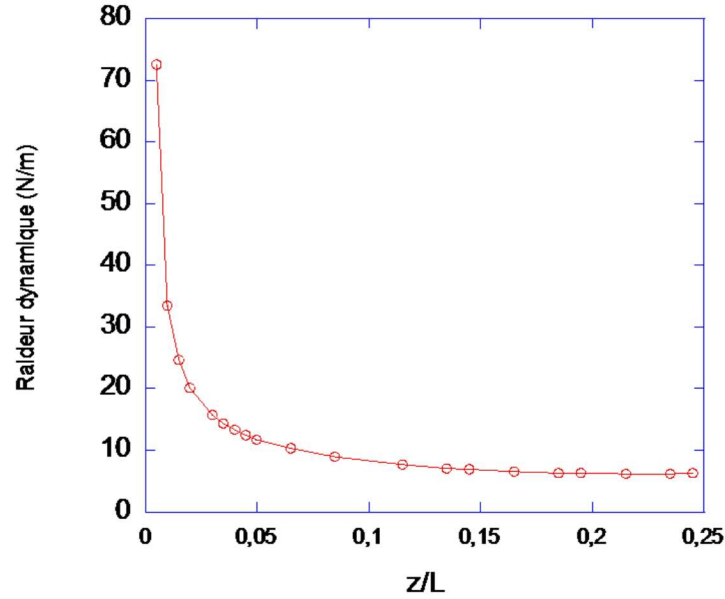


FIGURE 3.9 – Raideur dynamique du contact avec frottement en fonction du déplacement vertical normalisé pour un angle $\theta_0 = 10^\circ$.

obtenues dans le cas d'un glissement parfait. L'origine d'une telle différence vient de la façon de calculer la raideur, dans le premier cas on calcul la raideur statique (le point de contact peut se déplacer) et dans le second la raideur dynamique (le point de contact est fixe pour le calcul de la raideur).

3.3.2.3 Contact sans glissement

Considérons enfin un frottement tel que l'extrémité du bâton en contact avec la surface reste appuyée à cette dernière (Fig.3.10), c'est à dire sans déplacement en x . Comme précédemment, nous nous intéressons directement à la raideur du système à deux bâtons. La raideur est là aussi tracée en calculant la dérivée de la courbe de force $N(z)$ (Fig.3.11).

Le comportement de la raideur (Fig.3.11) est ici complètement différent des deux premier cas : il y a d'abord une augmentation de la raideur jusqu'à $z/L \sim 0,1$ suivi d'une décroissance semblable à une parabole. Notons que dans le cas où le point de contact est fixe sur la surface, l'évolution de la courbe de force et, a fortiori, de la raideur peut changer drastiquement avec les grandeurs utilisées : θ_0 et μ_s .

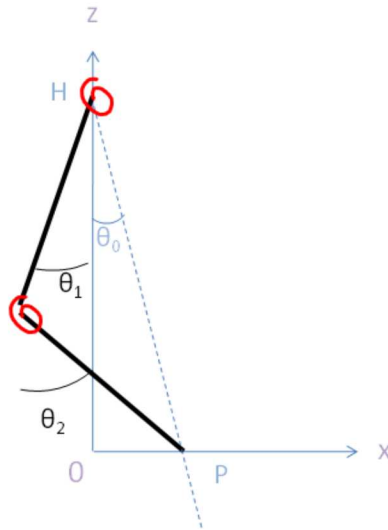


FIGURE 3.10 – Bâtons appuyé sur une surface dure. Le point de contact avec la surface P ne bouge pas durant la compression des bâtons.

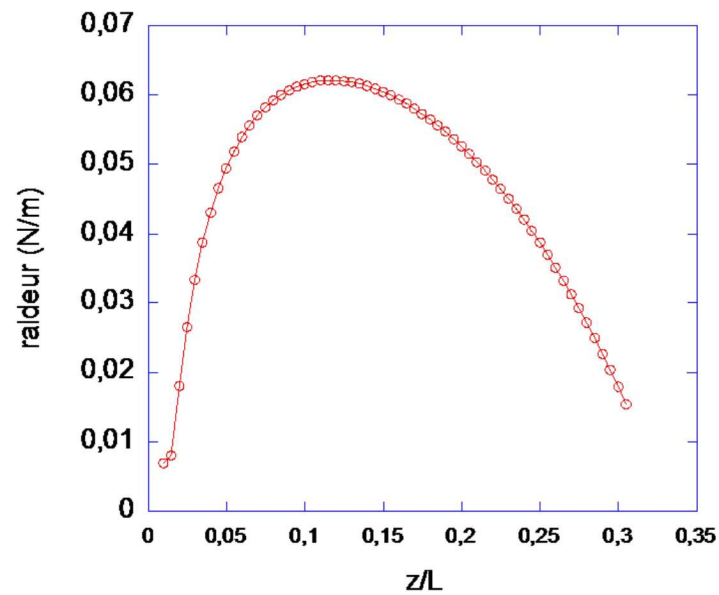


FIGURE 3.11 – Raideur du contact appuyé en fonction du déplacement vertical normalisé pour $\theta_0=10^\circ$.

3.3.3 Résumé

Le premier modèle de mécanique des milieux continus est le plus adapté à la description de la flexion d'un nanotube lors de la compression sur une surface dure, ce qui nous permet d'avoir une bonne idée du comportement mécanique d'un nanotube sur une surface dure et lisse comme le graphite (voir résultats expérimentaux). Le nanotube est ici décrit comme une tige élastique inextensible fléchissant au contact avec une surface dure et glissant sur celle-ci sans contact. Il est possible, à partir de cette description, de calculer le comportement de la courbe de force en fonction de la position verticale : le résultat prédit une augmentation non linéaire de la force avec la flexion de la tige (Fig.3.4), avec une augmentation plus ou moins forte en fonction de l'angle d'origine θ_0 (Fig.3.2). Néanmoins, ce modèle ne prend pas en compte le frottement de la tige, ou du nanotube, avec la surface. L'introduction d'une force tangentielle dans ce modèle nécessite une résolution numérique complexe. Nous avons développé un modèle dans le but de traiter simplement diverses situations de contact du nanotube avec la surface. Ce modèle décrit le nanotube comme un ensemble de bâtonnets infiniment rigides reliés les uns aux autres par des ressorts. Dans cette thèse, nous avons détaillé la version la plus simple de ce modèle, c'est à dire, la version à deux bâtons. Trois situations de contact ont été simulées : le cas d'un glissement parfait, celui d'un glissement avec frottement et celui d'un contact bloqué. Dans chaque situation nous avons pu déterminer l'évolution de la raideur en fonction de la position verticale (Figs.3.6b), 3.9 et 3.11). Le premier cas peut être comparé avec les résultats obtenus en utilisant le modèle de la tige élastique (Fig.3.7), et cette comparaison indique que le modèle à deux bâtons décrit le comportement mécanique du nanotube avec une bonne qualité. Dans les deux premiers cas (glissement parfait et glissement avec frottement) on retrouve les mêmes évolutions des raideurs, à savoir, une raideur forte en début de contact qui diminue rapidement et semble converger vers une valeur faible. Cependant on observe une différence de valeurs entre les deux cas de glissement ; on constate que les raideurs déterminées dans le cas du glissement avec frottement sont plus de dix fois supérieures aux mêmes raideurs évaluées dans le cas du glissement parfait.

Enfin, la description du cas le plus extrême où le point de contact avec la surface est fixe, montre une évolution de la raideur différente des deux situations précédentes. Ici, la courbe de raideur (Fig.3.11) décrit une parabole, avec une augmentation de la raideur avec la flexion des bâtonnets, la raideur passe par un maximum puis

décroît. Ce qui n'est pas développé dans ce rapport c'est que la forme même de cette "parabole" peut varier énormément avec les constantes utilisées (θ_0, μ_s), ce qui montre la sensibilité du comportement mécanique du système avec les paramètres physiques et géométriques.

3.4 Mode dynamique

Comme son nom l'indique, en mode de fonctionnement dynamique le levier est mis en oscillation par un piézoélectrique excitateur. Les amplitudes mises en jeu sont variables mais toujours bien inférieures à la longueur d'un levier, elles sont typiquement de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Ces faibles amplitudes d'oscillation permettent de traiter le levier comme un oscillateur harmonique au comportement linéaire, par contre ces mêmes amplitudes sont de l'ordre de grandeur ou inférieur aux diamètres des nanotubes de carbone que nous étudions. Nous passons outre cette remarque lorsque nous décrivons les modèles physiques présentés dans ce chapitre, par contre nous verrons qu'elle aura une importance capitale quand il s'agira d'interpréter les expériences visant à étudier le comportement mécanique des nanotubes de carbone sur une surface dure.

Ils existent deux modes dynamiques qui diffèrent par la forme du signal exciteur et par les paramètres d'oscillations maintenus constants. Mais nous allons nous concentrer sur un mode dynamique en particulier qui s'avère très bien adapté à la mesure de propriétés mécaniques ; il s'agit du mode modulation de fréquence (FM) ou originellement appelé non-contact résonant (NC-AFM).

3.4.1 Introduction au mode FM

A l'origine ce mode a été introduit en 1991 par Albrecht et son équipe pour s'affranchir du temps de réponse de l'oscillateur imposé par la détection de l'amplitude dans des conditions d'ultra haut vide [37]. Mais ce mode a pris son essor qu'en 1995 après la démonstration de sa capacité à obtenir un contraste à l'échelle atomique sur la reconstruction de la 7x7 du Silicium (111) [37,38,39], sur InP [40]. Cependant ce n'est pas tout à fait pour ces caractéristiques conditionnant une grande précision de mesure que ce mode a été choisi pour étudier les comportements mécaniques des NTC mais pour une spécificité qui est aussi liée à son principe de fonctionnement. Le mode de fonctionnement FM consiste à fixer un déphasage de $-\frac{\pi}{2}$ entre l'oscillateur et l'excitation (on est donc à la résonance) et maintenir l'amplitude de l'oscillation constante. Or lors des mesures en mode dynamique, les interactions du nanotube avec la surface de l'échantillon modifient les propriétés de l'oscillateur, à savoir, sa fréquence de résonance et son facteur de qualité. Les mouvements de l'oscillateur sont schématisés figure 3.12. Les signaux extraits sont alors le déplacement

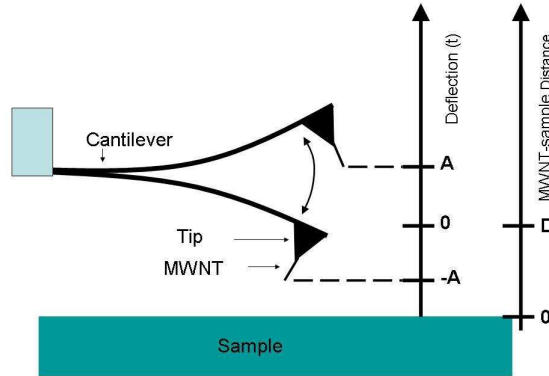


FIGURE 3.12 – définitions des paramètres expérimentaux. La pointe et le nanotube oscillent avec une amplitude A ce qui implique que la position instantanée de l'extrémité du nanotube soit comprise entre A et $-A$. D est la distance entre l'échantillon et le nanotube. Le nanotube touche la surface lorsque D est inférieur ou égal à A .

de la fréquence de résonance $\Delta\nu$ et l'amplitude d'excitation a_{exc} qu'il est nécessaire d'appliquer pour maintenir constante l'amplitude d'oscillation. Le déplacement de la fréquence de résonance dépend uniquement des forces d'interaction conservatives et l'amplitude d'excitation a_{exc} est fonction uniquement des pertes d'énergie de l'oscillateur en interaction. Ce mode permet donc de dissocier la mesure des interactions conservatives de celle des interactions dissipatives.

3.4.2 Rappel sur les oscillateurs en interaction : comportement linéaire

Le levier peut être assimilé à un oscillateur harmonique dont la masse, que nous noterons m^* , est la masse équivalente de l'oscillateur harmonique. L'essentiel des mesures ont été réalisées dans l'air, à pression atmosphérique ou dans un vide primaire, nous pouvons donc considérer que le milieu dans lequel évolue l'oscillateur est faiblement dissipant, ce qui implique que la force de frottement appliquée sur l'oscillateur sera proportionnelle à la vitesse et opposée au sens du déplacement :

$$f_f = -\gamma_0 \frac{\delta z}{\delta t} \quad (3.20)$$

L'équation du mouvement d'un tel système est :

$$m * \frac{\delta^2 z}{\delta t^2} = -kz - \gamma_0 \frac{\delta z}{\delta t} \quad (3.21)$$

En introduisant $\beta = \frac{\gamma_0}{m}$, l'équation 3.21 prend la forme d'une équation différentielle du second ordre à coefficients constants :

$$\frac{\delta^2 z}{\delta t^2} + \beta \frac{\delta z}{\delta t} + \omega_0^2 z = 0 \quad (3.22)$$

Avec $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ la pulsation propre de l'oscillateur. L'équation 3.22 a pour solutions :

$$z(t) = z_0 e^{-\gamma_0 \frac{t}{2}} \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.23)$$

où $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \beta^2/4}$. En mode dynamique, le levier est soumis à une force extérieure dépendante du temps et harmonique, venant du piezo électrique exciteur. En présence d'une telle force, la nouvelle équation du mouvement est :

$$\frac{\delta^2 z}{\delta t^2} + \beta \frac{\delta z}{\delta t} + \omega_0^2 z = \frac{f_{exc}}{m} \cos(\omega t) \quad (3.24)$$

En prenant une solution harmonique de la forme $z(t) = A e^{i\omega t}$, on obtient de l'équation 3.24 l'évolution de l'amplitude en fonction de la fréquence :

$$A(\omega) = \frac{f_{exc}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\beta\omega)} \quad (3.25)$$

L'amplitude réelle $|A(\omega)|$ s'écrit alors :

$$|A(\omega)| = \frac{f_{exc}}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \beta^2 \omega^2}} \quad (3.26)$$

De même, comme $A(\omega) = |A(\omega)| (\cos(\phi) + i \sin(\phi))$, on peut déterminer le déphasage ϕ de réponse de l'oscillateur à l'excitation :

$$\tan(\phi) = \frac{\beta\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (3.27)$$

Enfin, la solution générale de l'équation 3.24 s'obtient en ajoutant la solution de l'équation sans second membre (équation 3.23) :

$$z(t) = z_0 e^{-\gamma_0 \frac{t}{2}} \cos(\sqrt{\omega_0^2 - \beta^2/4} t + \varphi) + A \cos(\omega t + \phi) \quad (3.28)$$

Le premier terme décrit des oscillations dont l'enveloppe décroît exponentiellement, il s'agit du régime transitoire, le second terme représente l'état stationnaire de l'oscillateur imposé par le second membre de l'équation 3.24. On considère que l'oscillateur a atteint son état stationnaire après un temps $t \simeq 10\gamma_0^{-1}$.

Considérons maintenant le même oscillateur soumis à un champ de force, l'équation du système devient alors :

$$\frac{\delta^2 z}{\delta t^2} + \beta \frac{\delta z}{\delta t} + \omega_0^2 z = \frac{f_{exc}}{m^*} \cos(\omega t) + \frac{f(D, t)}{m^*} \quad (3.29)$$

$f(D, t)$ représente la force d'interaction pointe-surface et D est la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe ou du nanotube, dans le cas où le levier n'est pas défléchi. Nous ne considérerons que le cas simple où l'interaction sonde-surface ne dépend que de la position verticale ($f(D, t) \Rightarrow F(D + z)$) ainsi que des oscillations de faibles amplitudes. On peut alors faire un développement limité de la force d'interaction en puissance de z autour de la position d'équilibre D : $F(z) \simeq F(D) + (z - D)\nabla F(D) + O(z^2)$. En ne gardant que le premier ordre du développement limité, l'équation 3.29 peut se réécrire :

$$\frac{\delta^2 z}{\delta t^2} + \beta \frac{\delta z}{\delta t} + \omega_0^2 (z - D) = \frac{f_{exc}}{m^*} \cos(\omega t) + \frac{F(D)}{m^*} + \frac{\nabla F(D)}{m^*} (z - D)$$

ou encore

$$\frac{\delta^2 z}{\delta t^2} + \beta \frac{\delta z}{\delta t} + \frac{k - \nabla F(D)}{m^*} (z - D) = \frac{f_{exc}}{m^*} \cos(\omega t) + \frac{F(D)}{m^*} \quad (3.30)$$

$\nabla F(D)$ est le gradient de force à la position D soit la position centrale de l'oscillation, il a pour effet de déplacer la fréquence de résonance de l'oscillateur et conduit à une valeur dépendant de la distance du levier à la surface :

$$\omega_0^2(D) = \frac{k - \nabla F(D)}{m^*} = \omega_0^2 \left(1 - \frac{\nabla F(D)}{k} \right) \quad (3.31)$$

L'amplitude des forces interfaciales étant décroissantes avec la distance, une interaction attractive (respectivement répulsive) conduit à une diminution (respectivement augmentation) de la fréquence de résonance du levier. Dans le cas où la force appliquée résulte de la réponse élastique linéaire du matériau étudié et suit la loi de Hooke $\nabla F(D) = k_{eff}$, la raideur effective de l'interaction peut être déterminée à partir de la raideur de l'oscillateur k , du décalage en fréquence $\Delta\nu$ et de la fréquence

de résonance ν_0 :

$$k_{eff} = k \left[\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0} + 1 \right)^2 - 1 \right] \quad (3.32)$$

Malheureusement cette méthode ne nous renseigne que sur la raideur locale de l'interaction et ne nous permet pas de prédire l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la distance pointe-surface. Cette distance est variable lors d'un cycle d'oscillation du levier. Il nous faut adopter une autre approche afin de déterminer analytiquement les expressions décrivant les effets des interactions sur les paramètres de l'oscillateur.

3.4.3 Oscillateur en interaction : principe de moindre action et application au nanotube

Le but de cette approche est de décrire les effets de la force d'adhésion et de la force élastique à la fois sur le déplacement de fréquence et sur les courbes de dissipation lors d'un cycle d'oscillation du levier, qu'il y ait contact intermittent ou non de la tige élastique. L'objectif est de modéliser le comportement mécanique dans un cycle d'oscillation et la réponse mesurée par FM.

Le Lagrangien d'un oscillateur forcé amorti et sans interaction s'écrit :

$$L_0 = \frac{1}{4}m\dot{Z}^2 - \frac{1}{2}m\omega_0^2 Z^2 + F_0 Z \cos(\omega t) - \gamma_0 Z \dot{Z} \quad (3.33)$$

Expression pour laquelle le terme non conservatif de dissipation est évalué le long de la trajectoire physique, ce qui suppose que l'amplitude et la phase contenues dans le terme $\dot{Z}$ ne soient pas variées dans les calculs. A partir de la fonction d'essai harmonique $Z(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$ on obtient pour l'action calculée sur une période :

$S_0 = \int_0^T L_0 dt$ ou encore le lagrangien effectif $L_0 = S_0/T$, ce qui donne :

$$L_0 = \frac{1}{4}m\omega^2 A^2 - \frac{1}{4}m\omega_0^2 A^2 + \frac{1}{2}F_0 A \cos\varphi - \frac{\gamma_0}{2} A \omega \sin(\varphi - \varphi) \quad (3.34)$$

On peut alors traiter n'importe quelle force d'interaction F_i en prenant une expression du type $L_i = F_i(Z)Z$ où la force d'interaction est calculée le long de la trajectoire physique. On définit de la même façon un Lagrangien d'interaction effectif en moyennant sur une période $L_i = \frac{1}{T} \int_0^T F_i(Z) A \cos(\omega t + \varphi) dt$. Le lagrangien effectif

total est simplement la somme de ces deux expressions $L = L_0 + L_i$. L'application du principe de moindre action ou de façon équivalente les équations d'Euler-Lagrange sur le lagrangien effectif conduisent aux relations

$$\begin{cases} \frac{\delta L}{\delta A} = 0 \\ \frac{\delta L}{\delta \varphi} = 0 \end{cases} \quad (3.35)$$

Ce qui donne à partir des expressions de L_0 et L_i :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}m(\omega^2 - \omega_0^2)A + \frac{1}{2}F_0\cos\varphi + \frac{\gamma_0}{2}A\omega\sin(\varphi - \underline{\varphi}) + \frac{1}{T}\int_0^T F_i(\underline{Z})\cos(\omega t + \varphi)dt = 0 \\ -\frac{1}{2}F_0A\sin\varphi - \frac{\gamma_0}{2}A\omega\cos(\varphi - \underline{\varphi}) - \frac{1}{T}\int_0^T F_i(\underline{Z})A\sin(\omega t + \varphi)dt = 0 \end{cases} \quad (3.36)$$

Une fois la minimisation effectuée on peut poser $\underline{A} = A$ et $\underline{\varphi} = \varphi$, de plus on se place à la résonance, car on travaille en mode FM, soit à $\varphi = -\pi/2$. Les expressions précédentes se simplifient

$$\begin{cases} m(\omega^2 - \omega_0^2)A = -\frac{2}{T}\int_0^T F_i(Z)\cos(\omega t + \varphi)dt \\ F'_0 = \gamma_0 A\omega + \frac{2}{T}\int_0^T F_i(Z)\sin(\omega t + \varphi)dt \end{cases} \quad (3.37)$$

De plus la force d'excitation et la dissipation sont reliées en régime libre par l'équation $\gamma_0 A\omega = F_0$. En régime d'interaction on peut alors définir une dissipation effective (notée γ) par la relation $F'_0 = \gamma A\omega$. Posons

$$\begin{cases} f_i = \frac{2}{T}\int_{-T/2}^{T/2} F_i(Z)\cos(\omega t + \varphi)dt \\ g_i = \frac{2}{T}\int_{-T/2}^{T/2} F_i(Z)\sin(\omega t + \varphi)dt \end{cases} \quad (3.38)$$

f_i et g_i s'interprétant alors comme les composantes de Fourier de l'interaction calculées avec la convention sur l'origine des temps comme indiqué plus haut. En mode FM la pulsation n'est pas très éloignée de la pulsation libre soit $\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - 1 \simeq 2\frac{\Delta\omega}{\omega_0}$, on obtient les relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{1}{2kA} f_i \\ \gamma = \gamma_0 + \gamma_i \end{cases} \quad (3.39)$$

avec $\gamma_i = g_i/A\omega_0$, la dissipation supplémentaire liée à l'interaction. Pour le calcul des coefficients de Fourier il est plus simple d'introduire la variable $\theta = \omega t$ et compte tenu de la relation $Z = A\cos(\theta)$ (en effet le décalage en temps effectué plus haut ramène l'expression de la fonction d'essai à $Z = A\cos(\omega t)$), on aura :

$$\begin{cases} f_i = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F_i(\theta) \cos(\theta) d\theta \\ g_i = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F_i(\theta) \sin(\theta) d\theta \end{cases} \quad (3.40)$$

Comme nous l'avons vu plus tôt, si on considère le nanotube comme une tige élastique glissant sur une surface, la courbe de force-distance suit une évolution non linéaire. Afin de déterminer des expressions analytiques de l'évolution de la fréquence de résonance de l'oscillateur, On modélise en première approximation l'interaction du nanotube avec la surface en prenant une raideur différente dans la phase répulsive (k_r) et dans la phase attractive (k_a) avec une hystérésis entre l'aller et le retour (Fig.3.13). Au cours d'une période centrée sur un temps de référence correspondant à l'instant d'élongation maximale, on a d'une part une réponse différente dans la phase de compression et dans la phase d'élongation du nanotube et d'autre part une asymétrie lorsque l'on est en régime intermittent qui évidemment disparaît quand on est en régime de contact permanent (Fig.3.13). On aura donc des expressions différentes des coefficients de Fourier dans les régimes de contact intermittent et de contact permanent.

Régime intermittent :

$$F_i(\theta) = \begin{cases} -k_r(A\cos\theta - D) & \text{pour } -\theta_r \leq \theta \leq \theta_r \\ -k_a(A\cos\theta - D) & \text{pour } \theta_r \leq \theta \leq \theta_\Delta \end{cases} \quad (3.41)$$

Où les angles θ_r et θ_Δ (Fig.3.14) sont reliés aux temps de résidence (durée de la phase de compression) et à la durée de phase d'extension par les relations :

$$A\cos\theta_r - D = 0 \text{ soit } \theta_r = \arccos\left(\frac{D}{A}\right) \text{ et } D - A\cos\theta_\Delta = \frac{F_a}{k_a} = Z_a \text{ soit } \theta_\Delta = \arccos\left(\frac{D-Z_a}{A}\right)$$

Où F_a est la force d'adhésion ou force maximale d'extension que le nanotube peut supporter avant de lâcher et de revenir à sa position d'équilibre ($F_a = k_a\Delta$

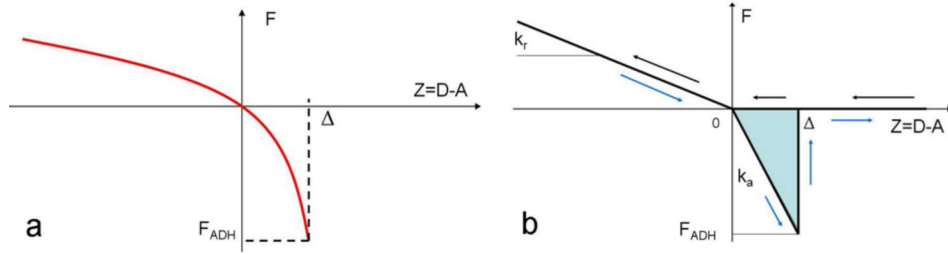


FIGURE 3.13 – Fig 5a, en rouge évolution de la force $F(Z)$ déterminée numériquement. F_{Adh} est la valeur de la force qui permet de décoller la poutre. Δ est la distance nécessaire pour décoller le nanotube de la surface. Fig 5b : simplification du comportement de la force avec la distance Z avec l'introduction du raideur k_r pour $Z > 0$ et une raideur k_a pour $Z < 0$. La zone bleutée montre le cycle d'hystérésis lié à l'adhésion.

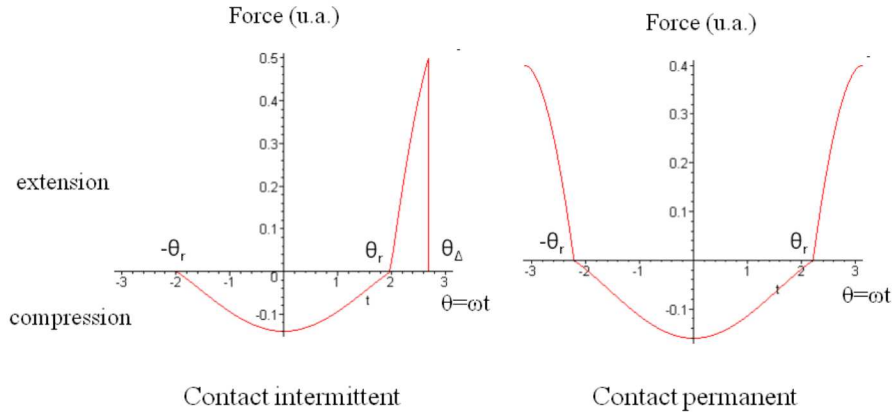


FIGURE 3.14 – Évolution de la force subie par le nanotube de carbone en fonction de la variable angulaire $\theta = \omega t$ pendant un cycle d'oscillation (de $-\pi$ à $+\pi$). Les réponses sont différentes en phase de compression et en phase d'extension du nanotube. Loin de la surface, sur la partie gauche de la courbe, la force exercée sur le nanotube est nulle jusqu'au premier contact qui apparaît à $-\theta_r$, ensuite le nanotube est comprimé. Dans la courbe retour (correspondant à $\omega t > 0$), le nanotube est à nouveau comprimé jusqu'à θ_r , puis est étiré jusqu'à θ_Δ . Noter l'asymétrie en régime de contact intermittent qui disparaît lors du passage en régime de contact permanent et qui s'accompagne d'une disparition de la dissipation. Cette asymétrie conduit à une dissipation [41].

dans la représentation simplifiée de la figure 3.13b)). On trouve

$$f_i = -\frac{2Ak_r}{\pi} \left(\frac{\theta_r}{2} + \frac{1}{4} \sin 2\theta_r - \frac{D}{A} \sin \theta_r \right) - \frac{k_a A}{\pi} \left[\frac{1}{2} (\theta_r - \theta_\Delta) + \frac{1}{4} (\sin 2\theta_r - \sin 2\theta_\Delta) - \frac{D}{A} (\sin \theta_r - \sin \theta_\Delta) \right] \quad (3.42)$$

Le décalage en fréquence est donc, en posant $d = D/A$ et $\delta = \Delta/A$:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{2\pi} \frac{k_r}{k} \left(\cos^{-1}(d) - d\sqrt{1-d^2} \right) - \frac{1}{4\pi} \frac{k_a}{k} \left[\cos^{-1}(d) - \cos^{-1}(d-\delta) - d\sqrt{1-d^2} + (d+\delta)\sqrt{1-(d-\delta)^2} \right] \quad (3.43)$$

Régime permanent :

$$F_i(\theta) = \begin{cases} -k_r(A\cos\theta - D) & \text{pour } -\theta_r \leq \theta \leq \theta_r \\ -k_a(A\cos\theta - D) & \text{pour } -\pi \leq \theta \leq -\theta_r \text{ et } \theta_r \leq \theta \leq \pi \end{cases} \quad (3.44)$$

f_i devient alors

$$f_i = -\frac{2Ak_r}{\pi} \left(\frac{\theta_r}{2} + \frac{1}{4} \sin 2\theta_r - \frac{D}{A} \right) - \frac{2Ak_a}{\pi} \left[\frac{1}{2} (\pi - \theta_r) - \frac{1}{4} \sin 2\theta_r + \frac{D}{A} \sin \theta_r \right] \quad (3.45)$$

Et le décalage en fréquence pour le régime permanent est :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{1}{2kA} f_i = \frac{1}{2\pi} \frac{k_r}{k} \left(\cos^{-1}(d) - d\sqrt{1-d^2} \right) + \frac{1}{2\pi} \frac{k_a}{k} \left(d\sqrt{1-d^2} - \cos^{-1}(d) + \pi \right) \quad (3.46)$$

Lorsqu'un déplacement de fréquence positif est principalement le résultat de la force répulsive élastique du nanotube, il existe une expression plus simple entre la déformation du nanotube et le déplacement vertical de la surface [42]. Ainsi, la description de l'interaction entre la pointe AFM terminée par un nanotube de carbone et le substrat devient plus aisée que lorsque la mécanique du contact entre en jeu, avec un contact élastique et une adhésion finie [43,44].

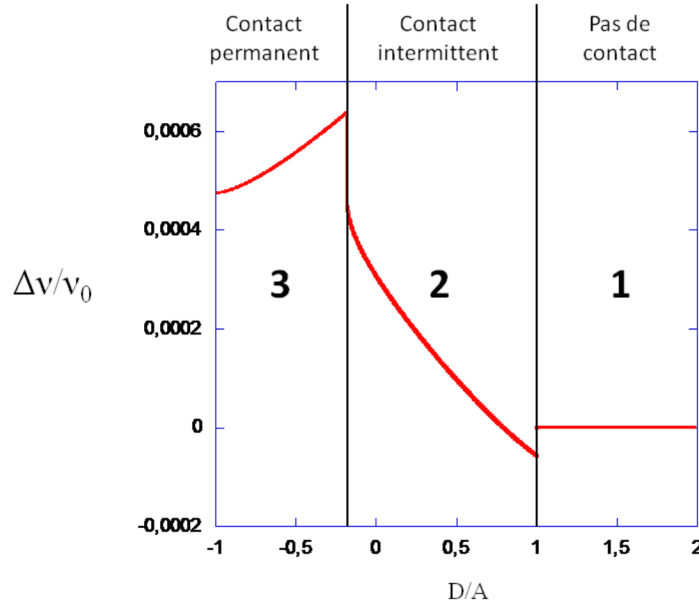


FIGURE 3.15 – Exemple de courbe d’approche de mode FM calculée à partir des équation 3.43 et 3.46. Cette courbe a été obtenue en utilisant les paramètres :

3.4.4 Courbe d’approche retrait en mode FM

Le principe d’une courbe d’approche-retrait est sensiblement le même qu’une courbe de force à ceci près que c’est un autre signal que la déflexion du levier qui est enregistré lors du cycle de montée et descente de l’échantillon vers le pointe. Dans le cas du mode FM, sont enregistrés simultanément le déplacement de la fréquence de résonance du levier et la dissipation, c’est à dire la tension qu’il est nécessaire d’envoyer au piezoélectrique excitateur pour maintenir l’amplitude du levier constante. Notons que l’origine de la dissipation que nous traitons est principalement due à l’hystérésis mécanique, ou asymétries entre l’aller et le retour de l’oscillation.

Dans la partie 1 de la courbe (Fig.3.15) le nanotube ne touche pas la surface et il n’y a pas d’interaction entre le nanotube et la surface. Le levier oscille alors à sa fréquence de résonance libre et le décalage en fréquence est nul. Quand la distance nanotube-surface est proche de l’amplitude d’oscillation, celui-ci commence à interagir avec la surface, la fréquence de résonance décroît alors très rapidement à cause des forces attractives. Lorsque l’échantillon se rapproche du nanotube, ce dernier commence à toucher la surface 2 et à subir une force répulsive. Le nanotube ne touche la surface que sur une partie du cycle d’oscillation : le nanotube touche de

façon intermittente la surface. Lorsque l'échantillon se rapproche, la force répulsive agit sur un temps plus long de la période d'oscillation, sa contribution est donc plus forte et le décalage positif de la fréquence augmente. Le domaine 3 représente le contact permanent, le nanotube ne quitte alors plus la surface. La transition entre le régime de contact intermittent et le régime de contact permanent est marquée par un saut de la fréquence de résonance.

3.4.5 Résumé sur le mode FM

Le mode FM-AFM pour modulation de fréquence consiste à fixer la phase de l'oscillateur à $-\pi/2$ et à maintenir l'amplitude d'oscillation constante. Les signaux extraits sont le déplacement de la fréquence de résonance Δf et l'amplitude d'excitation a_{exc} qu'il est nécessaire d'appliquer pour maintenir constante l'amplitude d'oscillation. Le déplacement de la fréquence de résonance dépend uniquement des forces d'interactions conservatives. L'amplitude d'excitation a_{exc} est fonction uniquement des pertes d'énergie de l'oscillateur en interaction. Le signal extrait de la boucle d'asservissement qui maintient l'amplitude d'oscillation A_0 constante est une mesure du coefficient d'amortissement du levier.

Les courbes d'approche retrait, en mode FM, sont obtenues en enregistrant les observables pendant un cycle de montée et descente de l'échantillon vers la pointe. Celles-ci peuvent être divisées en trois parties correspondant à des situations de contact différentes : non contact, contact intermittent et contact permanent. Nous avons dans cette partie introduit un modèle simple pour décrire le comportement des courbes d'approche retrait observées sur une surface dure avec un nanotube. Dans ce modèle, nous linéarisons les forces exercées par la surface sur le nanotube : pour cela, nous introduisons deux raideurs k_r et k_a correspondant respectivement aux pentes de la courbe de force linéarisée dans sa phase répulsive ($z > 0$) et dans sa phase attractive ($z < 0$) (Fig.3.13). Pour les contacts intermittent et permanent, nous avons déterminé des formules (équations 3.43 et 3.46) donnant l'évolution du décalage en fréquence du levier en fonction du déplacement vertical. En ajustant ces formules aux données expérimentales, nous sommes capables de déterminer les caractéristiques mécaniques du nanotube que sont k_r et k_a .

3.5 Bruit thermique d'un microlevier

Comme tout système mécanique nano et micrométrique, les effets de l'agitation thermique sur les leviers AFM est mesurable dès lors que la raideur du levier autorise la détection des fluctuations en flexion. Le bruit thermique du microlevier est utilisé depuis des années pour calibrer la raideur d'un levier AFM [45,46]. Nous verrons dans la prochaine section en quoi consiste la calibration de la raideur d'un microlevier, nous commencerons par décrire la dynamique d'un microlevier puis montrerons que le théorème d'équipartition de l'énergie nous permettra d'estimer la raideur. Au delà de la calibration de la raideur d'un levier, le bruit thermique à un autre avantage par rapport aux modes de fonctionnement de l'AFM que nous avons décrit des pages précédentes. En bruit thermique, la mesure est réalisée avec un très faible apport en énergie au système. En effet, à une température fixée, on ne peut apporter moins d'énergie à un système que l'énergie thermique $k_B T$, ce qui veut dire que lors des expériences en bruit thermique, le levier ne se meut que sous le seul effet de l'agitation thermique. En particulier si le levier est lui même couplé à un second système, tel qu'un ressort modélisant les interactions élastiques du CNT avec une surface dure, c'est un minimum de perturbations qui seront transmises. Nous montrerons qu'il est possible de mesurer ces interactions élastiques en n'utilisant que le forçage thermique [47], c'est à dire, en appliquant un forçage faible au système.

3.5.1 Calibration de la raideur d'un microlevier : modèle de la poutre encastrée

Nous allons dans cette partie décrire le principe de la calibration de la raideur du levier (à ne pas confondre avec la calibration que nous avons vu dans la section 3.2.2. et qui consiste à déterminer le facteur de conversion $V \rightarrow nm$). Notons qu'il existe plusieurs méthodes de calibration d'un microlevier [46,48,49,50]. Commençons par présenter la modélisation mécanique d'un levier en considérant, qu'à tout instant, le rayon de courbure correspondant à la flexion du levier est grand devant la longueur de celui ci, ou de façon équivalente, que le déplacement de son extrémité libre, est petite par rapport à cette longueur (Fig.3.16). Ces faibles sollicitations sont décrites par l'approche d'Euler-Bernoulli stipulant que le levier peut être réduit à un objet unidimensionnel et subir une flexion sans cisaillement (l'énoncé exact de la hypothèse du modèle d'Euler-Bernoulli est le suivant :

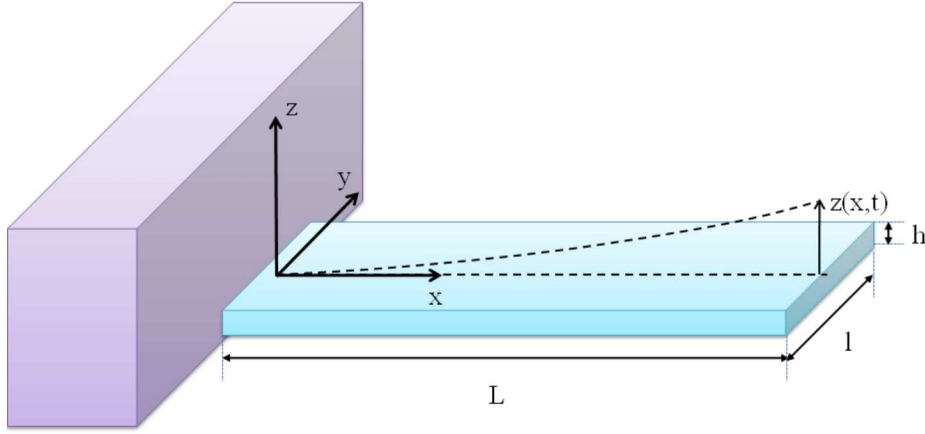


FIGURE 3.16 – Schéma d'une poutre de section rectangulaire, encastree à l'une de ses extremités et libre à l'autre.

-Les sections droites sont rigides et sont normales à la ligne centrale de la poutre, aussi bien dans les états déformés que dans l'état initial non déformé.

-L'inertie en rotation des sections droites est négligeable.).

En ne considérant donc qu'un mouvement uniquement transverse $z(x, t)$, en négligeant l'amortissement et sans force extérieure, l'équation cinématique du levier est donnée par [34] :

$$EI \frac{\delta^4 z(x, t)}{\delta x^4} + \rho_L S \frac{\delta^2 z(x, t)}{\delta t^2} = 0 \quad (3.47)$$

où $\rho_L S$ est la masse par unité de longueur. On utilise la méthode de séparation des variables, ce qui donne une solution de la forme $z(x, t) = \phi(x)A(t)$ et qui conduit aux équations différentielles suivantes :

$$\frac{\delta^2 A(t)}{\delta t^2} + \omega^2 A(t) = 0 \quad (3.48)$$

$$\frac{\delta^4 \phi(x)}{\delta x^4} + \frac{\omega^2 \rho_L S}{EI} \phi(x) = 0 \quad (3.49)$$

La première équation est celle de l'oscillateur harmonique non amorti où $A(t) = A_0 \cos(\omega t + \varphi)$. La seconde équation donne les modes propres d'oscillation du levier

modes	1	2	3	4
α_n	1,875	4,694	7,855	10,995
$\frac{k_n}{k_1}$	1	39,3	308	1182
$\frac{\omega_n}{\omega_1}$	1	6,22	17,55	34,39

TABLE 3.1 – Constantes α_n , raideurs et fréquences en fonction des 4 premiers modes propres du levier

avec les conditions aux limites suivantes : pour l'extrémité encastree $\phi(0) = 0$ et $\frac{\delta\phi}{\delta x}(0) = 0$. Pour l'extrémité libre on a $\frac{\delta^2\phi}{\delta x^2}(L) = 0$ et $\frac{\delta^3\phi}{\delta x^3}(L) = 0$, correspondant au fait que le couple et l'effort tranchant qui agissent sur la section transversale sont nulles à l'extrémité libre $z = L$. On montre que les modes propres peuvent s'écrire de la forme :

$$\phi_n(x) = \cos\left(\alpha_n \frac{x}{L}\right) - \cosh\left(\alpha_n \frac{x}{L}\right) - \frac{\cos(\alpha_n) + \cosh(\alpha_n)}{\sin(\alpha_n) + \sinh(\alpha_n)} \left[\sin\left(\alpha_n \frac{x}{L}\right) - \sinh\left(\alpha_n \frac{x}{L}\right) \right] \quad (3.50)$$

où les valeurs propres α_n sont fixés par l'équation caractéristique :

$$1 + \cos(\alpha_n)\cosh(\alpha_n) = 0 \quad (3.51)$$

Les solutions possibles de cette équation caractéristique sont données dans le tableau 3.1. On peut également noter que pour les valeurs de $n \geq 2$ l'approximation $\alpha_n \simeq (n - \frac{1}{2})\pi$ est une très bonne approche de la valeur numérique.

Les solutions $\phi_n(x)$ forment une base orthonormale :

$$\frac{1}{L} \int_0^L \phi_i(x)\phi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (3.52)$$

La solution générale de l'équation 3.47 peut alors s'écrire comme une somme infinie de solutions particulières telle que :

$$z(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t)\phi_n(x) \quad (3.53)$$

Il existe ainsi un ensemble de pulsations propres ω_n qui sont liées aux constantes α_n par la relation de dispersion :

$$\omega_n^2 = \alpha_n^4 \frac{EI}{\rho_L SL^4} \quad (3.54)$$

On peut remarquer que chaque mode d'oscillation peut être considéré comme un oscillateur harmonique indépendant dont la fréquence de résonance serait $f_n = \frac{\omega_n}{2\pi}$, la masse effective $m^* = \rho_L SL/4 = m/4$ (m étant la masse du levier) et la raideur $k_n = m^* \omega_n^2 = \frac{\alpha_n^4 EI}{4L^3}$ ou encore $k_n = \frac{\alpha_n^4 K}{12}$.

Nous allons maintenant voir comment se repartit l'énergie thermique sur l'ensemble de ces oscillateurs équivalents, et ce qui nous intéresse en particulier qui est de savoir de quelle façon l'énergie thermique totale stockée va agir sur la déflexion en bout de levier $z(L, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \phi_n(L)$. Le travail de Butt et Jaschke [45], basé sur le théorème d'équipartition de l'énergie nous permet de donner la fluctuation quadratique moyenne, en bout de levier, de chaque mode :

$$\langle z_n^2 \rangle = \frac{k_B T}{k_n} = \frac{12 k_B T}{\alpha_n^4 K} \quad (3.55)$$

Connaissant les valeurs théoriques des paramètres α_n , nous pouvons facilement calculer que 97,1% de l'énergie thermique disponible est stockée dans le premier mode d'oscillation.

Nous allons alors, dans la suite de l'étude, considérer le levier comme un oscillateur harmonique de masse ou coefficient d'inertie m^* et de raideur k_1 , avec une dissipation purement visqueuse et étant soumis à une force aléatoire $f_z(t)$. Nous adopterons également la notation $\omega_0 = \sqrt{k_1/m^*}$, la pulsation de résonance du premier mode. L'équation du mouvement qui régit ce système est :

$$m^* \frac{\delta^2 z}{\delta t^2} = -k_1 z - \gamma_0 \frac{\delta z}{\delta t} + f_z(t) \quad (3.56)$$

γ_0 est le coefficient de dissipation.

Si on passe dans l'espace de Fourier, l'équation 3.56 donne la fonction de réponse du système :

$$R(\omega) = k_1 \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + i \frac{\omega}{Q \omega_0} \right) \quad (3.57)$$

où le facteur de qualité $Q = m^* \omega_0 / \gamma_0$ a été introduit. Dans le cas où l'oscillateur est à l'équilibre thermique, le théorème de fluctuation-dissipation indique que la densité spectrale de puissance (PSD) est :

$$S_z(u) = \frac{4k_B T}{k_1 \omega_0} \frac{1/Q}{(1 - u^2)^2 + u^2/Q^2} \quad (3.58)$$

avec la fréquence normalisée $u = \omega/\omega_0$. Il est facile de mesurer un spectre de bruit thermique à partir d'un AFM, pratiquement tous les appareils commerciaux sont équipés d'un système d'acquisition du bruit thermique. Pour calibrer la raideur du levier c'est-à-dire déterminer k_1 , il suffit donc, d'après l'équation 3.58 d'enregistrer un spectre thermique puis de réaliser un fit de la courbe obtenue afin d'en extraire les paramètres ω_0 et Q . En particulier, la méthode que nous employons est celle-ci mais nous obtenons également du fit la valeur de la densité spectrale de puissance à la résonance $S_z(\omega_0)$, ce qui nous permet d'en déduire aisément la raideur de l'oscillateur :

$$k_1 = \frac{4k_B T Q}{S_z(\omega_0) \omega_0} \quad (3.59)$$

Dans la pratique, il faut faire attention à l'unité de la densité spectrale de puissance $S_z(\omega_0)$, car il faut qu'elle soit exprimée en m^2/Hz pour que l'équation 3.59 soit exacte. Le signal de déflexion étant à l'origine exprimé en Volt et non en mètre ou nanomètre, il est nécessaire d'avoir au préalable déterminer le facteur de conversion $V \rightarrow nm$.

La grande majorité des AFM commerciaux tel que l'Asylum MFP3D d'atomic-force que nous avons utilisé pour les mesures de bruit thermique utilisent cette méthode de calibration de la raideur car elle a l'avantage d'être rapide et ne nécessite aucune manipulation. Cette technique est efficace mais présente tout de même quelques sources d'incertitude telles que le facteur de conversion $V \rightarrow nm$ qui est présent au carré dans la mesure de la densité spectrale. Ce facteur de conversion est étroitement lié au positionnement du spot laser sur le bras de levier qui lui même va jouer sur la mesure de la raideur. En théorie, la mesure de la raideur s'effectue en bout de levier mais en pratique le spot a non seulement une taille finie mais n'est en plus jamais vraiment en bout de levier. Des études ont ainsi été faites par Proksch et al. sur l'influence de la taille finie et du positionnement du spot sur levier sur la calibration de la raideur [51].

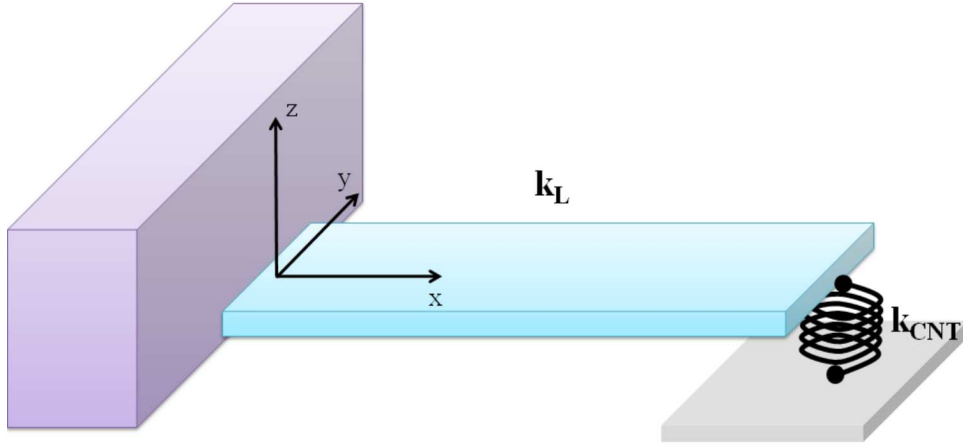


FIGURE 3.17 – Schéma d'une poutre encastree à une extremité et couplée à un ressort de l'autre.

3.5.2 Bruit thermique sur une poutre couplée à un ressort.

Intéressons nous au même problème de la poutre encastree en y ajoutant un ressort situé à l'extrémité libre de la poutre (Fig.3.17). La présence de ce ressort à pour but de modéliser les effets de la réponse élastique du nanotube coincé entre la pointe et la surface de l'échantillon.

Nous nous plaçons dans les mêmes approximations que précédemment, le mouvement transversal $z(x, t)$ est donc toujours régi par l'équation 3.47. La résolution est identique jusqu'à l'énoncé des conditions aux limites. La poutre est encastree en $x = 0$, donc les conditions ne changent pas en ce point et sont toujours : $\phi(0) = 0$ et $\frac{\delta\phi}{\delta x}(0) = 0$. En revanche, le ressort va modifier les conditions en $x = L$, celles-ci deviennent : $\frac{\delta^2\phi}{\delta x^2}(L) = 0$ et $\frac{\delta^3\phi}{\delta x^3}(L) = \frac{k_{CNT}}{EI}\phi(L)$. Dans le cas où $k_{CNT} = 0$, les conditions aux limites correspondent à celles décrivant la poutre encastree-libre, que nous avons vu, et si la raideur est infinie ($k_{CNT} = \infty$), cela correspond au cas d'une poutre encastree-appuyée. En introduisant k_L , la raideur du levier, on montre que les conditions au limites conduisent à l'équation caractéristique :

$$\frac{k_{CNT}}{k_L} = \frac{\alpha_n^3 (1 + \cos(\alpha_n) \cosh(\alpha_n))}{3 (\sinh(\alpha_n) \cos(\alpha_n) - \sin(\alpha_n) \cosh(\alpha_n))} \quad (3.60)$$

On peut noter qu'on retrouve bien l'équation caractéristique, $1 + \cos(\alpha_n) \cosh(\alpha_n) = 0$, d'une poutre encastree-libre pour $k_{CNT} = 0$. La résolution de l'équation 3.60 donne les variations des paramètres α_n en fonction de la constante de raideur du ressort

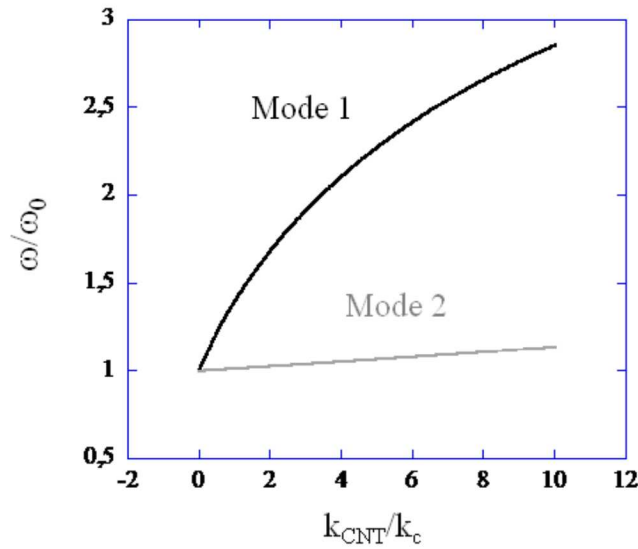


FIGURE 3.18 – Variations des fréquences propres ω_1 et ω_2 d'une poutre encastrée et couplée à un ressort, en fonction de la raideur du ressort k_{CNT} . Les fréquences propres sont normalisées à la fréquence propre du mode fondamental d'une poutre encastrée-libre : ω_0 . La raideur du ressort est normalisée à celle du levier.

k_{CNT} . Les équations 3.60 et 3.54 donnent les fréquences propres en fonction de la constante de raideur k_{CNT} (Fig.). On peut également tracer l'évolution du décalage en fréquence des différents modes de l'oscillateurs en fonction de la raideur du ressort et ainsi montrer que le premier mode de vibration est le plus sensible (Fig.3.18).

3.5.3 Mesures expérimentales de bruit thermique

Les spectres de bruit thermique sont enregistrés à des niveaux de compression différents du nanotube sur la surface de l'échantillon (Fig.3.19). Chaque changement de la position verticale implique un changement de la conformation du nanotube conduisant à des mesures mécaniques différentes. Il est bien sûr indispensable, lors des mesures de bruit thermique de déterminer au préalable la fréquence de résonance libre du levier. Pour cela il est préférable d'effectuer un spectre thermique au plus près de la surface sans toutefois que le nanotube ne touche l'échantillon. En effet, la raideur du levier est déterminée à partir de l'équation 3.59, et d'après cette équation, la raideur est fonction de la position de la fréquence de résonance mais aussi du facteur de qualité Q . Le facteur de qualité est lui même relié à la dissipation de

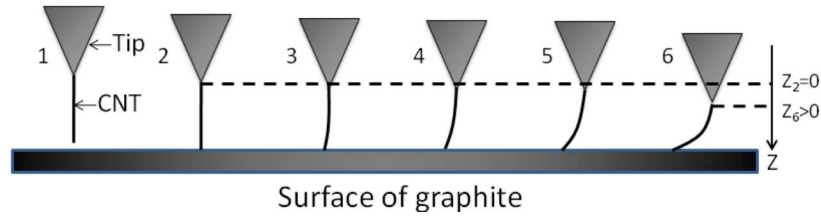


FIGURE 3.19 – Schéma des expériences de bruit thermique. Ce dessin représente 6 positions verticales différentes impliquant des compressions différentes des nanotubes. Pour $Z=0$ l'extrémité libre du nanotube touche juste la surface de l'échantillon. Plus Z augmente plus la distance entre la pointe et la surface diminue.

l'oscillateur, qui dans le cas d'un levier oscillant dans l'air est principalement liée à la viscosité de l'air, or près de la surface le levier "pince" l'air situé entre celui-ci et la surface ce qui a pour effet d'augmenter le coefficient de dissipation est donc le facteur de qualité. La raideur évaluée du levier sera alors légèrement différente si elle est mesurée loin ou près de la surface. La détermination de la raideur du nanotube étant faite à partir des équations 3.54 et 3.60 il est nécessaire d'évaluer k_l dans les conditions qui sont celles des mesures de ω c'est à dire lorsque le levier est proche de la surface.

Pour déterminer la raideur du nanotube il faut donc mesurer la position de la résonance du spectre thermique, ν_0 étant la fréquence de résonance libre, c'est à dire sans contact du nanotube avec la surface (Fig.), on en déduit la valeur du coefficient α à introduire dans l'équation 3.60 qui nous donne ensuite k_{CNT} . A noter que le rapport $EI/\rho_L SL^4$ qui n'est a priori pas connu mais peut aisément être évalué à partir de la pulsation libre ω_0 et du coefficient $\alpha_1 = 1,875$ pour un levier encastré-libre.

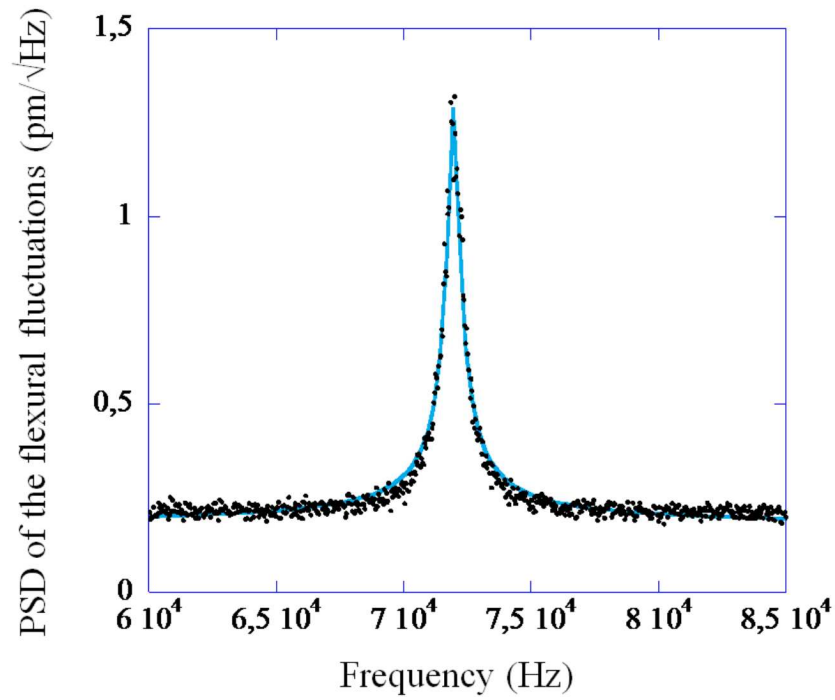


FIGURE 3.20 – Spectre de bruit thermique : densité spectrale de puissance en fonction de la fréquence mesurer proche d’une surface de graphite mais sans contact. En points noir les points expérimentaux. En ligne continue bleu le fit tracé à partir de l’expression 3.58, les paramètres du fit sont : $\nu_0 = 71960$ et $Q=150$.

3.5.4 Résumé sur le bruit thermique

Nous venons de voir quelle était la réponse mécanique d'une poutre, encastree à une extrémité et libre de l'autre, à une force aléatoire telle que le bruit thermique. Ce travail, qui est une reprise des études de Butt et al. [45], nous permet de poser les bases d'un mode d'étude original en AFM. L'objectif de ce mode de fonctionnement est toujours de sonder les propriétés mécaniques d'un nanotube mais en utilisant comme seule excitation du levier, l'agitation thermique. Dans le but de modéliser ce système, nous avons décrit le nanotube comme un ressort fixé entre la poutre et la surface (Fig.3.17), et nous avons déterminé une relation entre la raideur du ressort k_{CNT} en fonction de la fréquence de résonance de la poutre en interaction. Il nous est ainsi possible de déterminer la raideur de l'interaction pour différents niveaux de flexion du nanotube (Fig.3.19) en utilisant le bruit thermique : il s'agit donc d'une étude très peu perturbative contrairement aux mesures en mode FM.

Chapitre 4

Résultats et interprétations

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les nanotubes de carbone peuvent être séparés en deux grandes familles : les nanotubes de carbone multiparois (MWNT) et monoparois (SWNT). Les différences de géométrie qu'ils existent entre ces deux familles de nanotubes induisent de grandes différences de propriétés mécaniques. Les comportements des MWNT et des SWNT en flexion sur une surface dure sont par conséquent nettement différents, c'est ce que nous tentons de montrer dans ce chapitre. Nous séparons dans cette partie les données expérimentales obtenues avec les MWNT de celles obtenues avec les SWNT.

Le principe des mesures expérimentales a été introduit dans le chapitre précédent. Nous avons réalisé et présentons des mesures en mode contact, dynamique et bruit thermique avec des MWNT tandis que nous ne montrons que les mesures en mode contact et bruit thermique avec les SWNT.

4.1 Les multiparois

C'est fort de son expérience dans le domaine de l'AFM dynamique et en particulier du mode FM que le groupe de nanomécanique a il y a de cela 6 ans commencer les premières mesures de propriétés mécaniques de nanotubes de carbone comme sonde. Les premières mesures ont été réalisées sur des MWNT et ont montré que les contributions élastique et adhésives peuvent être dissociées [4,42,52].

Par la suite, les mesures de bruit thermique se sont avérées une excellente méthode d'investigation des propriétés mécaniques mais aussi du contact du MWNT sur la surface [47].

4.1.1 Mesures en mode dynamique

Les mesures présentées ci-dessous ont été réalisées sur des échantillons de graphite fraîchement clivés. Afin d'augmenter le facteur de qualité des leviers et ainsi la sensibilité des mesures, les expériences FM ont été enregistrées dans un vide modéré proche de 6mbar.

Le contact du tube sur la surface gouverne à la fois la réponse élastique et la perte d'énergie de l'oscillateur, cependant, nous ne nous intéresserons ici qu'aux déplacements de la fréquence de résonance du levier. Un ajustement des courbes expérimentales du déplacement en fréquence à partir des équations 3.43 et 3.46 va nous permettre de déterminer les paramètres k_r/k_l et k_a/k_l . Dans ces mêmes expressions, le paramètre $\delta = \Delta/A$ n'est pas une grandeur ajustable car Δ qui est la longueur nécessaire pour décoller le CNT est imposée par l'expérience, elle est de plus unique pour un CNT et invariant suivant l'amplitude d'oscillation.

La figure 4.1 présente l'influence de l'amplitude d'oscillation du levier sur les courbes de décalage en fréquence. Comme on pouvait s'y attendre, l'amplitude d'oscillation influe sur la distance du contact intermittent. La distance du contact intermittent est égale à deux fois l'amplitude d'oscillation auxquelles il faut retrancher la longueur Δ , soit $2A - \Delta$. La longueur du contact intermittent sur la courbe noir de la figure 4.1 ($A = 50nm$) est de 45nm, tandis que la courbe rouge ($A = 100nm$) donne une longueur de contact intermittent de 150 nm, soit une différence de 105 nm, près de deux fois la différence d'amplitude. La longueur Δ ne dépendant pas de l'amplitude, on retrouve la distance du contact intermittent, $2A - \Delta$. L'amplitude d'oscillation joue également un rôle sur l'intensité du décalage en fréquence avec pour les faibles amplitudes un plus fort décalage négatif de la fréquence au début du contact et un plus grand décalage positif à la limite entre le contact intermittent et permanent. Dans la zone de contact intermittent, la pente positive de décalage en fréquence est aussi plus élevée pour les faibles amplitudes d'oscillation.

Les paramètres de fit k_r/k_l et k_a/k_l obtenus sur les courbes d'approche en mode FM à des amplitudes d'oscillation différentes sont présentés figure 4.3. Les représentations du décalage en fréquence en fonction de la distance normalisée montre un comportement proche de la courbe théorique présentée figure 3.15. Les courbes théoriques s'ajustent très bien aux données expérimentales, les paramètres extraits des fits figure 4.2 sont tracés dans la figure 4.3. Le bon ajustement des courbes théoriques sur les données expérimentales suggère que comme le modèle le prévoit les

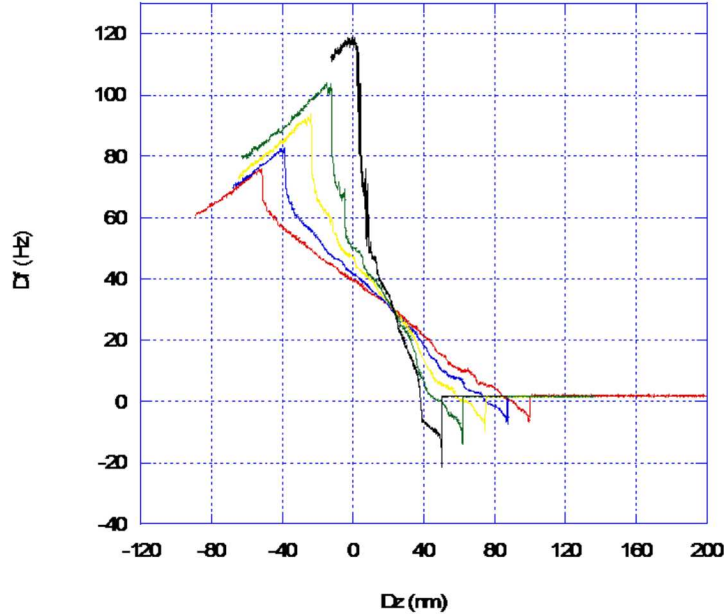


FIGURE 4.1 – Courbes d’approche en fréquence à plusieurs amplitudes du levier ; 100 nm (rouge), 87,5 nm (bleu), 75 nm (jaune), 62,5nm (vert), 50 nm (noir). Ces mesures ont été réalisées dans l’air à une pression de 8mbar, sur une surface de graphite fraîchement clivée.

interactions conservatives du nanotube avec la surface n’ont pas comme seule origine la répulsion élastique du MWNT mais sont aussi liées à l’adhésion du MWNT sur la surface. En particulier, de cette raideur d’adhésion on peut en déduire la force d’adhésion F_{adh} (voir figure 3.13).

Dans le modèle que nous avons présenté, nous avons supposé que les raideurs attractive et répulsive sont des constantes, a fortiori, elles ne dépendent pas de l’amplitude d’oscillation, les résultats exposés figure 4.3 semblent le confirmer. Pour une raideur de levier de 20 N/m , les raideurs d’adhésion et répulsive obtenues sont : $k_{adh} \simeq 0.036\text{ N/m}$ et $k_r \simeq 0.016\text{ N/m}$.

4.1.2 Mesures en mode contact

Les expériences en mode contact ont également été réalisées sur des échantillons de graphite fraîchement clivés. Les courbes de force montrées dans la figure 4.4 ont été enregistrées lors d’une approche du MWNT vers la surface de graphite. Les courbes de force montrent une forte augmentation de la force exercée sur le

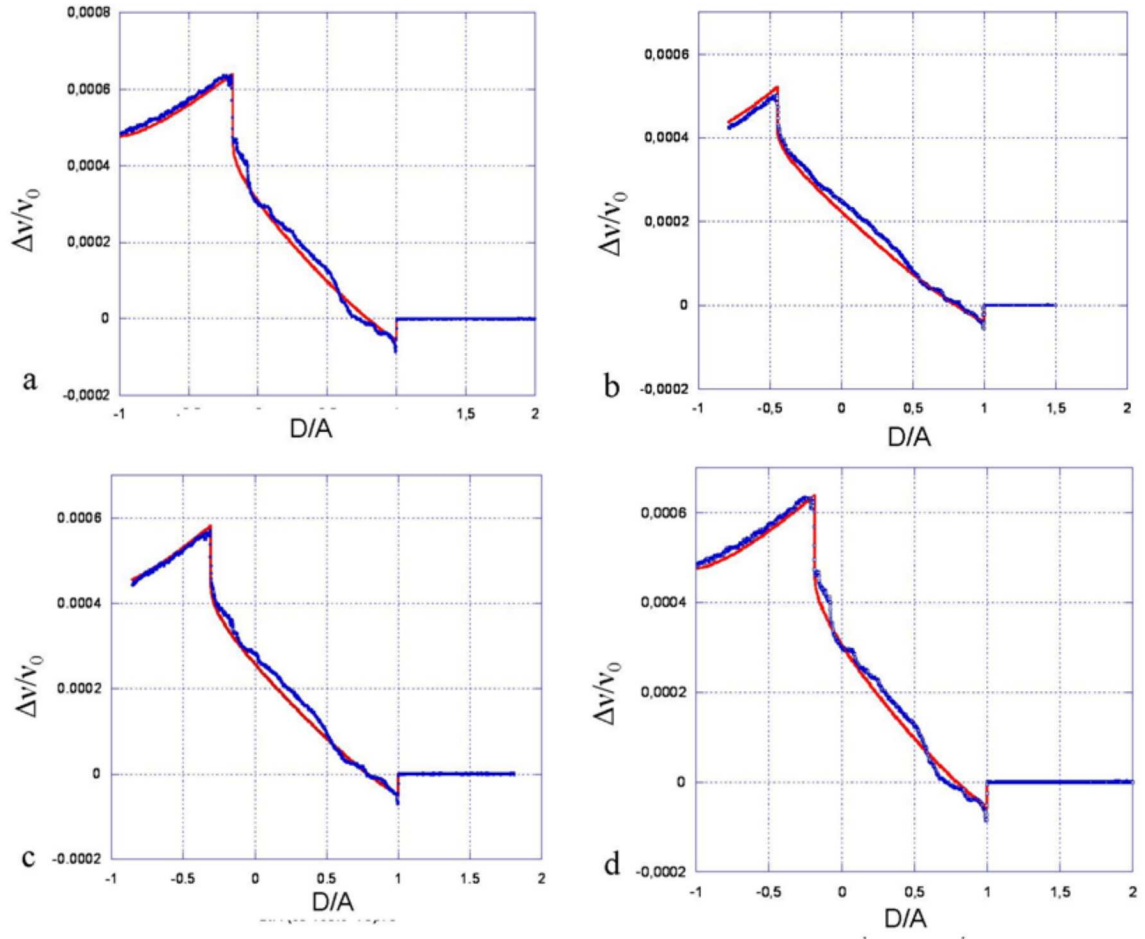


FIGURE 4.2 – Variations de la fréquence de résonance réduite, expérimentales (bleu) et modélisées (rouge) à partir des équations 3.43 et 3.46, par rapport à la distance normalisée $d=D/A$. les résultats présentés ici ont été obtenus pour quatre amplitudes d'oscillation : 100 nm (a), 87 nm (b), 75 nm (c) et 62 nm (d). Caractéristiques du levier (Nanosensors type NCL) : $f_0 = 163920\text{Hz}$ et $Q = 1300$ à 6mbars.

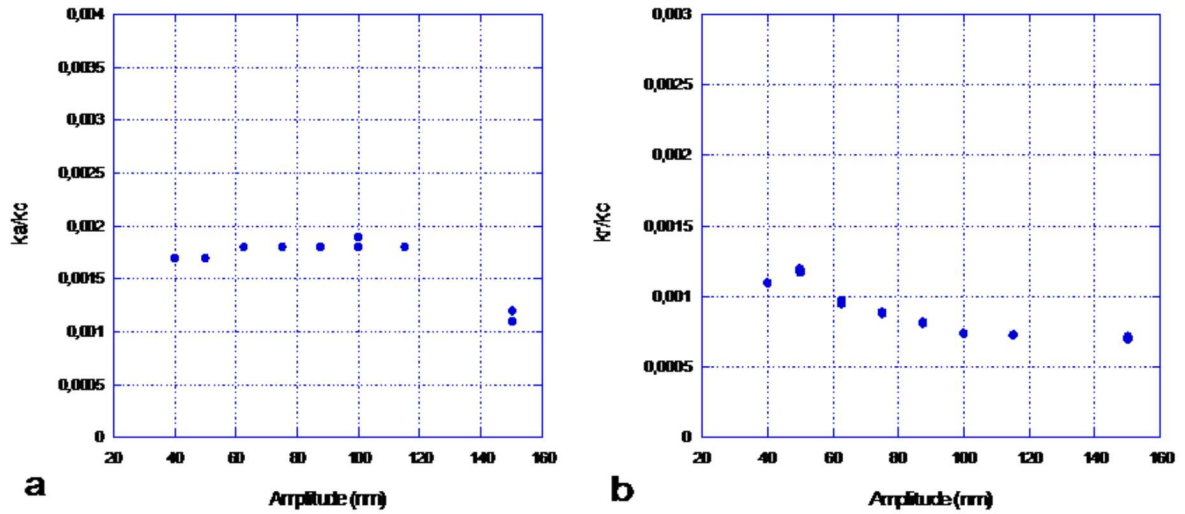


FIGURE 4.3 – Variations des raideurs attractives et répulsives relatives en fonction de l’amplitude des oscillations. a : rapport de la raideur attractive sur la raideur du levier. b : rapport de la raideur répulsive restant sur la raideur du levier.

levier au début du contact du nanotube sur la surface. L’évolution de la force est non linéaire telle que le prévoit le modèle de la tige élastique glissante, développé dans la section 3.3. L’augmentation de la force va en diminuant, les dérivées des courbes de force décroissent jusqu’à se rapprocher d’une raideur nulle (bas de la figure 4.4). Les raideurs des MWNT calculées à partir des courbes de force donnent des valeurs maximum de 1 et 0.1 N/m. Ces résultats semblent bien montrer que lors des expériences en mode contact le MWNT glisse sur la surface. Cependant le modèle de la tige élastique glissante ne prend pas en compte l’adhésion du nanotube sur la surface qui rentre de plus en plus en compte au fur et à mesure que le MWNT glisse sur la surface de même que des effets de “stick-slip” peuvent apparaître.

4.1.3 Mesures de bruit thermique

Le forcing par bruit thermique impose des oscillations du levier de 2 ou 3 ordres de grandeur inférieurs au diamètre d’un MWNT. Ainsi, on ne parle pas de cycle d’oscillation comme pour le mode FM et à chaque position verticale le MWNT correspond à une pente locale de la courbe de force. Autrement dit, chaque position verticale implique un déplacement de la fréquence de résonance auquel est associé une raideur. Le position de la fréquence de résonance est obtenue en fittant les

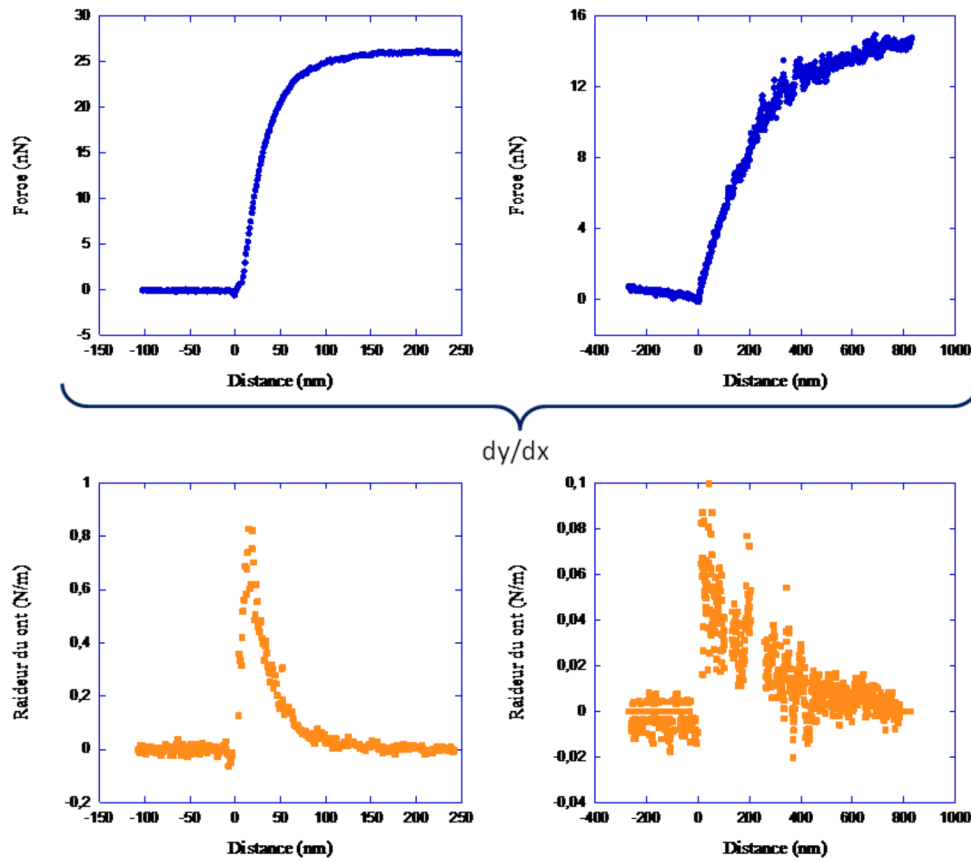


FIGURE 4.4 – Courbes de force expérimentales en mode contact pour deux MWNT différents (en haut). A partir de ces données il est possible de calculer les dérivées correspondantes (en bas). Caractéristiques des leviers (Nanosensors type PPP-FMR) : à gauche $f_0 = 62940 \text{ Hz}$, $Q = 110$ et $k_l = 1,7 \text{ N/m}$, à droite $f_0 = 71560 \text{ Hz}$, $Q = 110$ et $k_l = 2,5 \text{ N/m}$.

spectres thermiques comme le montre la figure 3.20. La précision à laquelle est déterminée la position de la fréquence de résonance dépend étroitement de la forme du pic lorentzien. L'évaluation du facteur de qualité est moins précise et en particulier quand le MWNT touche peu la surface soit les positions pour lesquelles le décalage en fréquence est fort.

La figure 4.5 montre le principe des mesures de bruit thermique; un spectre de densité spectrale de puissance (PSD) est enregistré pour une position verticale donnée, cette position est changée, un nouveau spectre est enregistré et ainsi de suite jusqu'à obtenir le nombre de points souhaités. Il va de soit que la position verticale de la pointe par rapport à la surface est maintenue fixe pendant l'acquisition d'un spectre, cependant on ne peut s'affranchir des dérives thermiques du piezo qui s'avèrent être un des soucis majeur des expériences de bruit thermique. Afin de limiter au mieux ce problème de dérive, les temps d'acquisition des spectres sont limités, mais bien sûr si le temps d'acquisition d'un spectre est réduit sa résolution en fréquence diminue, il faut donc trouver le compromis entre la rapidité d'acquisition et une résolution suffisamment bonne pour pouvoir traiter de façon précise les données.

La plupart des résultats suivent le comportement présenté dans la figure 4.6, à savoir un fort décalage de la fréquence de résonance dès les premiers instants du contact, ensuite, avec l'avancement du contact, ce décalage tant à se réduire fortement puis plus doucement jusqu'à tendre vers une très faible valeur. La raideur effective qui en est déduite à partir des équations 3.54 et 3.60 suit la même évolution.

La valeur de la constante de raideur du MWNT mesurée ainsi que son évolution en fonction du déplacement vertical de la pointe peuvent varier fortement d'un MWNT à l'autre (Fig.4.7). Les raideurs maximum vont de 0.2 à 8 N/m suivant le nanotube, et pour chaque MWNT les mesures ont été répétées plusieurs fois, donnant toujours la même évolution des raideurs, ce qui montre la robustesse des résultats. Ces différences pourraient être expliquées par le seul fait que les caractéristiques géométriques des MWNT (longueur, taille) ne sont pas les même. Cependant, les variétés géométriques des MWNT n'expliquent pas la diversité des variations de raideur avec le déplacement vertical. De plus l'argument des caractéristiques géométriques n'est pas le seul à pouvoir rendre compte de telles différences dans les raideurs mesurées, la situation de contact du nanotube sur le graphite peut également en être à l'origine.

On peut remarquer l'originalité du comportement de la raideur sur le graphe d)

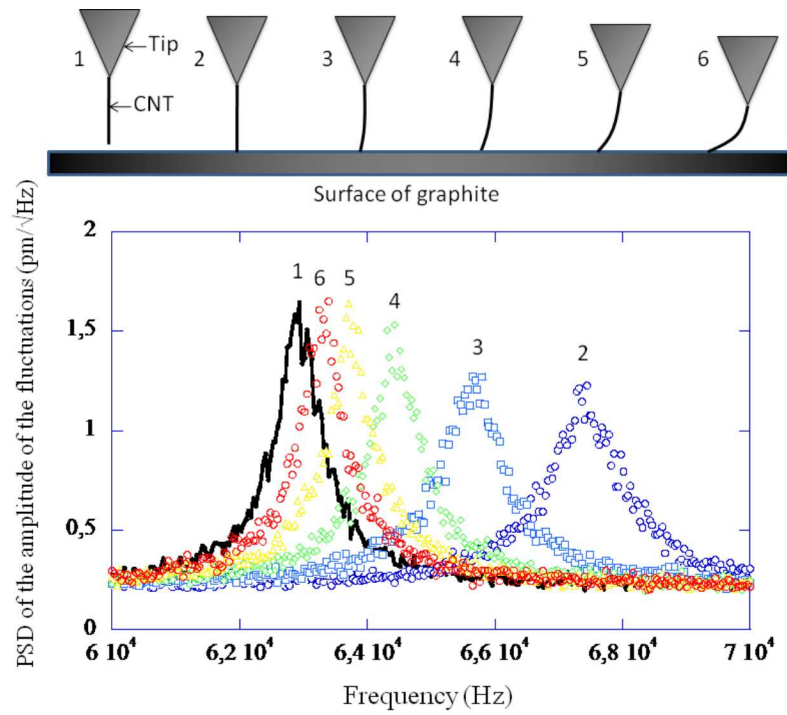


FIGURE 4.5 – En haut, schéma des expériences de bruit thermique (voir Fig.3.19) et en bas, spectres thermiques correspondant à 6 positions verticales différentes (voir texte). Le spectre 1 a été enregistré alors que l'extrémité libre du CNT se trouvait à 100nm de la surface ($z = -100$ nm). Les spectres suivants (de 2 à 6) correspondent aux positions verticales : $z = 10, 30, 100, 300$ et 600 nm respectivement.

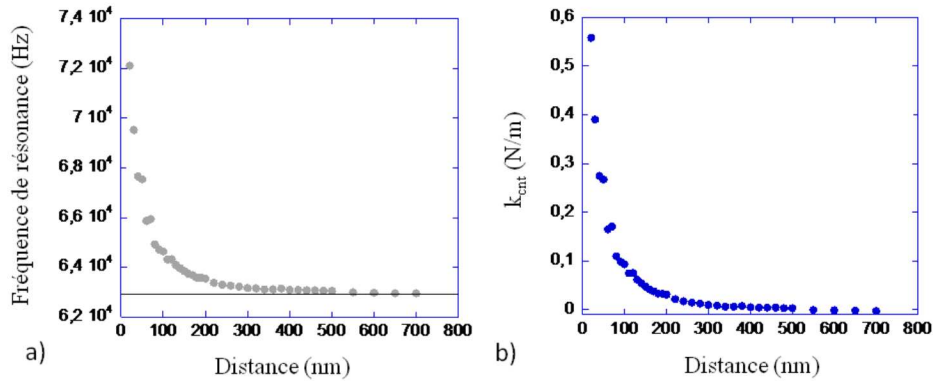


FIGURE 4.6 – Données expérimentales extraites des spectres thermiques enregistrés à des positions verticales différentes (axe des abscisses) avec un MWNT. a) ce graphe donne la position en fréquence des pics de résonance du levier en fonction du déplacement vertical du nanotube sur la surface de graphite. La fréquence de résonance du levier sans interaction du nanotube avec la surface est indiquée par la ligne noir horizontale et est de 62924Hz. b) évolution de la raideur du nanotube en fonction du déplacement vertical, déduite du graphe a) à partir des équations 3.54 et 3.60.

de la figure 4.7. Cette évolution de la raideur peut rappeler le comportement décrit par le modèle mécanique à deux bâtons dans le cas d'un contact appuyé (Fig.3.11). Dans le cas théorique, le contact est considéré comme toujours appuyé soit sur toute la distance z/L et y compris lorsque z/L tend vers 0. Expérimentalement, il est difficile d'imaginer le même comportement car on peut penser que lorsque la flexion du nanotube est forte et donc l'énergie élastique stockée importante, la force de frottement ne suffit plus pour maintenir le point de contact qui se déplace alors sur la surface pour adopter une nouvelle position. Ce phénomène est décrit dans la section 2.3 et en particulier sur la figure 2.14.

4.1.4 Discussion

Commençons par discuter de la pertinence du modèle de la poutre couplée à un ressort par rapport aux données expérimentales. Une façon de s'assurer de son efficacité est de comparer les rapports théoriques et expérimentaux des deux premiers modes de vibration tel qu'il est fait dans la figure 3.18. Les données des quatre MWNT présentés dans la figure 4.7 sont représentées dans ce graphe. On remarque une différence significative dès que le décalage de fréquence atteint des valeurs supérieures à 20% de la fréquence de résonance mesurée sans interaction. Pour des

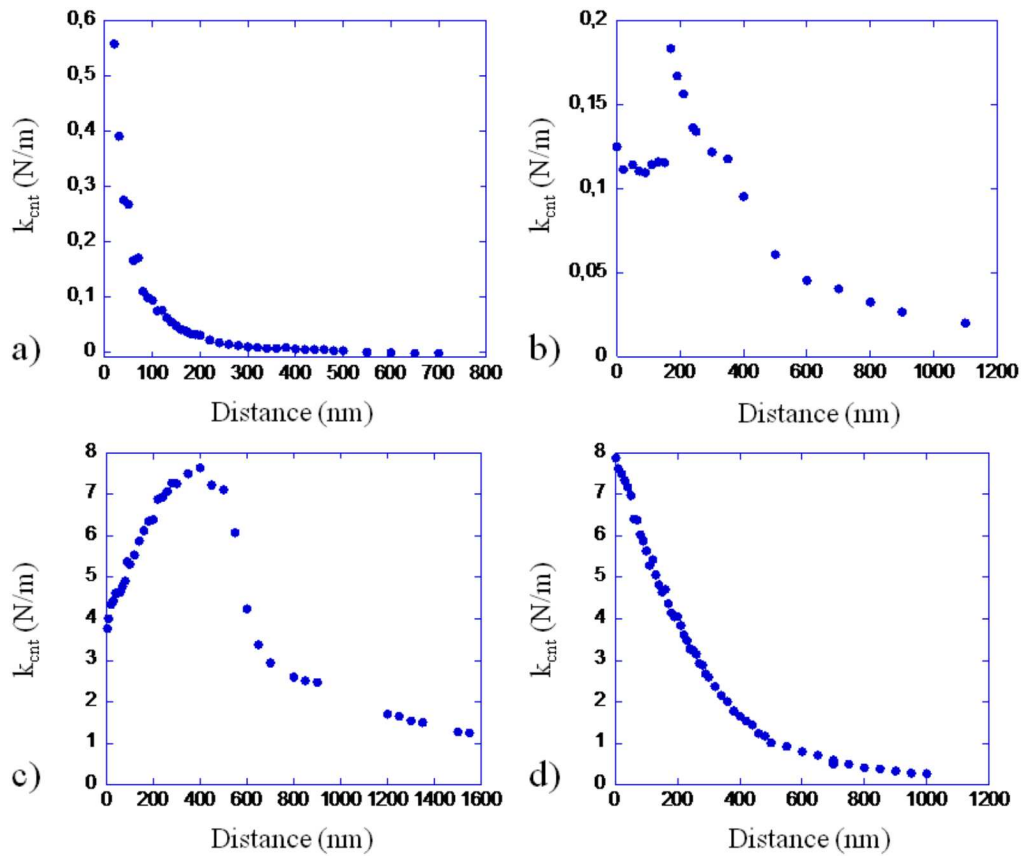


FIGURE 4.7 – Évolution de la constante de raideur pour quatre MWNT-sonde en fonction du déplacement vertical du nanotube vers une surface de graphite. Caractéristique des leviers : a) $f_0 = 62940\text{Hz}$, $Q = 110$ et $k_l = 1,7\text{N/m}$, b) $f_0 = 68385\text{Hz}$, $Q = 135$ et $k_l = 2,2\text{N/m}$, c) $f_0 = 71560\text{Hz}$, $Q = 110$ et $k_l = 2,5\text{N/m}$ et d) $f_0 = 71957\text{Hz}$, $Q = 120$ et $k_l = 2,8\text{N/m}$. Longueur et rayon des MWNT : a) $L = 7\mu\text{m}$ et $r = 35\text{nm}$, b) $L = 5\mu\text{m}$ et $r = 50\text{nm}$, c) $L = 3,8\mu\text{m}$ et $r = 55\text{nm}$, et d) $L = 3,5\mu\text{m}$ et $r = 55\text{nm}$.

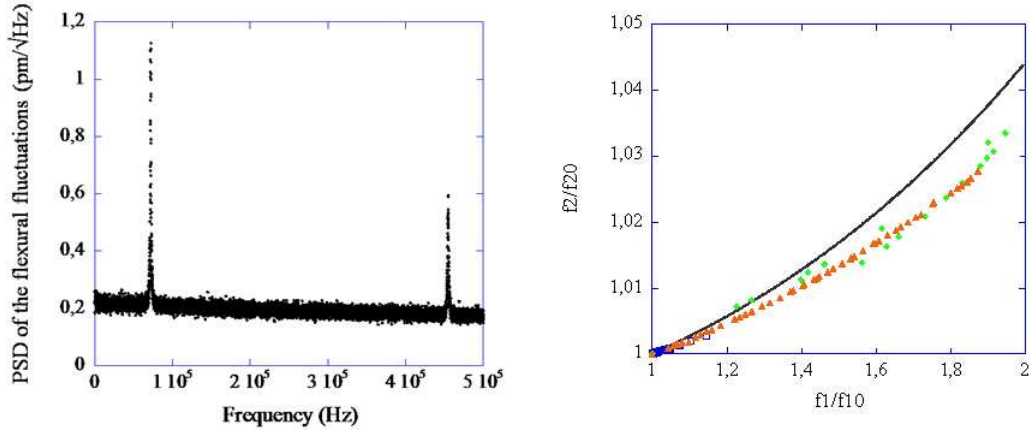


FIGURE 4.8 – à gauche : densité spectrale de puissance (PSD) des deux premiers modes de vibration. À droite : relation entre les deux premiers modes dans le cas d’une poutre couplée à un ressort. En trait plein, l’évolution théorique du rapport de fréquence est déterminée à partir des équations 3.60 et 3.54. Les points ont été tracés à partir des PSD des 4 MWNT de la figure 4.7.

forts décalages en fréquence, ou alternativement, pour des raideurs de nanotube élevées, le modèle de la poutre couplée à un ressort n’est plus approprié pour interpréter les données expérimentales. Deux scénarios sont imaginés pour expliquer un tel désaccord. L’un des deux est de considérer un comportement élastique non-linéaire correspondant à un possible flambage du nanotube. Dans ce cas, il se peut que différentes raideurs contribuent au décalage de fréquence, ce qui n’est pas possible de rendre compte dans l’équation 3.60. De plus, parce que la raideur associée au second mode est 39 fois plus élevée que celle du premier mode, il s’en suit que le mode 2 peut ne pas être capable de déceler un comportement non-linéaire du nanotube alors que le premier, bien plus sensible, peut être en partie perturbé par une réponse mécanique non-linéaire du nanotube. Le second scénario évoque des processus de résonances stochastiques qui prennent en compte les fluctuations d’aire de contact entre le MWNT et la surface. Notons que ces deux scénarios peuvent également fournir quelques preuves de phénomènes dissipatifs.

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus à partir des différents modes de mesures et en particulier les évaluations des constantes de raideur des MWNT. Pour cela, nous mettons en regard les données déduites des courbes de force en mode contact avec celles obtenues des mesures de bruit thermique. En effet, les expériences d’AFM dynamique sont un peu à part car le MWNT oscille autour d’une

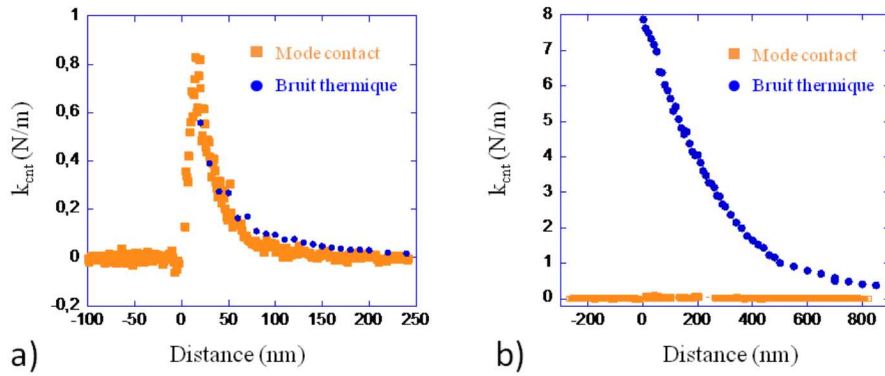


FIGURE 4.9 – Comparaison des constantes de raideur déterminé à partir des courbes de forces en mode contact (carrés orange) et à partir des positions des fréquence de résonance des spectres thermiques (cercles bleu) pour deux MWNT différents (a) et b)). Les dérivés des courbes de force ont été présentées dans la figure 4.4.

position d'équilibre lorsqu'il touche la surface, ce n'est pas le cas en mode contact et bruit thermique. Également, le forçage peut être suffisamment fort pour imposer le glissement du nanotube, changeant du même coup le comportement mécanique du nanotube. De plus les modes contact et bruit thermique permettent de tracer l'évolution de la raideur du MWNT en fonction du déplacement de la pointe vers l'échantillon et ainsi de comparer ces résultats (Fig.4.9).

Le graphe de droite de la figure 4.9 montre qu'il existe pour ce MWNT une énorme différence entre les deux mesures de raideur. La dérivé de la courbe de force à droite des figures 4.4 et 4.9 présente des raideurs comprises entre 0,08 et 0,02N/m, soit deux ordres de grandeur inférieurs aux mêmes mesures de raideurs mais déterminer à partir de la DSP. Évidemment, l'argument des paramètres géométriques du MWNT ne peut être avancé car il s'agit du même nanotube utilisé pour les deux types de mesures, d'autant que les données présentées à gauche de la figure 4.9 semble montrer que pour ce MWNT, les deux mesures de raideurs sont équivalentes. Nous sommes amené à considérer que le mode contact, induisant un forçage fort au levier et donc au MWNT, force le glissement du MWNT sur la surface : le forçage est si fort que le MWNT ne peut que glisser sur la surface. Tandis qu'en bruit thermique pour lequel le forçage n'est autre que $k_B T$, le MWNT peut alors adopter toutes les conformations possibles, cela dépend de l'énergie à laquelle le MWNT est "retenu" sur la surface. Nous pouvons donc avoir des conditions aux limites mécaniques sur le nanotube qui dépendent de la méthode de mesure employée. Ainsi si l'adhésion

est faible, ce qui serait le cas pour le MWNT présenté à gauche de la figure 4.9, le MWNT à tendance à glisser librement sur la surface donnant alors de faibles valeurs de la raideur et qui sont les mêmes qu'elles soient déterminées en mode contact ou bruit thermique : dans les deux cas, la raideur mesurée est proche de la valeur théorique k_g . Pour ce qui est de l'autre MWNT présenté, les mesures en mode contact explorent une situation où le MWNT glisse sur la surface d'où les faibles valeurs de la raideur tandis que les mesures en bruit thermique sondent une situation où l'extrémité libre du MWNT serait appuyé sur la surface : dans le cas appuyé, la raideur mesurée serait proche de la valeur théorique d'une tige encastree-appuyée k_p , soit 64 fois k_g .

Pour résumer, nous pouvons affirmer que les mesures pour lesquelles le forçage est fort, ce qui est le cas en mode FM et contact, seules les situations de contact de glissement du MWNT sur la surface peuvent être explorées. Au contraire, si le forçage est faible comme en bruit thermique d'autres situations de contact peuvent être explorées y compris celle où le MWNT est appuyé sur la surface. Ainsi les mesures de bruit thermique apparaissent comme les plus complètes car moins perturbatives, cette technique est celle que nous avons le plus utilisée lors des mesures de propriétés mécanique de nanotube et des investigations sur les situations de contact. En particulier la méthode du bruit thermique a été employée lors des expériences effectuées sur les sondes avec SWNT.

4.2 Les monoparois

Dans cette section, nous présentons des résultats expérimentaux qui ont été obtenus à partir d'une étude originale du comportement mécanique d'un SWNT en contact avec une surface dure. De nombreux travaux ont été réalisés sur les propriétés mécaniques des SWNT [52,53,54,55,56,57,58], des études de modélisations des interactions SWNT-feuille de graphène ont été réalisées au sein de l'équipe par Seydou et al. [59]. Quoi qu'il en soit, accéder à des informations quantitatives telles que l'énergie d'adhésion d'un SWNT ou ses propriétés mécaniques lorsqu'il est en contact avec une surface est toujours un déficit expérimental. Toutes les expériences qui ont été réalisées telles que la mesure d'énergie d'adhésion par unité de longueur d'un NTC, ont soit été faites avec des conditions géométriques très spécifiques comme les interactions NTC-NTC [58,60,61,62,63], soit en utilisant des hypothèses non vérifiables comme sur la longueur de NTC en interaction [54,56,57], dans chaque cas cela conduit à de grandes incertitudes. Dans notre travail, nous tirons avantage du bon contrôle du procédé de croissance des SWNT en bout de pointe AFM ainsi que de l'utilisation d'un AFM haute résolution, construit par Ludovic Bellon à L'ENS Lyon [64,65], pour extraire ces informations. Le faible niveau de bruit de l'AFM autorise des enregistrements simultanés des mesures statiques et dynamiques, c'est à dire des courbes de force et des spectres de bruit thermique. Cette complémentarité des études permet une caractérisation riche et précise du comportement mécanique d'un SWNT en contact avec une surface.

Les expériences effectuées sont similaires aux expériences en mode contact présentées dans la section 3.2 car on enregistre une courbe de force lors d'un cycle d'approche-retrait du nanotube sur une surface. Les courbes d'approche-retrait ont été faites sur deux surfaces dures et atomiquement planes différentes, le graphite et le mica. Le dispositif de mesure que nous utilisons est entièrement calibré pour les deux observables que sont la déflexion du levier et la position verticale de l'échantillon, mais reste sujet aux instabilités mécaniques inhérentes aux mesures de forces attractives avec une sonde à raideur finie et faible. Pour cette raison, nous ne traçons que les données correspondant à des mesures pour lesquelles le levier est dans un état quasi-statique. Lors des mêmes expériences, nous pouvons avoir accès à la raideur dynamique du SWNT k_{CNT} grâce à une analyse simultanée du bruit thermique du levier.

4.2.1 Méthode expérimentale du pelage

Lors de ces expériences le SWNT est comprimé entre l'apex de la pointe et une surface de graphite ou de mica fraîchement clivées, on enregistre la déflexion du levier en fonction de la position verticale Z de l'échantillon. La translation du porte échantillon est assurée par un piezo fonctionnant en boucle fermée et dont la précision est de 0,3nm rms. La mesure de déflexion du levier d est faite par un système de détection interférométrique mis au point à l'École Normal Supérieur de Lyon [64,65,66] (Annexe B), et inspiré d'un concept original de Shonenberger [67] avec une technique de détection en quadrature de phase [68]. Le niveau de bruit intrinsèque du détecteur est de $10^{-13}m/\sqrt{Hz}$ pour les leviers utilisés lors de nos expériences. Au delà de ce faible bruit, un des avantages de cette technique est qu'elle offre une mesure de déflexion pré-calibrée, ce qui veut dire qu'il n'y a pas à déterminer le facteur de conversion $V \rightarrow nm$ comme c'est le cas avec le système de détection optique standard des AFM classiques. Z et d étant toutes les deux calibrées, on peut à tout instant calculer le taux de compression du SWNT $z = Z - d\cos\theta_0$, et prendre comme origine de z le moment où le SWNT commence à toucher la surface. Dans la formule précédente le terme $\cos\theta_0$ tient compte de l'inclinaison ($\theta_0 = 15^\circ$) qu'il y a entre le levier et l'échantillon.

La raideur du levier est calibrée en utilisant la méthode du bruit thermique décrite plus tôt dans ce chapitre. A partir du fit du spectre thermique du levier, on détermine la constante de raideur dynamique du premier mode de vibration $k_d = (84 \pm 5).10^{-3}N/m$. la raideur statique k_s est déduite de la raideur dynamique en utilisant un faible facteur de conversion calculé à partir de la description d'Euler Bernoulli du levier [45] : $k_s = 0.97k_d = (81 \pm 5).10^{-3}N/m$. En mode statique, la force normale F agissant sur le SWNT est calculée telle que : $F = k_s d\cos\theta_0$.

Les signaux sont acquis à la fréquence de 200kHz avec une carte d'acquisition haute résolution (National Instrument-4462), ce afin de déterminer la courbe de force $F(z)$, donc d'approche-retrait, à une faible vitesse de rampe (typiquement 500nm/s). A cause de la raideur finie du levier, les forces attractives entraînent une instabilité mécanique qui empêche le système d'être continuellement à l'équilibre, ainsi on ne peut pas avoir accès à une partie de la courbe de force pendant le cycle d'approche-retrait. Pour exclure les données qui ne correspondent pas à un état quasi-statique du levier, on supprime tous les points présentant une vitesse de déflexion dd/dt supérieur à 4 fois les déviations standard des fluctuations d'équilibre.

Si la vitesse de rampe est suffisamment lente on reste assez longtemps autour d'un niveau de compression z pour enregistrer un spectre de bruit thermique. L'oscillateur équivalent (premier mode de vibration du levier) sonde une raideur effective $k_d + k_{CNT}$, décalant la fréquence de résonance de $\Delta\nu$ comme nous l'avons vu dans la section 3.4.2. La raideur du SWNT est déterminée à partir de l'équation 3.32. Nous faisons une analyse temps-fréquence du signal de déflexion permettant d'accéder à tout instant t à la PSD du bruit thermique. Tant que l'approximation quasi-statique est valide et que le facteur de qualité du spectre thermique est suffisamment élevé, la position du pic donne $\Delta\nu$, nous pouvons alors utiliser l'équation 3.32 pour estimer la constante de raideur du SWNT.

4.2.2 Résultats expérimentaux

Les mesures de force et de raideur dynamique réalisées sur du graphite et du mica sont présentées respectivement dans les figures 4.11 et 4.12. On peut remarquer d'une part une hystérésis entre l'approche et le retrait et d'autre part un parfait chevauchement des trajets à certains endroits des courbes. Les interactions sont principalement attractives ($F < 0$) et très peu répulsive ce qui implique qu'il est, dans ce cas, bien plus pertinent de considérer les processus d'adhésion. A l'exception des deux pics négatifs se trouvant dans la phase de retrait, la courbe de force présente majoritairement deux plateaux, l'un se situant à une valeur proche de zéro (principalement pendant l'approche), l'autre se trouvant autour de -1nN pour le graphite et -0,4nN pour le mica (principalement pendant le retrait). Des caractéristiques très proches peuvent être relevées sur les courbes de raideur avec l'existence de valeurs divergentes correspondantes aux accidents sur les courbes de force, et des plateaux autour de zéro et 0,3N/m pour le graphite et 0,1N/m pour le mica. Ces comportements sont très robustes et les mesures reproductibles car ils apparaissent quelque soit la position sur la surface, la vitesse de rampe (de 0,5 μ m/s à 5 μ m/s), l'atmosphère (air ou azote) et pour les deux types de surfaces, graphite ou mica (Fig.4.13).

4.2.3 Interprétations des résultats

Les accidents dans les courbes de force (plateaux, sauts et divergences) ne peuvent être expliqués par l'argument du "stick-slip" car ceux-ci sont indépendants de la vitesse de balayage. Une de nos hypothèses est que le SWNT est composé d'un

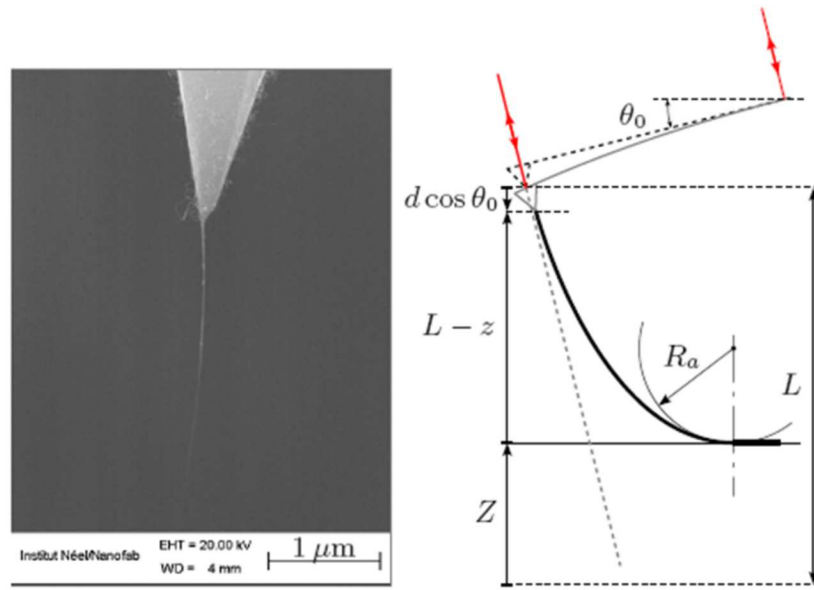


FIGURE 4.10 – Images MEB du nanotube de carbone synthétisé à l’apex d’une pointe AFM conique (à gauche). La longueur du SWNT est estimée à $L \sim 2\mu m$. Lors des expériences le SWNT est “pressé” sur des surfaces de graphite et de mica, la déflexion du levier est mesurée par un système interférométrique (schéma de droite). La différence de trajet optique entre le faisceau réfléchi sur l’extrémité du levier et celui se réfléchissant à la base du levier est de deux fois la déflexion d . Le niveau de compression du SWNT z est déduit des mesures calibrées de d et de Z , en tenant compte de l’angle $\theta_0 = 15^\circ$ (voir texte). Dans l’état adsorbé, la compétition entre l’énergie élastique de courbure du SWNT et l’adhésion induit un rayon de courbure R_a au niveau du premier point de contact du SWNT avec la surface.

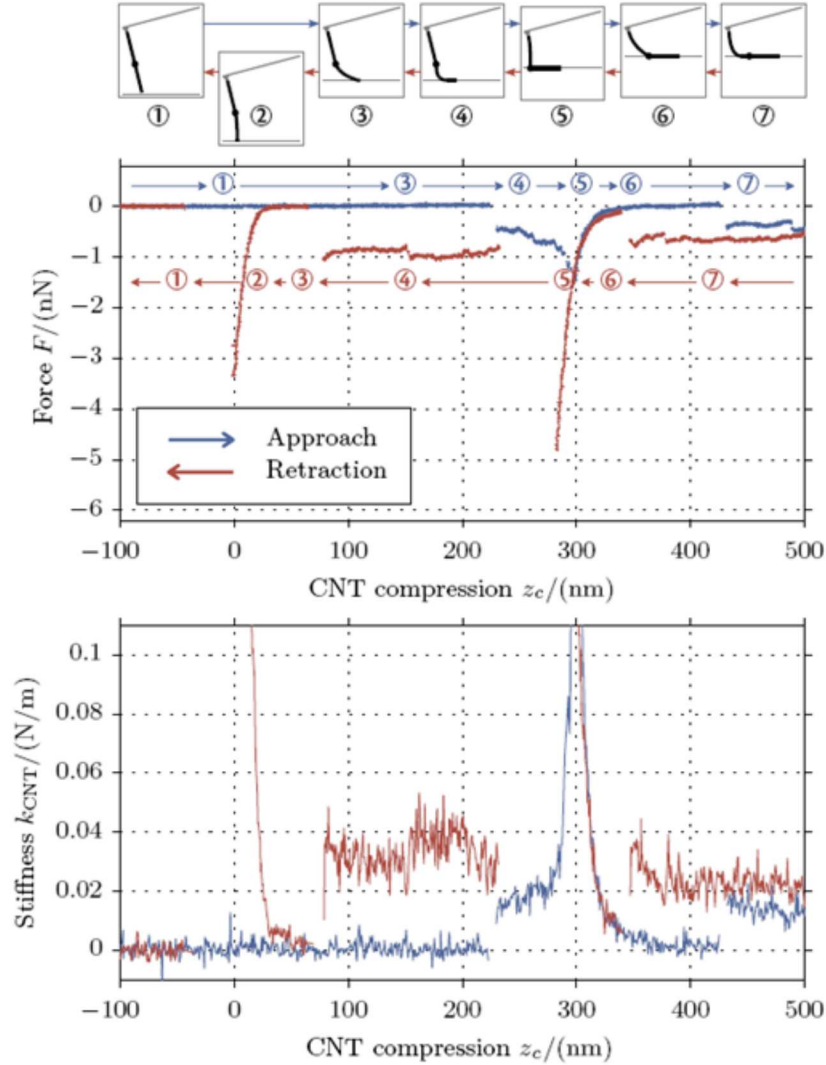


FIGURE 4.11 – Évolution de la force F et de la raideur dynamique k_{CNT} en fonction de la compression du SWNT sur une surface de graphite fraîchement clivée. On peut remarquer une forte hystérésis d'adhésion entre l'allée (bleu) et le retour (rouge). Le plateau de force (autour de 0.92 nN) et qu'on retrouve sur le graphe de la raideur (autour de 0.033 N/m) permet d'estimer aussi bien l'énergie d'adhésion du SWNT sur le graphite ($E_a^{HOPG} = 0.92 \text{ nJ/m}$), que les propriétés mécaniques du nanotube. Les sauts et pics très raides qui apparaissent sur les graphes sont la signature d'une transition entre un contact ponctuel et une adsorption d'une longueur finie du SWNT sur la surface comme le suggère le scénario des dessins numérotés. Les raideurs hors échelle grimpent à près de 1 N/m.

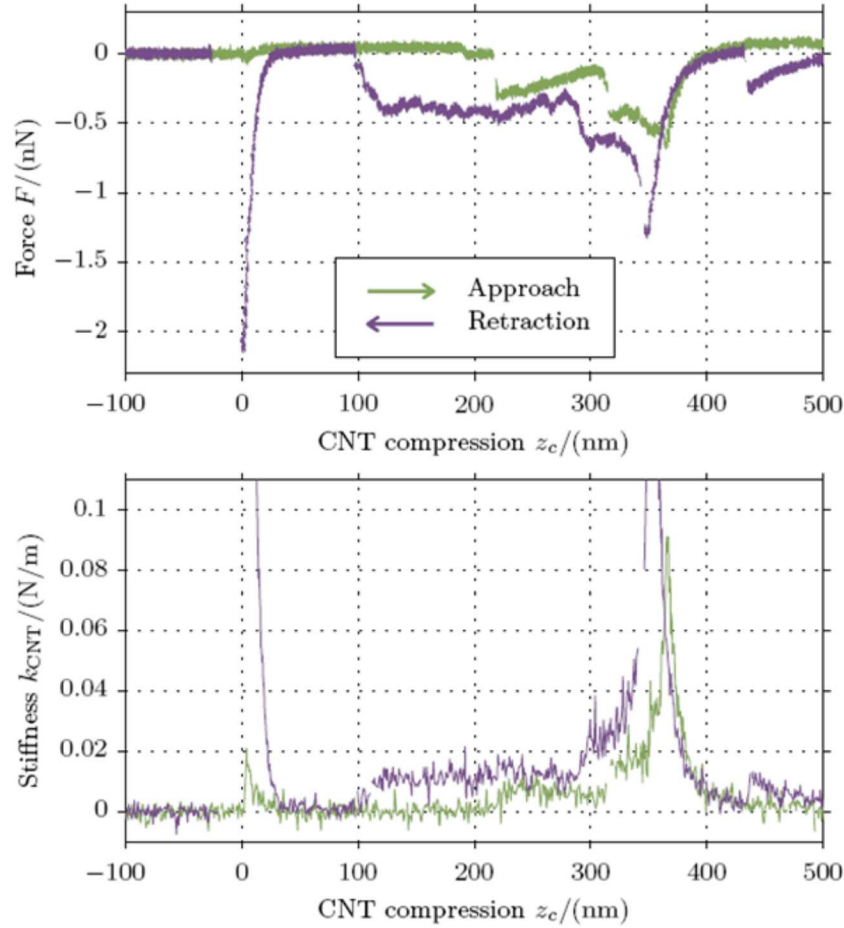


FIGURE 4.12 – Évolution de la force F et de la raideur dynamique k_{CNT} en fonction de la compression du SWNT sur une surface de mica fraîchement clivée. Les courbes sont très proches de celles présentées figure 4.11 sur du graphite à l'exception de l'échelle verticale : sur le mica, l'énergie d'adhésion est estimée à $E_a^{mica} = 0.39 \text{ nJ/m}$ soit près de deux fois moins que sur le graphite. De même, la raideur dynamique du nanotube adsorbé sur le mica est trois fois inférieure à la même grandeur sur le graphite : $k_{CNT}^{peeling} = 0.012 \text{ N/m}$.

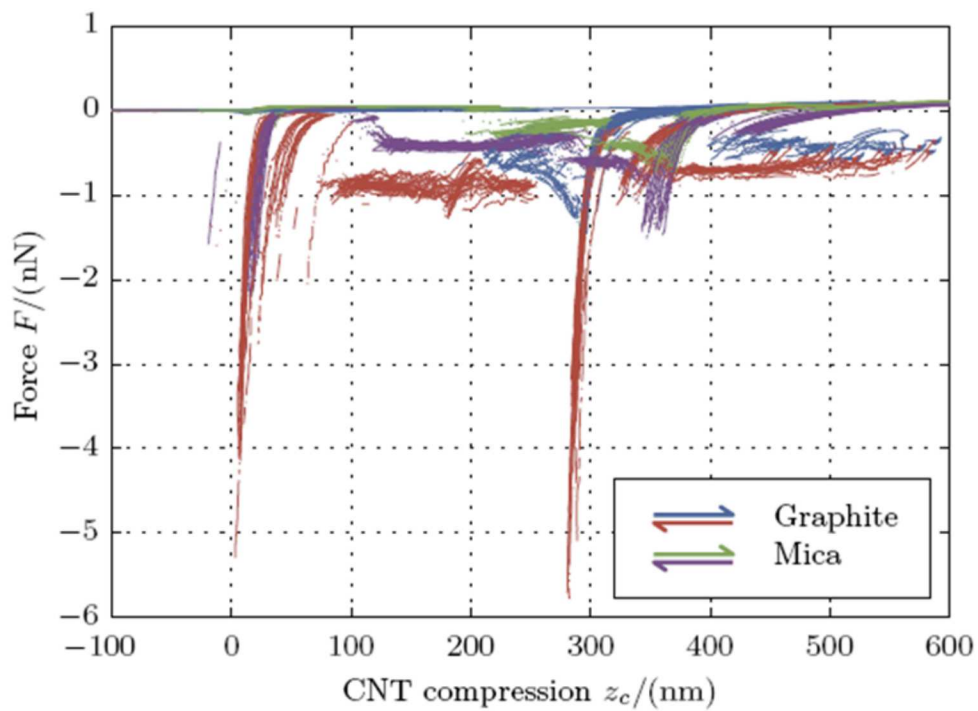


FIGURE 4.13 – Comparaison des courbe de forces réalisées sur le graphite et le mica. 40 mesures indépendantes sont tracées pour chaque substrat, la moitié des mesures a été faite avec une vitesse de rampe de 0,5 $\mu\text{m/s}$, l'autre moitié avec un vitesse de rampe de 5 $\mu\text{m/s}$. La reproductibilité des plateaux de force est excellente et est caractéristique de la nature du SWNT.

ensemble de segments idéaux reliés entre eux par des défauts présentant une plus grande flexibilité, la forme d'équilibre de chaque segment étant donnée par l'équation 3.6. Nous supposons donc que les segments de nanotube glissent librement sur la surface, on ne considère pas de forces tangentielles.

Les interactions entre le nanotube et la surface sont principalement dues à des potentiels attractifs à courte portée telles que les interactions de Van der Waals, elles diminuent donc rapidement avec la distance et disparaissent lorsque le nanotube n'est pas à proximité immédiate de la surface [36,59]. Nous allons alors modéliser ces interactions attractives en introduisant un terme d'énergie d'adhésion par unité de longueur E_a . Les conditions aux limites peuvent être soit un moment nul ($d\theta/ds = 0$) à l'extrémité du segment en contact avec la surface dans le cas d'un contact ponctuel, soit un moment non nul résultant du fait qu'il y a une longueur finie de nanotube adsorbé sur la surface. Dans ce dernier cas, la continuité de la tige élastique représentant le nanotube implique que pour le premier point en contact avec la surface $\theta = \pi/2$. Dès que le SWNT est en partie adsorbé sur la surface, la minimisation de l'énergie du système tant à maximiser la longueur en contact avec la surface. Ceci induit une augmentation de la courbure de la partie libre du SWNT et l'énergie de courbure qui est associée. La forme du SWNT résulte de la compétition entre l'énergie élastique de courbure et l'énergie d'adhésion, cela conduit à un rayon de courbure au niveau du point de contact [69] :

$$\frac{ds}{d\theta} = R_a = \sqrt{\frac{EI}{2E_a}} \quad (4.1)$$

Si la partie libre du nanotube a une longueur bien plus grande que le rayon de courbure R_a , la forme locale du SWNT change peu lorsqu'il est décollé de la surface. Le déplacement vertical δz nécessaire pour décoller une longueur δl du nanotube est en première approximation $\delta z \simeq \delta l$. Comme le SWNT est tiré avec une force F , le travail produit est $F\delta z$ tandis que l'énergie libérée, venant de la partie décollée, est $E_a\delta l$, conduisant à l'approximation $F \simeq E_a$: le collage du nanotube entraîne une courbe de force-distance plane. C'est ce qu'on observe dans nos mesures d'approche-retrait, la position du plateau de force donne directement accès à la valeur de l'énergie d'adhésion par unité de longueur : $E_a^{HOPG} \simeq 0,92nJ/m$ pour le graphite et $E_a^{mica} \simeq 0,39nJ/m$ pour le mica. Ces résultats sont en bon accord avec les quelques valeurs disponibles dans la littérature [54,58,60,61,62,63,70], bien que

nos résultats soient plus précis.

Pour terminer la description du nanotube comme une tige élastique, discutons brièvement des conditions aux limites au point de contact. Quand le nanotube est adsorbé et dans l'hypothèse où le point de contact serait un défaut très flexible entre deux segments du nanotube plus rigides, le moment appliqué à ce point est très faible et nous allons même considérer que dans ce cas $d\theta/ds = 0$. Dès lors que le nanotube n'est plus adsorbé sur la surface, cette condition aux limites n'est plus valable, nous utiliserons alors simplement l'hypothèse que le nanotube est appuyé sur la surface avec $\theta \sim \theta_0$.

La figure 4.14 présente une courbe de force calculée numériquement en utilisant le modèle de la tige élastique avec un rapport $R_a/L = 0,2$, L étant la longueur totale du SWNT. Durant la phase d'approche, le SWNT commence à toucher la surface et prend une forme courbée induisant une force répulsive. Lorsque la compression du SWNT sur la surface augmente cet état devient métastable mais peut perdurer jusqu'à ce que l'extrémité du SWNT soit tangent à la surface. A ce stade de la compression, une partie du nanotube est adsorbée sur la surface entraînant un plateau de force autour de la valeur E_a . Comme le point d'encrage du SWNT avec la pointe se rapproche de la surface et que la partie adsorbée augmente, la force diverge vers des valeurs très négatives. Si on introduit L_f la longueur de la partie libre du SWNT, la distance entre la surface et le point d'encrage est de l'ordre de L_f^2/R_a , alors en égalant le travail effectué par la force F avec la variation d'énergie d'adhésion on obtient : $F \sim E_a R_a / L_f$ qui diverge lorsque L_f tend vers zéro.

Pendant le retrait, l'état adsorbé reste stable ou métastable tant que la longueur de nanotube adsorbée est non nulle, la courbe de force présente alors un plateau excepté quand la longueur libre est plus grande que R_a . Quand l'état adsorbé disparaît la force revient à une valeur proche de zéro et le nanotube reprend un état faiblement courbé avec un contact ponctuel. La suite du retrait mène éventuellement à un état complètement étendu du nanotube (presque perpendiculaire à la surface) conduisant à une force très fortement négative. La connexion avec la surface fini par rompre. La phénoménologie prévue par le modèle est très proche des observations expérimentales comme le montrent les similitudes entre les figures 4.14 et 4.12 ou 4.11.

Une courbe de force avec plateau devrait conduire à une raideur nulle car $dF/dz = 0$. Or, il apparaît clair que sur les figures 4.11 et 4.12 la raideur ne s'annule pas à

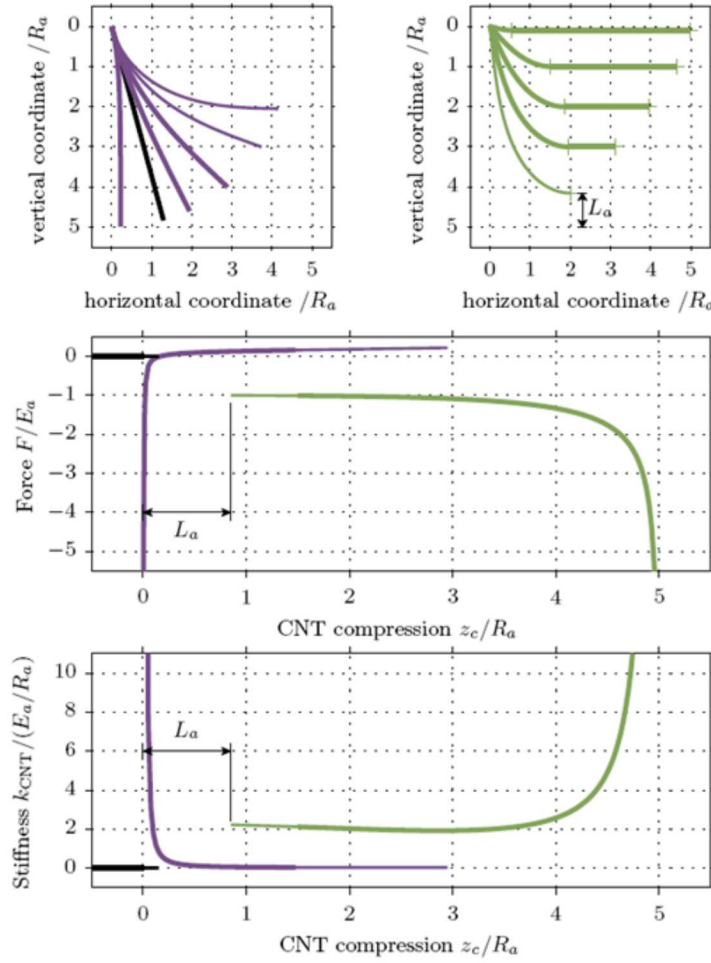


FIGURE 4.14 – Courbes de forces simulées pour $L = 5R_a$. Le SWNT est modélisé comme une tige élastique incompressible le long de son axe. Différentes conditions aux limites sont considérées, suivant qu’une partie du nanotube soit adsorbée (courbe verte) ou non (courbe mauve). Les états fondamentale et métastable sont respectivement tracés en traits épais et fin. Les formes du nanotube pour différentes compression sont représentées dans les graphiques du haut, tandis que les deux graphiques du bas présentent la force normale F et la raideur dynamique k_{CNT} en fonction du niveau de compression z . Durant un cycle d’approche-retrait, le nanotube passe de sa forme droite sans contact (trait noir) à un état faiblement courbé lorsqu’il commence à toucher la surface (trait mauve), cet état est stable jusqu’à ce que l’extrémité soit tangente à la surface. Le nanotube est ensuite adsorbé sur la surface (trait vert), induisant un plateau de force et de raideur dynamique excepté pour les plus fortes compressions. Lors du retrait le nanotube peut rester dans cet état tant que la longueur adsorbée (segments horizontaux sur le graphique en haut à droite) est non nulle. Il revient ensuite vers une forme faiblement courbée, correspondant éventuellement à un état complètement détendu du nanotube qui implique une divergence de la force. La longueur d’arc L_a contenue dans la courbure du nanotube adsorbé et libérée quand cet état disparaît peut être directement lu sur les courbes de force, et donne une estimation du rayon R_a : $L_a = 0.85R_a$.

l'endroit du plateau de force. Le décalage entre la mesure directe de k_{CNT} et la dérivée de la courbe de force dF/dz peut être expliquée par la simple hypothèse que l'adhésion est un processus lent : dans un tel cas, les fluctuations thermiques à grande fréquence sondent seulement la partie libre du nanotube, la longueur adsorbée agissant comme un contact encastré rigide à des échelles de temps courtes. Le SWNT se comporte comme un nano-objet de raideur finie liée à sa conformation ainsi qu'à sa longueur caractéristique R_a . Dans la figure 4.14 nous montrons la raideur dynamique calculée dans cette hypothèse pour une tige élastique adsorbée. Comme sur les courbes expérimentales, le profil est plat au niveau du plateau de force. On peut comparer la valeur de cette raideur $k_{CNT}^{peeling}$ au rapport E_a/R_a , l'échelle naturelle du problème pour la constante de raideur : nous obtenons du modèle :

$$k_{CNT}^{peeling} \simeq 2 \frac{E_a}{R_a} = \frac{EI}{R_a^3} \quad (4.2)$$

En utilisant les valeurs moyennes des plateaux de force et de raideur dans l'équation 4.2, nous pouvons estimer le rayon de courbure au niveau du point d'adhésion pour les deux surfaces : $R_a^{HOPG} = 60nm$ et $R_a^{mica} = 72nm$.

La distance L_a entre le dernier point de contact et le nanotube complètement étendu peut aussi être utilisée pour estimer R_a : on peut lire sur la figure 4.14, $L_a = 0,85R_a$ pour un rapport $R_a/L = 2$. L_a correspond à la longueur stockée dans la forme courbée du SWNT et impliquée dans le processus de décollement. En fait, comme le dernier point de contact représente un état métastable (correspondant à la disparition de la longueur adsorbée), l'estimation que nous tirons de ces observations ne donne qu'une limite supérieure du rayon R_a . Cela mène à $R_a^{HOPG} \lesssim 90nm$ et $R_a^{mica} \lesssim 115nm$, ces valeurs sont cohérentes avec les estimations faites à partir des mesures de raideur dynamique (équation 4.2).

A partir de l'équation 4.1 et des estimations de E_a et R_a , on peut caractériser les propriétés mécaniques du nanotube dès lors que l'on peut calculer la raideur de courbure EI . Cette grandeur doit être indépendante du type de surface utilisé et nous trouvons en effet une bonne correspondance entre les deux mesures (près de 40%) avec $EI \sim 6 \times 10^{-24} Jm$. La raideur de courbure est une caractéristique mécanique du nanotube reliant son diamètre D_{CNT} à son module d'Young [34] : $EI = \pi E D_{CNT}^3 t_{CNT} / 8$, où t_{CNT} est l'épaisseur de la paroi du SWNT. En supposant que $E = 10^{12} Pa$ et $t_{CNT} = 0,34nm$ [55], on calcule un diamètre $D_{CNT} \sim 4nm$ pour

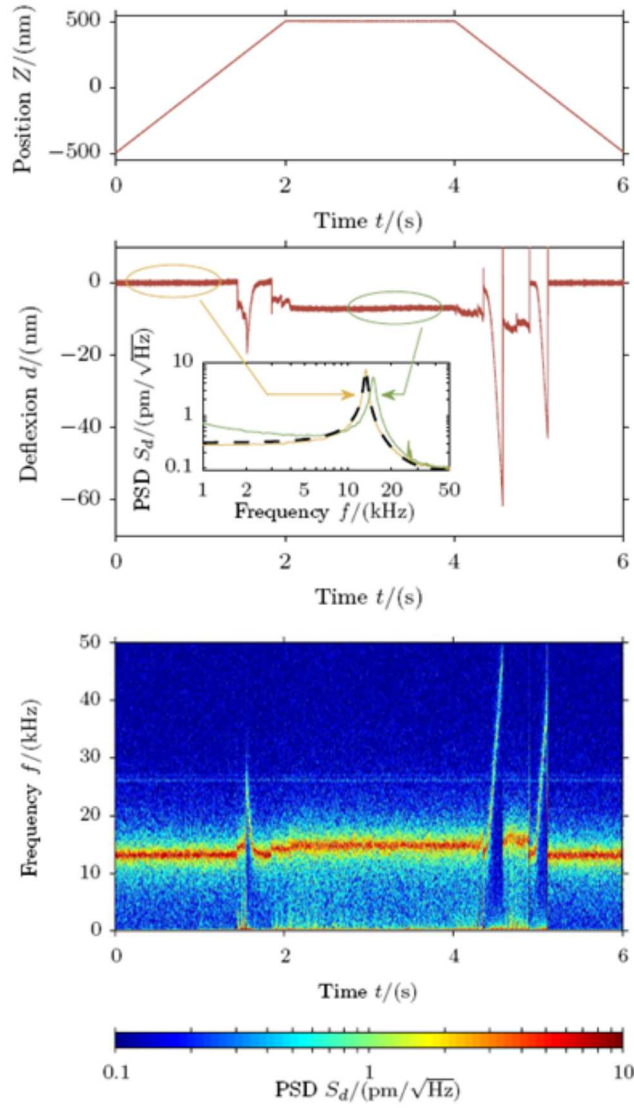


FIGURE 4.15 – Analyse temps-fréquence de la déflexion. Le graphique du haut présente la variation de la position verticale Z en fonction du temps pendant un cycle d'approche-retrait. Le graphique du milieu montre la déflexion du levier d pendant le même cycle d'approche-retrait, il correspond à la courbe de force présentée figure 4.11. Dans l'insert de ce graphique est présentée la densité spectrale de puissance du signal de déflexion avant le contact (jaune) et après (vert). Avant le contact, le fit de la DSP avec un modèle d'oscillateur harmonique simple (pointillés) conduit à une raideur k du levier. La raideur dynamique k_{CNT} du nanotube peut être calculée à partir du décalage en fréquence de la résonance (équation 3.32). Nous généralisons cette technique avec une analyse temps-fréquence pendant le cycle : toute les 5ms, on calcule la DSP de la déflexion, le résultat est tracé sur le spectrogramme codé en couleur (graphe du bas). Nous extrayons de ce tracé l'évolution temporelle de la résonance et par la même occasion l'évolution de la raideur dynamique.

le bout de nanotube sondé dans cette expérience. Ce diamètre est près de deux fois supérieur à celui attendu pour les SWNT que nous utilisons, ce qui peut vouloir dire que le nanotube que nous avons étudié est probablement un faisceau de plusieurs SWNT.

4.3 Conclusion

Dans le but d'exploiter les nanotubes de carbone comme sondes AFM nous avons étudié leur comportement mécanique. Dans un premier temps, utilisé notre expérience du mode FM-AFM. Les mesures en mode dynamique ont montré que le comportement mécanique du MWNT sur une surface de graphite peut se modéliser en introduisant deux raideurs, l'une correspondant aux forces répulsives ($Z > 0$) et l'autre aux forces attractives ($Z < 0$). Les ajustements des courbes théoriques sur les données expérimentales permettent donc de tirer des informations quantitatives liées aux propriétés mécaniques du MWNT. En revanche cette technique de mesure ne permet pas de renseigner sur la situation de contact du MWNT sur la surface. De plus le mode dynamique est très perturbatif car beaucoup d'énergie est transmise au MWNT. Pour diminuer au maximum les perturbations apportées au nanotube et donc au contact et parce que nous pouvons tirer beaucoup d'informations quantitatives de ce mode, nous avons utilisé le bruit thermique. Les mesures de bruit thermique ont mis en évidence une forte dispersion des comportements mécaniques du MWNT sur la surface ce que ne suggéraient pas les mesures en mode dynamique. Les mesures de raideurs peuvent varier de deux ordres de grandeur d'un nanotube à l'autre mais aussi pour un même nanotube suivant que les mesures sont faites en bruit thermique ou en mode contact. Une telle différence peut être liée au contact du MWNT avec la surface qui serait différent suivant le type de mesures. Nous avons ainsi montré que les mesures de bruit thermique permettent de sonder plus de situations de contact que les autres modes de fonctionnement AFM et ce grâce au faible forçage de l'agitation thermique.

Toutes les expériences réalisées avec des MWNT-sondes ont montré une très nette prédominance des forces répulsives sur les effets d'adhésion du nanotube sur la surface dès lors que le MWNT est comprimé entre la pointe et la surface. Cette particularité pourrait être à l'origine de divers applications pour les MWNT, notamment en tant que nano-positionneur pour toutes sorte de sondes AFM. En particulier, il a été développé des sondes électrochimiques capables de mesurer de très faibles échanges de charges entre une espèce électrochimique et la sonde [71]. Une telle sonde ne permet pas de se localiser avec précision sur la surface, la fixation d'un MWNT sur ces sondes peut pallier à ce problème. La mise au point des sondes électrochimiques avec MWNT sera développée dans le chapitre suivant.

Lors des expériences sur les SWNT nous avons mesuré la force quasi-statique en fonction du taux de compression du nanotube, mais nous avons en même temps mesuré la raideur dynamique en utilisant une analyse du bruit thermique. Le fait le plus marquant des mesures de ces deux observables est la présence d'un plateau sur une large gamme de compression et dont la valeur est dépendante de la surface utilisée. Nous avons introduit une longueur caractéristique R_a correspondant au rayon de courbure du SWNT au niveau du point de contact avec la surface lorsque la longueur de nanotube adsorbée est non nulle. R_a résulte d'un équilibre local entre l'énergie de courbure et d'adhésion. La comparaison des expériences avec les résultats numériques démontre que le comportement du SWNT sur la surface est bien décrit par des arguments mécaniques. L'analyse des données mène à toutes les grandeurs d'intérêt : le plateau de force est une mesure directe de l'énergie d'adhésion par unité de longueur E_a pour chaque surface, et le rayon de courbure R_a peut facilement être déduit du plateau de raideur dynamique. Les propriétés mécaniques du SWNT comme sa raideur de courbure peuvent être extraites de ces valeurs et nous avons montré qu'elles étaient indépendantes du substrat.

Ces travaux fournissent donc des valeurs quantitatives de l'énergie d'adhésion d'un SWNT sur la surface d'un matériau. Le point important de cette méthode de travail est la prédominance des effets d'adhésion sur la rigidité du nanotube, autrement dit, le rayon de courbure au niveau du point de contact doit être petit devant la longueur totale du nanotube. Des investigations supplémentaires pourraient être menées afin de déterminer ces grandeurs sur d'autres substrats comme l'or, le platine ou autre surface métallique. Ainsi l'association de ce dispositif expérimental avec ces SWNT-sondes de qualités pourrait aider à étudier le contact entre un nanotube et une électrode de nanosystèmes électro-mécaniques. Une autre possibilité d'application de cette technique est la recherche d'informations quantitatives sur les propriétés interfacielles entre un polymère et un nanotube de carbone. Cette application serait reliée à l'important élan que suscite la conception de matériaux polymères composites renforcés en CNT.

Chapter 5

Sondes électrochimiques

5.1 Motivations

Depuis quelques années maintenant, le travail de Christophe Demaille et de son équipe du LEM (Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire) à l'université Paris Diderot vise à l'élaboration d'une microscopie électrochimique à l'échelle du nanomètre rendue possible par la mise au point de microélectrodes utilisées comme sondes locales, à la surface desquelles seront greffées des chaînes flexibles de polyéthylèneglycol à tête rédox ferrocène (Fc-PEG), interagissant (idéalement) avec une molécule unique d'enzyme immobilisée sur une surface. L'intérêt de cette configuration est de pouvoir confiner indéfiniment les têtes ferrocènes au voisinage de l'enzyme, leur donnant ainsi le temps de servir de médiateur enzymatique, là où un médiateur libre en solution serait, à cette échelle, trop rapidement dispersé par diffusion. Afin de pouvoir positionner la microélectrode portant les chaînes à une échelle nanométrique, cette dernière sera utilisée comme sonde combinée au sein d'un appareillage couplant la microscopie à force atomique (AFM) et électrochimique (SECM) que nous présenterons dans la section suivante. Le couplage des microscopies électrochimique et à force atomique a nécessité le développement d'un procédé inédit de fabrication de microélectrodes sphériques, d'une taille de quelques centaines de nanomètres, au comportement électrochimique irréprochable et pouvant être utilisées comme sondes combinées AFM-SECM.

Un projet soutenu par le programme interdisciplinaire de recherche sur les systèmes moléculaires et cellulaires et d'innovation biomédicale : ANR PIRIBIO CASCADE et dont le porteur est Christophe Demaille a été lancé conjointement par

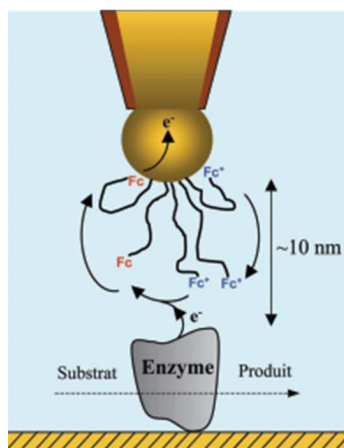


Figure 5.1: Principe de fonctionnement d'une microélectrode développée pour le combiné AFM-SECM.

trois équipes, celle de Christophe Demaille, celle de Thierry Michon enzymologiste à l'INRA de Bordeaux et la nôtre. Ce projet a pour but la conception d'un nanoréacteur électrochimique avec contrôle de position au nanomètre pour la mesure d'activité enzymatique. Il s'agit en quelque sorte d'une optimisation du travail déjà effectué par l'équipe de Christophe Demaille. Du point de vue technique, le projet se décline en deux parties représentées schématiquement sur les figures.

La première consiste à mettre au point un nanoréacteur électrochimique que l'on puisse positionner au nanomètre. C'est pour améliorer le positionnement de la sonde que nous intervenons, pour ce faire nous fixons un MWNT sur la sonde électrochimique. Le MWNT sert à localiser l'enzyme, ou la population d'enzyme, afin de positionner le nanoréacteur sur l'objet d'étude. Cette conception s'appuie sur les remarquables propriétés mécaniques du nanotube, notamment sa capacité à subir de grandes déformations sans dommage. Ainsi on pourra réaliser successivement des expériences sur des populations enzymatiques différentes et par la mesure du courant Faradique obtenir une mesure de l'efficacité de ces populations. Dans ce chapitre, nous allons rapidement expliquer comment sont fabriquées ces pointes puis nous montrerons de quelle façon est testée la tenue mécanique du MWNT sur la pointe.

La seconde partie du projet ne sera pas développée dans cette thèse car elle concerne la préparation du support des enzymes et donc l'équipe de Thierry Michon. Néanmoins, nous pouvons résumer, dans la mesure du possible, le travail effectué par l'équipe d'enzymologistes de la façon suivante. Dans le cadre d'études de systèmes biologiques par des techniques de champs proches, l'un des points récurrents est de

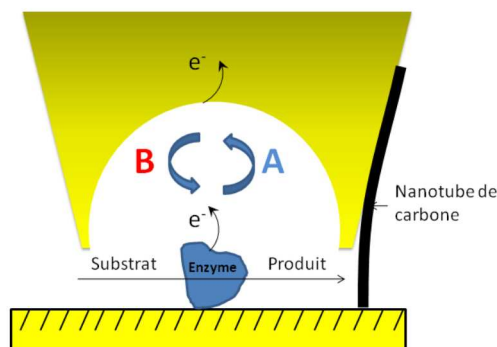


Figure 5.2: Schéma de principe du nanoréacteur électrochimique. La nanocavité piège les électrons libérés par l'activité enzymatique en limitant leur diffusion. Le nanotube de carbone est fixé à la sonde pour localiser avec précision l'enzyme ou la population d'enzymes.

s'affranchir de l'influence de la surface. Dans le cas de l'étude sur des protéines, la proximité de la surface peut perturber son activité, voire la déplier. Pour se rapprocher des conditions physiologiques d'activité des enzymes, ils ont retenu l'option d'exploiter un virus de la pomme de terre (PVX) comme support des enzymes. La raison de ce choix résulte d'un développement récent, tout à fait novateur, réalisé dans un laboratoire de l'INRA. Thierry Michon est parvenu, par différentes voies de mutations génétiques, à fixer des enzymes sur les protéines formant le capsid d'un virus tubulaire de diamètre 20 nm.

5.2 Les sondes électrochimiques

5.2.1 La microscopie électrochimique: SECM

5.2.1.1 Principe

À l'échelle locale, les propriétés (électro)chimiques et topographiques d'un échantillon sont accessibles à l'aide de la microscopie électrochimique (ou SECM pour Scanning ElectroChemical Microscopy), inventée à la fin des années 1980, grâce à l'utilisation d'une électrode miniaturisée jouant le rôle de sonde. La SECM est, en effet, une technique de microscopie à sonde locale, offrant la possibilité d'imager la réactivité électrochimique d'échantillons de différentes natures ou encore d'en modifier localement les propriétés. Il permet d'examiner la surface d'échantillons en

les balayant par des électrodes miniaturisées, qui vont recueillir un signal indicatif de la réactivité redox locale de celui-ci, donnant ainsi une vision à l'échelle micrométrique de la surface. L'utilisation de la SECM constitue une avancée majeure de l'électrochimie, rendue possible grâce à la miniaturisation des électrodes et à la possibilité de mesurer de très faibles courants. Elle offre tout un panel d'applications allant de l'imagerie électrochimique in situ à la structuration locale microscopique de surface.

Le mode utilisé en particulier par Christophe Demaille et son équipe est le mode de fonctionnement ampérométrique, « tip generation / substrat collection », c'est à dire où l'électrode est utilisée pour produire une espèce qui est détectée par le substrat. Les données expérimentales de telles expériences sont obtenues en portant le courant traversant la microélectrode en fonction du potentiel appliqué, on obtient ainsi des courbes intensité-potentiel, où voltammogrammes. Pour plus de détail concernant ce type de microscopie, je vous invite à lire les références [71,72,73].

Le positionnement de la sonde est un défi pour ce type de microscopie et en particulier si on veut qu'il se fasse à l'échelle du nanomètre. C'est dans ce but que l'équipe de Christophe Demaille a choisi d'utiliser la microélectrode comme sonde combinée au sein d'un appareillage couplant la microscopie à force atomique et électrochimique.

5.2.1.2 Combiné AFM-SECM

La mise au point de ce microscope combiné AFM-SECM a fait l'objet de la thèse de Jeremy ABBOU (soutenue en 2004 à l'Université Paris-Diderot). Le couplage des microscopies électrochimique et à force atomique a nécessité le développement d'un procédé inédit de fabrication de microélectrodes sphériques, d'une taille de quelques centaines de nanomètres, au comportement électrochimique irréprochable et pouvant être utilisées comme sondes combinées AFM-SECM.

Le couplage de l'AFM et du SECM nécessite l'utilisation de sondes compatibles avec ces deux types de microscopie. La disponibilité de telles sondes couplées a largement limité le développement de la microscopie AFM/SECM, qui n'existe aujourd'hui qu'au sein de quelques équipes de recherche au monde [74,75,76,77,78,79,80]. Parmi celles-ci, on distingue celles ayant opté pour des sondes combinées microfabriquées, très sophistiquées mais peu disponibles [77,78,79,80], et celles ayant décrit la fabrication de sondes « artisanales » [74,75,76] au premier rang desquelles l'équipe

pionnière de A.T. Bard et P. Unwin.

5.2.2 Fabrication des sondes électrochimiques

La fabrication de pointe AFM-SECM répondant aux critères imposés par ce projet a nécessité plusieurs étapes de mise au point. Le choix du matériau de départ s'est porté sur un fil d'or de $60\ \mu\text{m}$ afin de répondre à plusieurs critères. L'or a tout d'abord l'avantage d'être inerte électrochimique, c'est aussi un matériau réfléchissant très bien la lumière et a fortiori celle du faisceau laser. Enfin l'or est fonctionnalisable par des groupements thiols dont l'affinité avec ce dernier est connue; cette caractéristique n'a pour notre projet pas d'intérêt le confinement de la réaction enzymatique se fait par une cavité et plus par des chaînes flexibles.

Les différentes étapes de fabrication de pointes AFM-SECM sont la formation du bras flexible et l'électrocorrosion de la pointe.

5.2.2.1 Formation du bras flexible

Le bras flexible qui n'est autre que levier de la sonde est un élément tout aussi essentiel que la pointe. En effet le but étant d'utiliser ces sondes sur un microscope combiné AFM-SECM elles doivent répondre aux critères imposés par l'AFM. Levier doit se comporter comme un oscillateur harmonique permettant l'utilisation de ces sondes en mode dynamique, pour cela la géométrie choisie est celle adoptée par les fabricants de pointes AFM dynamique, c'est à dire, une poutre rectangulaire. Pour permettre une bonne efficacité du système de détection optique de l'AFM, le levier doit être très réfléchissant (c'est le cas pour l'or) et lisse.

Le fil d'or de $60\ \mu\text{m}$ est écrasé entre deux plaques d'inox préalablement polies, afin de réaliser le bras flexible permettant la réflexion du laser. Cette partie doit être parfaitement plane et sans défaut pour ne pas perturber les mesures et est donc contrôlée par microscopie optique. Cette étape nécessite que les plaques d'inox servant à la compression du fil d'or soit parfaitement plane et de faible rugosité. Le fil d'or est placé entre les plaques polies en le laissant dépasser de 2 à 3 mm du bord des plaques afin de pouvoir réaliser ensuite la pointe proprement dite. L'écrasement est effectué grâce à un étau et forme un bras flexible d'une largeur d'environ 200 à $250\ \mu\text{m}$ et d'une épaisseur e typique de l'ordre de 10 à $15\ \mu\text{m}$ (Fig.5.3). Enfin, la partie non-écrasée du fil d'or, dépassant du bord des plaques d'inox, est alors

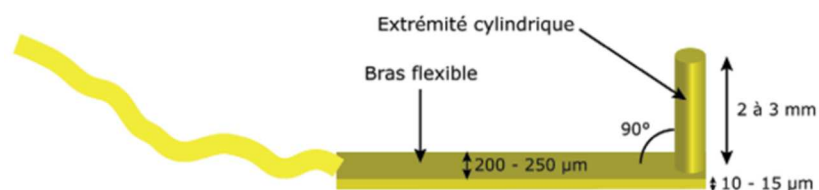


Figure 5.3: Représentation schématique d'un fil d'or de 60 μm ayant été écrasé entre deux plaques d'inox polies pour former une partie plane et réfléchissante. L'une des extrémités du fil d'or est repliée à 90°.

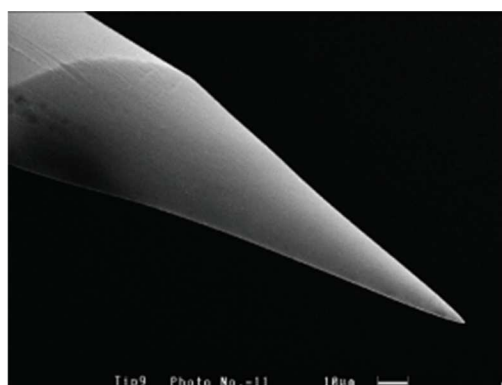


Figure 5.4: Image MEB d'une pointe AFM-SECM après l'étape d'électrocorrosion.

coudée à 90° par rapport à la partie bloquée entre les plaques, afin de permettre la formation de la pointe par électrocorrosion.

5.2.2.2 Electrocorrosion de la pointe

L'extrémité cylindrique du fil d'or coudé est électrocorrodé en appliquant un potentiel suffisamment élevé pour provoquer la dissolution anodique du fil d'or. Lors de l'électrocorrosion, il se produit un dégagement gazeux au niveau du fil d'or qui, si l'opération dure trop longtemps (> 2 min), peut tacher la surface du bras flexible. Or, il faut garder à l'esprit que le bras doit pouvoir permettre la réflexion du laser et donc être le plus lisse possible. Pour cela, on ajoute de l'éthanol à la solution de CaCl_2 , afin de modifier la tension de surface de la solution et ainsi forcer la dispersion des bulles. De plus, on applique un flux d'air continu tout au long de la manipulation qui va également contribuer à chasser les bulles. La longueur de l'extrémité conique formée à la pointe est comprise entre 150 μm et 1 mm.

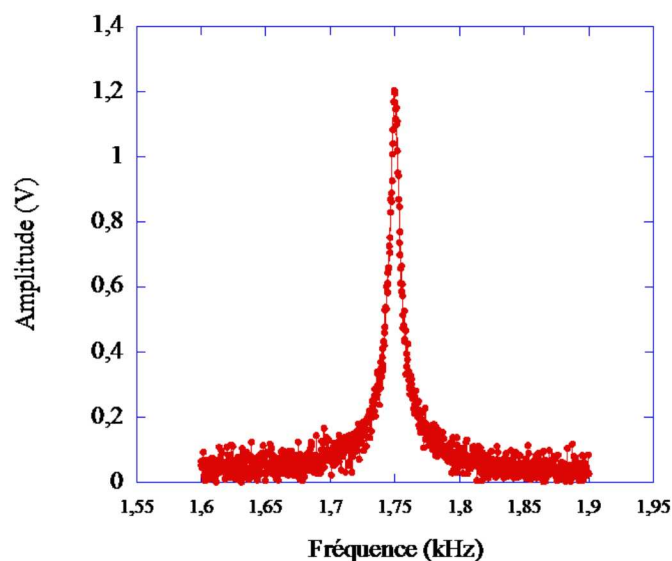


Figure 5.5: Courbe de résonance d’une sonde électrochimique enregistrée à pression atmosphérique. La forme de la courbe est lorentzienne, les paramètres de fit sont: $f_0 = 1750\text{Hz}$ et $Q = 280$.

5.2.3 Comportement mécanique

L’un des objectifs est de pouvoir utiliser ces sondes en microscopie de force dynamique, il faut donc s’assurer du bon comportement de ces sondes en tant qu’oscillateurs. Les caractéristiques géométriques de ces pointes sont tout de même bien différentes des pointes AFM commerciales, il n’est donc pas si évident qu’elles puissent fonctionner en mode dynamique. En AFM, on considère que les leviers sont de “bons oscillateurs” lorsque la courbe de résonance du levier est lorentzienne (Fig.5.5), dans ce cas le levier peut être assimilé à un oscillateur harmonique. S’il est en interaction, la description présentée dans le chapitre 3 de ce rapport est valable.

Bien que ces leviers ne soient pas destinés à être utilisés en mode dynamique sur les harmoniques supérieures, nous pouvons nous intéresser à leur position en fréquence, cela renseigne sur la géométrie du levier et le comportement mécanique. Pour cela nous enregistrons un spectre thermique (Fig.5.6). Dans le cas d’une poutre encastree d’un côté et libre de l’autre les rapports des fréquences des différents modes est bien connu et présenté dans le chapitre 3 section 3.5. La figure 5.6 montre que ces rapports ne sont pas respectés pour une poutre de section rectangulaire, plusieurs raisons peuvent être avancées. Tout d’abord la présence de la pointe à l’extrémité

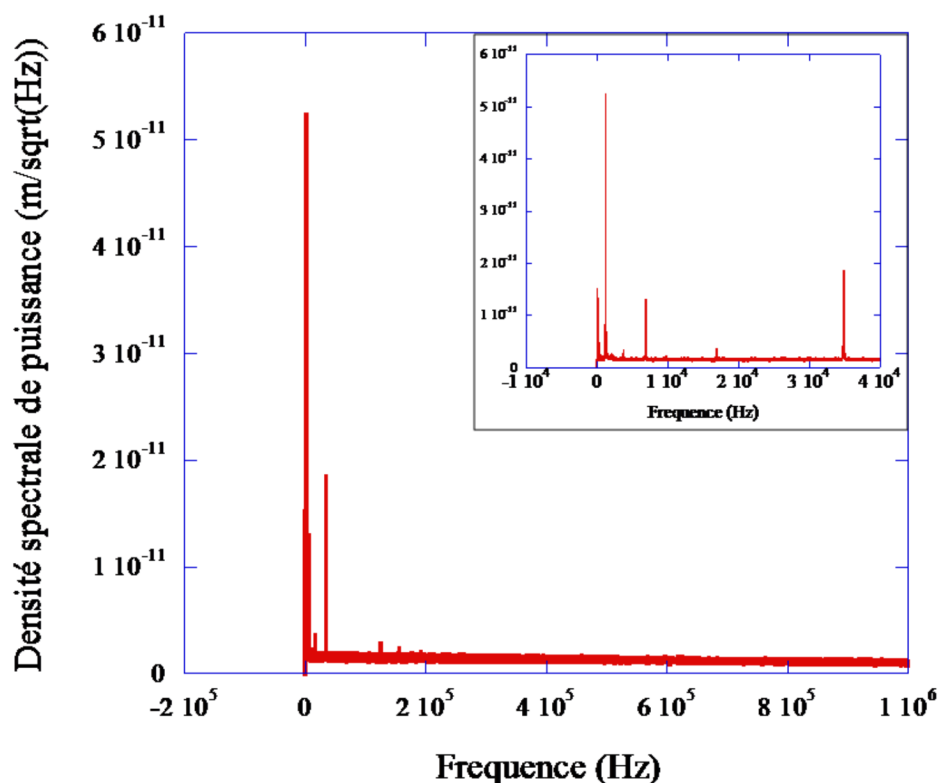


Figure 5.6: Spectre thermique d'un levier d'or d'une sonde électrochimique. L'encart montre un zoom sur le spectre de 0 à 40kHz. Le mode fondamental de ce levier se situe à 1250Hz.

du levier: contrairement aux pointes commerciales la masse ajoutée des pointes en or est non négligeable et est même proche de la masse du levier. Ceci a pour effet de modifier complètement les modes de vibrations du levier qui sont calculés sans considérer une masse en bout de levier. Une autre raison peut venir du matériau lui même, l'or, qui de part sa nature ductile, implique que le levier ne se comporte pas comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques linéaires. Même pour de faibles oscillations, le levier peut ne pas se déformer de façon totalement élastique.

5.3 Fixation d'un nanotube de carbone sur une sonde électrochimique

La technique de fixation présentée dans le chapitre précédent est très spécifique parce que nous n'utilisons que des pointes commerciales, très souvent pyramidales, et

que le matériau employé pour la soudure est du Nickel et pas un autre métal. Fixer un MWNT sur une sonde en or massif, dont l'état de surface n'est pas contrôlé et dont la géométrie diffère fortement des pointes commerciales classiques représente un véritable défi. Les premiers essais de fixation de MWNT sur ces sondes électrochimiques ont consisté à reproduire à l'identique le protocole de soudure présenté dans le chapitre précédent. Le but était alors de sélectionner un MWNT sur la cartouche, de la mettre en contact avec la pointe en or et d'appliquer une différence de potentiel. Les premiers essais de fixation sur pointes électrochimiques sont présentés dans la figure. Les images montrent beaucoup de défauts qui ressemblent à de petites poussières et qui est en fait du carbone amorphe, un résidu de croissance des MWNT. La présence de ce carbone amorphe sur les pointes alors qu'elles n'ont pas été en contact avec la cartouche de MWNT nous font penser que l'application du courant électrique crée, à l'extrémité des pointes en or, un effet de champ qui attire le carbone amorphe sur la pointe. Lors de la fixation du MWNT sur la pointe il n'est pas possible de différencier les pointes en or des pointes commerciales recouvertes de Nickel car les MWNT se cassent de la même façon et restent fixés sur la pointe comme le montre les images TEM de la figure 5.8. Il n'est pas non plus possible d'étudier la fixation des nanotubes sur les pointes à partir des clichés MEB, il faut pousser plus loin les investigations et utiliser l'AFM. L'AFM est le moyen le plus évident que nous avons de tester la tenue mécanique du MWNT sur la pointe.

5.3.1 Mesures mécanique

Les mesures de tenue mécanique se font en effectuant des courbes d'approche-retrait sur une surface dure, en l'occurrence un échantillon de HOPG. Le microscope utilisé lors des premières mesures mécaniques est un Asylum MFP-3D d'Atomicforce. L'utilisation des sondes électrochimiques avec un AFM commerciale demande un minimum d'adaptation, car celles-ci sont fabriquées à façon et ne sont à l'origine pas prévues pour être utilisées avec n'importe quel AFM. Cependant, comme justement elles sont fabriquées à façon, il est tout à fait possible d'ajuster le chip en verre de façon à ce qu'il s'adapte au support de levier de l'AFM utilisé. La figure 5.7 montre 10 courbes d'approche-retrait effectuées sur un même échantillon de graphite. L'évidente reproductibilité des courbes nous permet d'affirmer que le MWNT reste solidement fixé sur la pointe en or. La distance entre le début du contact et la pointe ne varie pas quelque soit la courbe indiquant qu'il n'y a pas de

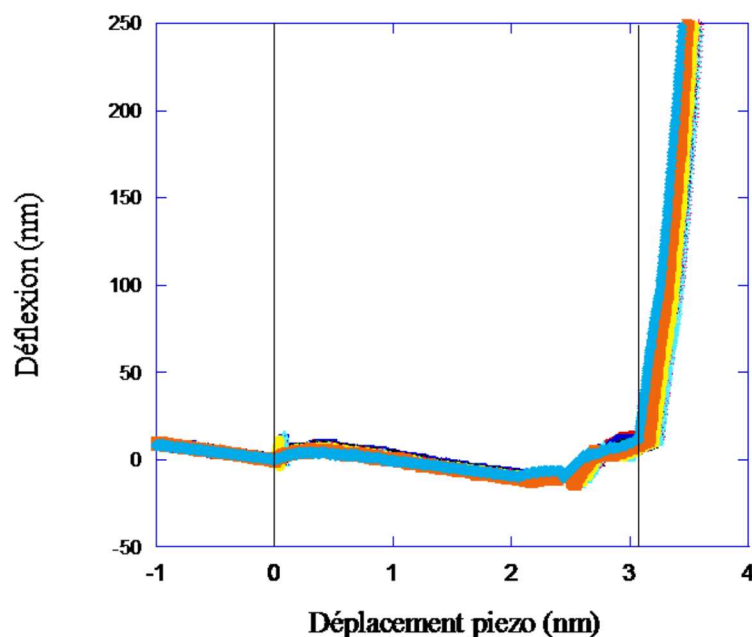


Figure 5.7: Comparaison des courbes de forces réalisées sur du graphite. 11 mesures sont présentées sur ce graphe. A gauche du premier trait noir, il n'y a pas de contact avec la surface, entre les deux traits noir la déflexion du levier est dû à la flexion du levier sur la surface. A partir du second trait, la pointe est en contact avec la surface, celle-ci étant bien plus rigide que le MWNT la pente de la courbe de force est plus grande. La distance entre les deux traits correspond à la longueur du MWNT dépassant de l'apex de la pointe, en l'occurrence, elle est ici d'environ $3,1\mu m$.

changement de la longueur libre du MWNT. Si déchaussement il y avait, c'est à dire si la fixation n'était pas bonne, il y aurait forcément une variation de la longueur libre du nanotube, ce qui changerait le profil de force d'une courbe à l'autre.

Le profil des courbes de force semble indiquer que l'interaction du MWNT devient au fur et à mesure du contact attractive car la déflexion du levier est légèrement décroissante, or on retrouve cette décroissance avant même qu'il y ait contact du nanotube avec la surface. Cette particularité n'est pas un effet des forces attractives à longue portée entre la surface et la pointe mais une anomalie expérimentale due à la légère courbure du levier à l'endroit même où le spot laser est réglé.

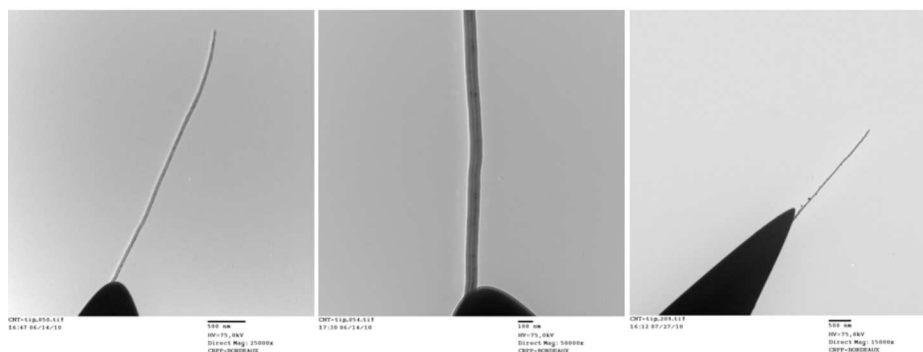
Les expériences suivantes sur ces mêmes sondes électrochimiques avec MWNT ont été beaucoup moins probantes pour la simple raison que les nanotube avaient disparus de l'apex des pointes. Les courbes de force et les images optiques indiquent

que dans la grande majorité des cas, le nanotube tombe des pointes entre leur fixation par la technique de soudure et leur caractérisation mécanique. Un gros problème se pose donc car il n'est pas du tout satisfaisant de ne pouvoir utiliser qu'un nombre final très réduit de pointe d'autant que même les MWNT ayant résistés aux mesures mécaniques ont fini par tomber des pointes. Nous avons donc dû revoir la technique de fixation d'un MWNT sur une pointe en or massif et en passant par une étude plus poussée du contact d'un MWNT sur de l'or.

5.3.2 Etude du contact d'un MWNT sur une pointe en or

C'est en collaboration avec Jean-Paul Salvétat (chargé de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal) et Nabila Bitri (Post-doctorante au CBMN) que nous nous sommes lancés dans l'étude de la fixation de MWNT sur ces sondes électrochimiques. Pour des raisons pratiques, nous effectuons ces études sur un fil d'or de $60\mu\text{m}$ de diamètre, le même qui est utilisé pour fabriquer les sondes électrochimiques. En effet, nous nous focalisons sur l'étude du contact et dans un premier temps nous n'avons pas besoin de monter le fil sur un chip en verre et cette étape ne peut se faire qu'au sein de l'équipe de Christophe Demaille au LEM, s'affranchir de cette étape c'est nous rendre plus autonome. Le fil d'or est tout de même électrocorrodé en utilisant la technique décrite plus tôt dans ce chapitre. La fixation des MWNT est réalisée au CRPP par un dispositif expérimental autrefois utilisé pour les expériences de DFP. Ce dispositif comprend un microscope optique à cellule liquide et des micromanipulateurs 3D très performants couplés à un piezo-électrique permettant une très grande précision sur les déplacements horizontaux. Ceci nous permet de reproduire la méthode de fixation mise au point au CPMOH. Nous avons adapté sur les micromanipulateurs des électrodes soutenant les pointes en or et le support de nanotubes. En plus du contrôle optique la soudure se fait sous contrôle des caractéristiques courant-tension, ceci apporte des informations supplémentaires sur le contact nanotube-pointe en or.

Le CRPP dispose d'un Microscope Electronique à Transmission (MET) nous permettant une très bonne caractérisation des fixations de MWNT sur fil d'or (Fig.5.8).



5.4 Conclusion

Comme il l'a déjà été évoqué au début de ce chapitre, notre objectif qui est aussi celui de tout les membres de ce projet est de mettre au point des nanoréacteurs électrochimiques avec contrôle de position au nanomètre pour la mesure d'activité enzymatique. Notre rôle, c'est-à-dire celui de l'équipe de Jean-Pierre Aimé est d'utiliser les formidables propriétés mécaniques des MWNT pour permettre une localisation des sondes sur le substrat d'enzymes à l'échelle de l'enzyme: le rôle joué par le MWNT peut être comparé à celui d'une "canne d'aveugle". Notre expérience dans la fixation de MWNT sur sonde AFM prend, dans ce projet, toute sa valeur car le défi est de taille. Les difficultés rencontrées sont multiples, la première, et pas des moindres, est la tenue du nanotube sur la pointe qui n'est pour l'instant pas suffisamment solide. La seconde est l'isolation du nanotube qui ne doit pas court-circuiter la sonde et le substrat: une peinture spéciale qui doit permettre l'isolation du nanotube mouille bien la sonde en or mais pas parfaitement le MWNT. Cependant, les moyens et l'énergie misent en oeuvre pour résoudre ces problèmes sont à la hauteur des difficultés rencontrées, à l'image de l'intégration de Jean-Paul Salvétat dans ce projet. Nous disposons maintenant de deux dispositifs de fixation de nanotube sur sonde, d'un MEB et d'un MET permettant une caractérisation rapide des MWNT fixés sur les nanoréacteurs.

Chapitre 6

AFM à l'interface air-liquide

6.1 Motivation de l'étude

Le but de cette étude est de voir, du point de vue du physicien, quelles sont les mesures pertinentes pour la biologie que peut apporter la microscopie de champ proche et particulièrement ici, la microscopie de force dynamique. L'étude de monocouches de phospholipides par AFM a fait l'objet d'une thèse, celle de Cédric Jai (soutenue en 2007) [7]. La technique utilisée était alors la méthode de Langmuir-Blodgett qui consiste à déposer sur un substrat solide une monocouche de lipide préalablement déposée sur une interface air-liquide. Il a été reconnu que les monocouches de phospholipides déposées à l'interface air-eau d'une cuve de Langmuir présentent des propriétés physico-chimiques très proches de celles des membranes cellulaires. De plus, le fait de travailler avec des monocouches présente l'avantage que celles-ci sont non « bloquées », au niveau de leur courbure, par un substrat solide, comme cela peut être le cas pour les systèmes multicouches. Par conséquent, la rigidité de la monocouche sera plus proche de la rigidité naturelle des membranes, celle-ci n'étant pas entravée par la rigidité du substrat solide. Techniquement, le transfert de monocouches ou multicouches lipidiques sur substrat solide ne présente pas de difficulté particulière, par contre, il va de soit que cette situation est assez éloignée de la réalité biologique et par conséquent, l'étude par AFM de monocouches déposées sur surface solide peut perdre en pertinence biologique. Pour tenter de remédier à ce problème, nous avons imaginé disposer une cuve de Langmuir sous l'AFM, il n'y a donc plus de transfert de couche sur surface solide, l'étude se fait directement à l'interface air-liquide. L'AFM à l'interface air-liquide n'est pas nouveau, cela re-

présente notamment une partie du travail de thèse de Cédric Jai et qui a donné lieu à une publication [81]. Dans le cadre de mon travail de thèse, nous reprenons le principe de ces mesures mais nous l'appliquons à une monocouche de phospholipides déposée sur une cuve de Langmuir. Ce travail se fait en collaboration avec Thierry Ondarçuhu, chargé de recherche au CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales) à Toulouse, qui a participé activement aux expériences d'AFM et avec Bernard Desbat, directeur de recherche au CBMN (Centre de Biologie des Membranes et Nanoobjets) à Bordeaux qui est à l'origine de la conception de la cuve et spécialiste des mesures Langmuir.

Dans le prochain paragraphe nous décrirons les composants membranaires retenus pour cette étude : les phospholipides et comment créer une monocouche. Nous verrons ensuite quels sont les moyens matériels que nous avons à disposition pour réaliser cette étude puis nous commenterons les résultats.

6.2 Les monocouches à l'interface air-liquide

6.2.1 Les phospholipides

6.2.1.1 Structure des membranes biologiques

La membrane est en biologie cellulaire un assemblage de molécules en un double feuillet séparant le cytoplasme cellulaire, ainsi que les organites à l'intérieur de celui-ci du milieu extérieur. La membrane est un ensemble complexe de lipides, de protéines et de sucres régulant les échanges de matière entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule ou entre deux compartiments cellulaires par des transporteurs, bourgeonnement de vésicules, phagocytose ou autre. Les lipides constituant les membranes peuvent être classés en trois grands groupes par ordre décroissant de concentration : i) les phospholipides, qui comportent une molécule de glycérol liée à deux chaînes d'acide gras et un groupement phosphate portant le résidu polaire ; ii) les stéroïdes, par exemple le cholestérol, qui contiennent une série de noyaux aromatiques rigides et une petite tête polaire (groupement hydroxyl-OH) ; et iii) les glycolipides, qui comprennent deux chaînes d'acide gras liés par un groupe amine, et portant un résidu sucré. Comme l'indique leur structure chimique, les lipides sont des molécules duales ou amphiphiles : elles possèdent d'une part une tête hydrophiles ou polaire (qui peut porter une ou plusieurs charges) et une queue hydrophobe ou apolaire (chaîne car-

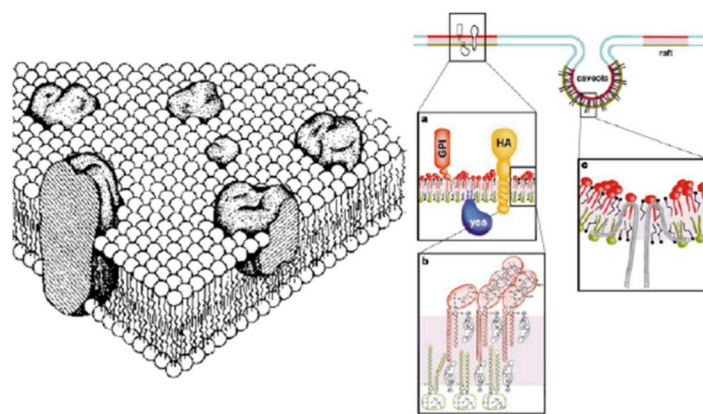


FIGURE 6.1 – À gauche, le modèle de la mosaïque uide proposé en 1974 par Singer et al. À droite, modèle du radeau lipidique pour le transport de protéine.

bonée). Les têtes interagissent préférentiellement avec l'eau (e.g. par interactions dipolaires), et les queues s'associent entre elles (par liaisons Van der Waals). Ces interactions permettent la formation de différentes structures : micelles, monocouches, bicouches (qui sont la base de toutes les membranes biologiques), et multicouches. Lorsqu'on mélange plusieurs types de lipides ayant des affinités variables les uns pour les autres, il peut y avoir ségrégation en différents domaines (séparation de phase) : ces observations sont à la base du concept de radeaux lipidiques ("lipid raft"), qui propose que les membranes cellulaires sont compartimentalisées en petites zones riches en certains lipide (cholestérol, sphingolipides, protéines à ancre glycoposphatidyl inositol, GPI) [82]. Les membranes sont en phase fluide aux températures physiologiques, l'expression "mosaïque fluide" à même été introduit par Singer et al. [83], mais il existe une température critique au dessous de laquelle on observe une transition vers un état cristallin. La composition en lipides influence cette température de transition de phase, par exemple la présence de chaînes carbonées insaturées (contenant des doubles liaisons $C=C$) rend la membrane plus fluide. Le contenu lipidique détermine aussi la rigidité de la membrane, e.g. les membranes riches en cholestérol sont naturellement plus rigides. Au dessus de la température de transition gel-liquide, les lipides diffusent très facilement dans le plan de la membrane, si bien que celle-ci peut être considérée comme un fluide bidimensionnel.

6.2.1.2 Monocouche à la surface de l'eau

Les phospholipides préfèrent naturellement se placer à la surface des solutions aqueuses car très peu solubles dans ces dernières. Si les queues des molécules sont suffisamment hydrophobes, les molécules sont même complètement insolubles, et elles formeront, à la surface du liquide appelée sous phase, un système 2D : la monocouche [84]. Ce système 2D pouvant être caractérisé par différents paramètres thermodynamiques, étant chacun l'analogie d'un paramètre caractérisant les systèmes 3D (Température T , Pression de surface π équivalente à la pression d'un système 3D et Aire de la surface équivalente au volume d'un système 3D) et permettant ainsi une correspondance avec les lois thermodynamiques habituelles. On dit que ce sont des molécules tensioactives et elles présentent la propriété de provoquer une réduction de la tension de surface.

Les monocouches sont réalisées de la façon suivante : Les molécules amphiphiles se présentant généralement sous forme cristalline à température ambiante, celles-ci sont dans un premier temps dissoutes dans un solvant organique (le plus souvent du chloroforme). Ensuite, un volume, précalculé à l'avance, de cette solution, est déposé, délicatement, goutte à goutte à la surface de la sous phase à l'aide d'une microseringue. Après quelques instants, le solvant s'évapore et un film 2D en phase dite « gaz à deux dimensions » est ainsi obtenu. Une fois ce film réalisé, il est possible grâce à une barrière mobile de le compresser en réduisant, à vitesse fixée, la surface libre disponible pour les molécules (c'est-à-dire que l'on va ainsi diminuer l'aire moyenne par molécule, A). La monocouche va, de cette façon, devenir de plus en plus compact et adopter l'organisation la plus stable pour les molécules. Durant cette compression, la monocouche va subir des transitions entre plusieurs phases distinctes. Il est possible de suivre ces différentes transitions de phases en mesurant, tout au long de la compression du film, la pression de surface (π) en fonction de l'aire par molécule (A).

6.2.2 Les isothermes de compressions

La tension de surface est due au fait que, contrairement à des molécules en solution, des molécules situées à une interface, ou une surface, subissent des forces inégales dont l'effet net a pour but de faire « revenir » ces molécules dans la solution, c'est à dire dans la sous phase. Cette tension peut être définie comme le

travail nécessaire pour augmenter la surface d'une unité d'aire. La tendance des molécules tensioactives à s'accumuler spontanément à l'interface favorise l'expansion de l'interface et provoque ainsi une diminution de la tension de surface.

Supposons que l'on ait une surface recouverte d'une monocouche, d'aire A et de tension de surface γ . Si on souhaite diminuer l'aire de cette surface d'une unité d'aire dA , la tension de surface de cette portion d'aire doit passer de γ à γ_0 (tension de surface de l'interface sans monocouche). L'énergie du système doit donc varier de $(\gamma_0 - \gamma) dA$. Or, la présence de molécules tensioactives sur une interface aura plus tendance à favoriser l'augmentation de la surface plutôt que sa diminution. Par conséquent, pour diminuer la surface de dA , il faut fournir un travail correspondant à la variation d'énergie du système. C'est le travail de la force de pression : $W = \pi dA$, où π (pression de surface) correspond à la différence de tension de surface entre la surface non recouverte et la surface recouverte :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (6.1)$$

Le suivi de π en fonction de A va permettre de tracer ce qui est appelé une π - A isotherme (isotherme car la mesure se fait à température constante). L'allure de cette isotherme est caractéristique de la molécule constituant le film. Des exemples d'isothermes de compression sont présentés dans la section suivante. Les différentes transitions de phase rencontrées par la monocouche vont correspondre à un changement de pente de la courbe. Parfois, il est possible, entre deux phases successives, d'observer la présence d'un plateau, celui-ci correspond à une zone de coexistence de deux phases.

6.2.3 Mesures de la tension de surface

6.2.3.1 Principe

La tension de surface est mesurée par une lame de Wilhelmy (qui est un rectangle de papier de masse volumique ρ_p , de longueur L , de largeur l et d'épaisseur e) suspendue à un tensiomètre mesurant la résultante des forces appliquées à la lame partiellement immergée dans la sous-phase comme le montre la figure 6.2.

Les trois forces s'exerçant sur la lame sont alors son poids, la poussée d'Archimède et la force due à la tension de surface. Avec les notations de la figure 6.2, la résultante des forces est :

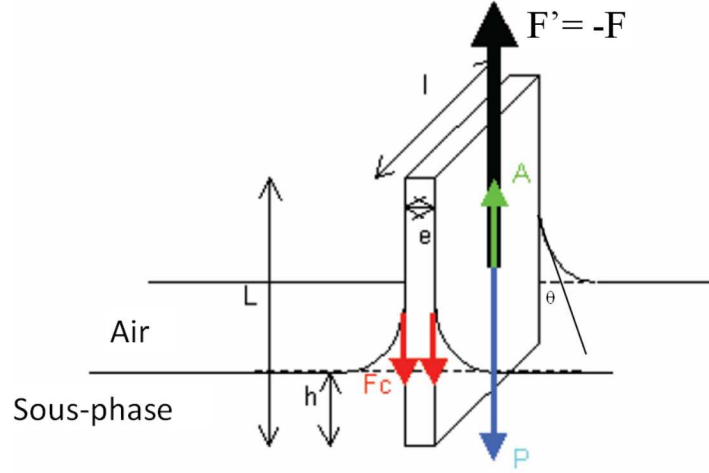


FIGURE 6.2 – Schématisation d'une lame de Wilhelmy et mesure tensiométrique. La force nette F' à appliquer pour compenser la force nette s'appliquant sur le papier F est représentée par la flèche noire, le poids P en bleu, la force capillaire F_c liée à la tension de surface en rouge et la force d'Archimède A en vert. θ est l'angle de contact de la sous-phase sur la lame.

$$F = \rho_p g L l e - \rho_l g h l e + 2\gamma(l + e)\cos\theta \quad (6.2)$$

où ρ_l est la masse volumique de la sous-phase, g l'accélération de la pesanteur et θ l'angle de contact du liquide sur la lame. La variation du coefficient de tension superficielle entraîne alors une variation de la force exercée sur la lame, et on obtient alors, si $l \gg e$ et que la lame est parfaitement mouillable, soit $\theta = 0$:

$$\Delta F = 2l(\gamma_0 - \gamma) = 2l\pi \quad (6.3)$$

En pratique, c'est cette différence de force ΔF qui est mesurée par le capteur de force. Ce différentiel correspond au changement de tension de surface entre celle mesurée à l'instant t γ et la tension de surface mesurée à l'instant $t=0$, γ_0 correspondant généralement à la tension de surface de la sous-phase sans monocouche. Finalement, le système renvoi la valeur de la pression de surface π , correspondant à la mesure de la différence de tensions de surface :

$$\pi = \frac{\Delta F}{2l} \quad (6.4)$$

Où π est exprimé en mN/m.

Le capteur de la cuve, appelé aussi tensiomètre [85] utilise la méthode de Wilhelmy pour mesurer la force : lors de l'immersion de la plaque, la mesure de la pression de surface est fixée à zéro puis lors des manipulations, la hauteur d'immersion est maintenue constante quelle que soit la valeur postérieure de la tension de surface grâce à une boucle d'asservissement. Ainsi, toute variation de la force pour maintenir la position constante sera uniquement due à la variation de la tension de surface et non à la variation de la poussée d'Archimède.

6.2.3.2 Applications expérimentales

La figure 6.3 montre deux isothermes de compression mesurés l'un sur de l'eau pure et l'autre sur une monocouche de DMPS. Enregistrer un isotherme de l'eau pure n'a pas un grand intérêt scientifique. En effet, dans l'hypothèse d'une eau et donc d'une interface parfaitement purifiée, il ne peut y avoir de compression d'une monocouche ceci impliquant qu'il n'y a pas d'évolution de tension de surface durant la phase de compression. C'est ce que nous observons sur la figure 6.3. Ceci étant dit, il est intéressant de réaliser un isotherme de la sous-phase car il est révélateur de la propreté ou non de la sous-phase. Si celle-ci est effectivement impropre, c'est à dire chargée en molécules amphiphiles, l'isotherme révélera une évolution de la tension de surface.

L'isotherme d'une monocouche lipidique est bien plus commun, en l'occurrence, la figure 6.3 montre celui d'un phospholipide appelé DMPS et que nous utiliserons au cours de nos expériences, de même que le DPPC. Les DMPS et DPPC ont la particularité de présenter un plateau sur leur isothermes de compression. L'absence de plateau peut être révélateur de la présence de contaminants dans la monocouche, ces contaminants peuvent être des matières grasses présentes parce que le nettoyage de l'interface ou de la cuve elle même n'a pas été assez efficace. Dans la pratique, les expériences sur microcuvettes de Langmuir nécessitent une très grande propreté de tous les matériels utilisés et une extrême rigueur dans leur nettoyage qui doit se faire à l'alcool après chaque utilisation.

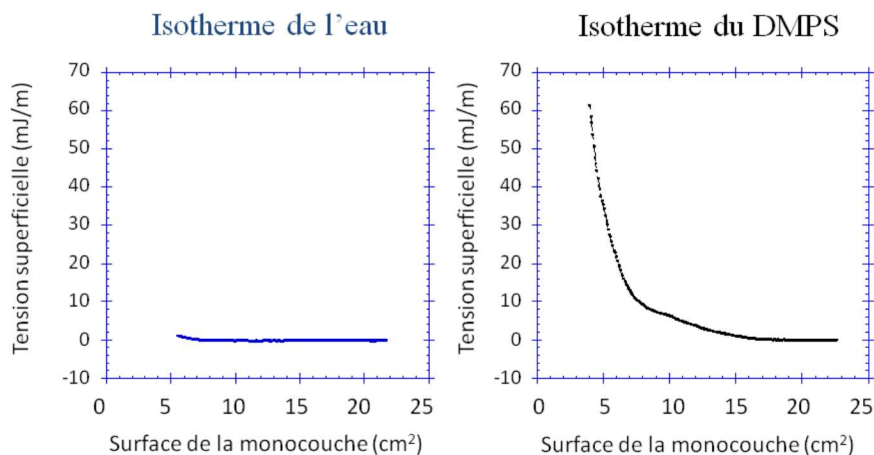


FIGURE 6.3 – Exemples d'isothermes de compression. A gauche, un isotherme enregistré sur la seule sous-phase d'eau pure, c'est à dire sans monocouche lipidique. A droite, un isotherme d'une monocouche de DMPS déposée sur une sous-phase d'eau. Il a été déposé $10\mu L$ d'une solution de DMPS à 0,5g par litre de chloroforme. L'abscisse représente l'aire de l'interface comprimée par la barrière.

6.3 Dispositif expérimental et résultats

6.3.1 Dispositif et méthodologie

Nous disposons d'une microcuve de Langmuir NIMA qui a été imaginée et mise au point par Bernard Desbat. Ce modèle unique a été spécialement conçu pour pouvoir se placer sous un AFM Dimension3000 de Veeco. Elle est composée d'un récipient en téflon sur lequel est placée une barrière mobile et d'un capteur de force permettant une mesure différentielle de la pression superficielle. La cuve étant placée sous la tête AFM, nous pouvons faire des mesures à des niveaux de compressions de la couche différents. Nous utilisons à l'interface air-liquide deux modes de fonctionnement AFM qui ont déjà été décrits dans cette thèse, il s'agit du mode FM et du mode contact. Le mode contact s'apparente à une mesure de tension de surface effectuée à l'échelle macroscopique par un bout de papier Wilhelmy. De la même façon que le papier est tiré vers l'interface par la tension de surface, la sonde subit des forces lorsqu'elle est en contact avec l'interface. Cependant, nous ne présenterons dans cette thèse que les mesures en mode dynamique plus précises et pour lesquelles un travail théorique a été fait par l'équipe [81]. Ce travail, nécessaire à la compréhension des résultats expérimentaux sera présenté dans le prochain paragraphe.

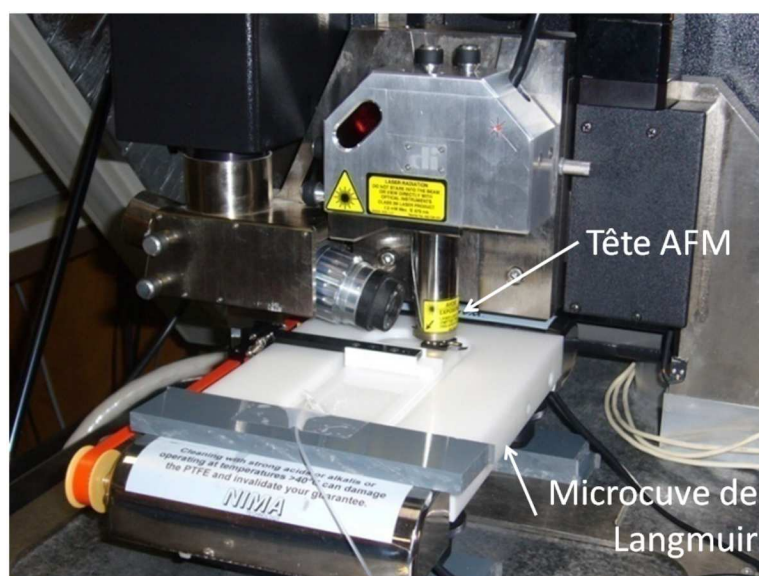


FIGURE 6.4 – Photo du dispositif expérimental. La microcuve de Langmuir est placée sous l'AFM de sorte que la sonde AFM se rapproche de l'interface par le dessus.

Le but de ces expériences est donc de mettre en contact une partie nanométrique d'une sonde avec une interface air-liquide et si possible enregistrer une image. La tâche est loin d'être aisée car un AFM n'est à l'origine pas prévu pour sonder un échantillon dont la surface est en mouvement ce qui est pourtant le cas pour une interface air-liquide. Avant de commencer les premières expériences de trempage de sonde AFM sur microcuve de Langmuir nous avons dû réfléchir à un dispositif compensant l'évaporation de l'eau. En effet lorsque qu'on envisage de mesurer des forces interfacielles à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres (correspondant à la taille de la sonde), l'évaporation de la sous-phase, i.e. de l'eau, qui est de l'ordre de quelques microns par minute, est critique et limite énormément le temps de mesure. Ceci est d'autant plus limitant lorsqu'on souhaite effectuer une image de l'interface et que le temps d'acquisition s'élève à quelques minutes. Nous avons donc imaginé un système d'arrivée d'eau piloté par un pousse seringue dont le débit est réglé de façon à compenser au mieux la baisse de niveau d'eau par évaporation. Au cours des expériences nous avons pu remarquer la grande efficacité de système, aussi simple qu'il soit.

Les sondes utilisées pour les expériences AFM à l'interface air-liquide sont toutes des pointes à haut rapport d'aspect. Il a été remarqué que lorsqu'une pointe commerciale arrive à l'interface de l'air et du liquide, elle cesse d'osciller, les pertes d'énergie

dans le fluide sont trop grandes [7]. La géométrie en forme d'aiguille, permet du point de vue expérimental de pouvoir travailler en modulation de fréquence et du point de vue théorique de posséder une géométrie moins complexe nécessaire à une modélisation simple. Notre choix c'est arrêté sur les pointes usinées par FIB (pour Focused Ion Beam) de Veeco en silice. Bien entendu nous avons aussi expérimenté les MWNT comme sonde à l'interface air-liquide, cependant l'expérience de l'équipe concernant l'utilisation des aiguilles de silice à l'interface air-liquide est plus grande.

6.3.1.1 Mouillage d'une nanopointe oscillante

Il s'agit dans ce paragraphe de résumer une partie du travail qui a été fait dans le cadre de la thèse de Cédric Jai sur le mouillage de nanopointe oscillante [81]. Nous allons dans cette section nous focaliser sur le décalage en fréquence du levier induit par le piégeage de l'aiguille par le ménisque. Pour cela, on commence par supposer que la ligne de contact reste piégée et que l'amplitude d'oscillation associée à la fibre ou l'aiguille reste suffisamment petite pour induire des variations d'angle de contact petites (Fig.6.5). On peut alors linéariser la force statique due à la tension superficielle $F = 2\pi\gamma R \cos\theta$ en :

$$\delta F = -2\pi\gamma R \sin\theta \delta\theta \quad (6.5)$$

Si on introduit A , l'amplitude d'oscillation de la fibre, la variation d'angle $\delta\theta$ induite par la variation de hauteur $h + A$ sera, d'après les notations de la figure 6.5 :

$$\delta\theta = -\frac{A}{h} \sin\theta \cos\theta \quad (6.6)$$

La hauteur h est donnée pour un angle de mouillage θ par $h \sim R \cos\theta \ln\left(\frac{2L}{R}\right)$. La longueur L qui est la longueur d'étalement du ménisque a été mesurée en comparant les déplacements de fréquence aux données expérimentales, et est de l'ordre du micron pour les nanoaiguilles de silice. On obtient donc un déplacement de fréquence, lié au gradient de force par $\Delta f = \frac{f_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial A}$:

$$\Delta f = \frac{f_0}{k} \frac{\gamma \pi \sin^2\theta}{\ln\left(\frac{2L}{R}\right)} \quad (6.7)$$

L'équation 6.7 indique que le déplacement de fréquence (i.e. le gradient de force) dépend peu (logarithmiquement) du rayon de la fibre mais drastiquement de l'angle

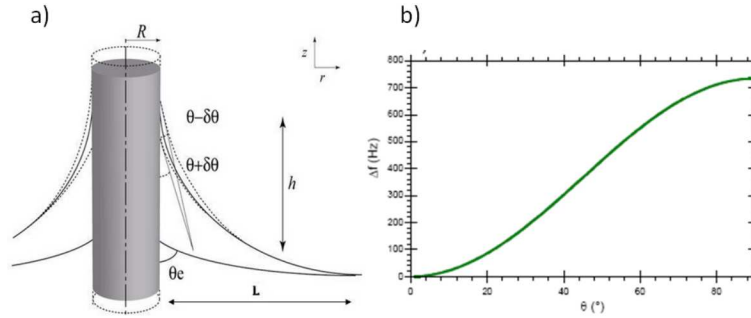


FIGURE 6.5 – a) Notations utilisées pour décrire la géométrie du ménisque sur la fibre. b) Déplacement de fréquence pour un levier de 30 mN/m et de fréquence de résonance $f_0=300$ kHz en fonction l'angle de mouillage θ d'après l'équation 6.7.

statique de mouillage, a priori, non constant pour toutes les fibres. En revanche, cette expression simple, permet de revenir aux angles de mouillages autour duquel est faite la linéarisation. On retiendra qu'avec une hypothèse de ligne piégée, l'évolution du déplacement de fréquence est en quelque sorte une image de l'évolution de la forme du ménisque.

6.3.2 Résultats

Les données qui vont être présentées dans cette section sont les résultats de trempages de MWNT et d'aiguilles de silice dans une monocouche de DMPS. L'approche de la sonde vers l'interface se fait à pas moteur, l'extension maximale du piezo étant insuffisante pour faire la totalité de l'approche au piezoélectrique. Par conséquent, la sonde est approchée "manuellement" de l'interface avec des pas minimum de 150nm. De plus, l'AFM utilisé pour ces études n'est pas conçu pour fonctionner en mode FM avec lequel nous avons pourtant choisi de travailler. Nous avons alors relié une boucle à verrouillage de phase Nanosurf à l'AFM via un module d'accès au signal (SAM). L'enregistrement des signaux FM se fait par une carte d'acquisition National Instrument indépendante de l'AFM ; les signaux sont acquis en fonction du temps.

L'idée de ces expériences est de mesurer une variation du gradient de force à l'échelle de la sonde (aiguille ou MWNT) en fonction de la compression de la monocouche de phospholipides et notamment détecter d'éventuels changements de phase.

6.3.2.1 Trempages des MWNT

La figure 6.6 présente un exemple de trempage d'un nanotube dans une monocouche de phospholipides. Le signal enregistré est le décalage de la fréquence de résonance du levier en fonction du temps. Une première approche grossière se fait par le moteur de l'AFM qui se rapproche à environ $50\mu m$, la suite de l'approche, que l'on appellera l'approche fine, est faite "à la main" par des pas moteur de $150nm$ au minimum. Lors de la descente de la sonde vers l'interface, le décalage en fréquence (proche de zéro si il n'y a pas d'interaction) décroît légèrement à cause des forces attractives (voir chapitre 2) ce qu'on remarque sur la figure 6.6. Après 40s de descente par pas moteur, la sonde accroche l'interface et le décalage en fréquence saute à $\Delta f = 300Hz$, dès l'accrochage on stoppe la descente de la sonde de sorte que seule l'extrémité de la sonde, i.e. du MWNT, soit en contact avec l'interface air-liquide. En pratique, il n'y a pas vraiment de preuve expérimentale montrant qu'effectivement seul le nanotube trempe dans l'interface. La différence de taille entre le nanotube et la pointe est évidente, mais en regardant l'équation 6.7 on voit que la dépendance en R du décalage de la fréquence n'est que logarithmique alors que la dépendance en θ est bien plus forte. Et malheureusement l'angle de contact de la monocouche sur les MWNT ainsi que la longueur d'étalement du ménisque L ne sont pas connus. Ceci étant dit, on peut s'intéresser à la dissipation du système pendant le trempage que nous n'avons pas introduit car la dissipation ne dépend pas des caractéristiques de la monocouche [7,81] (Fig.6.7). A nouveau, au bout de 40s de descente le signal de dissipation passe de 1,2V à près de 3V et après 120s la dissipation redescend à 1,5V, cette chute correspond, en temps, à la chute du décalage en fréquence qu'on observe sur la figure 6.6. Cette différence de dissipation peut laisser penser que le ménisque s'accroche à deux endroits différents sur la sonde, deux zones qui n'auraient pas les mêmes diamètres. Pour conforter cette hypothèse, nous pouvons nous intéresser aux images optiques du levier des figures 6.6 et 6.7. Sur ces images on voit le levier, mais surtout un ménisque sur les images du haut (images correspondant au fort décalage de fréquence et forte dissipation) : le ménisque est la tâche sombre que l'on distingue à l'extrémité du levier (cercle blanc). Ce ménisque est suffisamment large pour être observé en microscopie optique ; ceci nous amène à penser que le ménisque est à cet instant accroché à la pointe micrométrique et non pas au nanotube. Le décalage en fréquence et la dissipation seraient alors dus aux oscillations de la pointe dans l'interface.

Sur l'image du bas, on ne distingue pas de ménisque, or il y a toujours un décalage de fréquence et une légère dissipation ce qui veut dire que l'interface (ou le ménisque) est toujours accroché à la sonde. Nous pensons que durant cette période seul le nanotube traverse l'interface et que le ménisque y est donc accroché.

Il n'y aurait donc pas de trace de présence du MWNT lors de la descente de la sonde vers l'échantillon, celle-ci ne serait détectée que dans la phase de remonté de la sonde (ou descente de l'interface). Nous avons remarqué ce phénomène lors de nombreux trempages de MWNT dans une monocouche de phospholipides. Une autre particularité a été remarquée suite aux trempages de MWNT dans une interface air-liquide ; c'est que très souvent, après les trempages, et en particulier après trempage dans les phospholipides, le MWNT a disparu de la pointe. Un début d'explication peut être apporté par les travaux réalisés par Cattien Nguyen et ses étudiants sur le trempage de MWNT dans une interface air-eau : ils ont montré qu'au delà de certaine longueur (environ $2,5\mu m$) les MWNT ne résistent pas à la traversée de l'interface et se cassent ou déchaussent [86]. Les arguments avancés sont assez simples, il s'agit d'une compétition entre énergie de courbure du nanotube et tension de surface. Si le nanotube est long et souple il ne réussira pas à vaincre la tension de surface qui l'empêche de pénétrer l'interface et finira par se casser si l'interface remonte jusqu'à la pointe.

Toutes ces raisons font que nous nous sommes davantage focalisé sur le mouillage de nanoaiguilles de silice pour lesquelles nous avons plus d'expérience [4,7]. Nous restons tout de même convaincu du grand potentiel des pointes AFM avec nanotube dans l'étude AFM à l'interface air-liquide, il faudra pour cela encore progresser sur la fixation des MWNT sur la pointe (maîtrise de la longueur) et surtout sur la qualité des nanotubes eux-mêmes (synthèse).

6.3.2.2 Trempages des nano-aiguilles de silice

Ce qu'on appelle communément "nano-aiguille" de silice sont des pointes AFM pyramidales usinées et affinées par FIB (Focused Ion Beam) (Fig.6.8b)). La rigidité de ces aiguilles ne leur permet pas de se courber au contact de l'interface, elles traversent donc l'interface sans déformation. Leur haut rapport d'aspect rend applicable le modèle présenté dans le paragraphe 6.3.1, par conséquent, il est a priori possible de mesurer la tension de surface γ en mode dynamique. La figure 6.8 ne montre aucune différence significative entre les trois mesures du décalage de fréquence cor-

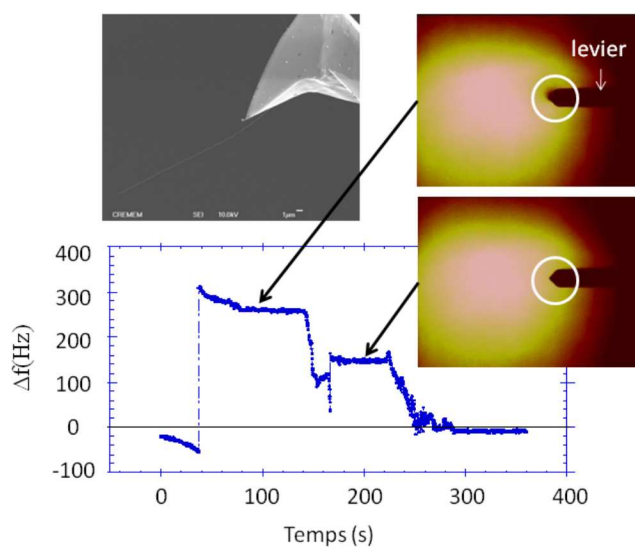


FIGURE 6.6 – Trempage d'un MWNT dans une monocouche de DMPS déposée à l'interface air-eau d'une microcuve de Langmuir. Le graphe montre l'évolution du décalage de fréquence induit par l'accrochage du ménisque sur la sonde en fonction du temps. Les images de droite sont des images optiques du levier alors qu'il est proche de la surface. Les cercles blanc mettent en évidence, la présence d'une ménisque d'une taille proche de la largeur du levier (image du haut), ou non (image du bas). En haut à gauche, cliché de MEB du MWNT utilisé lors de cette mesure. La fréquence de résonance de ce levier est proche de 165kHz pour une raideur de près de 20N/m.

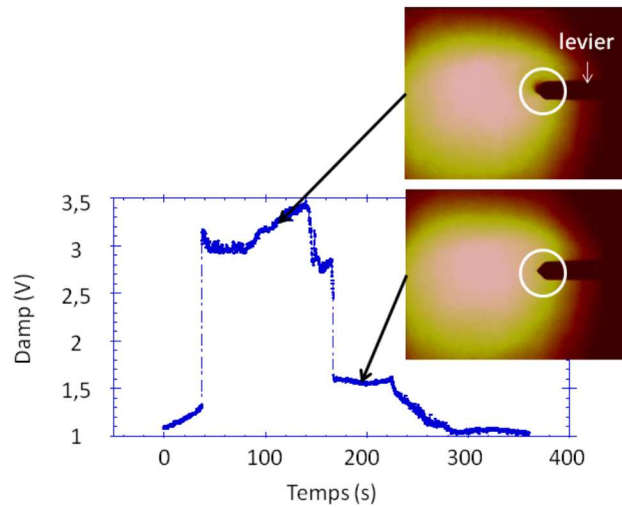


FIGURE 6.7 – Trempage d’un MWNT dans une monocouche de DMPS déposée à l’interface air-eau d’une microcuve de Langmuir. Il s’agit du même trempage que celui présenté figure 6.6 mais le signal tracé sur ce graphe est le signal de dissipation du système sonde-levier en fonction du temps. La dissipation est ici mesurée en Volt, la dissipation sans contact est légèrement supérieur à 1V.

respondantes à des compressions de la couche différentes. Nous nous focalisons sur le premier saut de fréquence (à 100s) qui correspond à l’accrochage du ménisque sur l’aiguille. L’ambiguïté sur la zone d’accrochage du ménisque sur les aiguilles de silice est beaucoup moins forte qu’avec les MWNT car la base de la pointe est bien plus large que l’aiguille et surtout très accidenté ce qui nous permet de supposer que le ménisque ne peut s’y accrocher sans mouiller le reste du levier ; donc seule l’aiguille est en contact avec l’interface. Après accrochage du ménisque, le décalage de fréquence Δf ne se maintient pas indiquant des fluctuations de l’angle de contact θ jusqu’au décrochage total du ménisque ($\Delta f = 0$). Ces variations d’angle de contact peuvent être une conséquence des mouvements de l’interface causée par toutes sortes de vibrations. Nous avons pu à plusieurs reprises, au cours de nos expériences, vérifier la sensibilité du système aux vibrations en créant de faibles perturbations près de l’AFM. Les résultats étaient assez éloquent : les vibrations engendraient de fortes variations de Δf qui pouvaient allées jusqu’au décrochage du ménisque ou au mouillage complet du levier. Une autre cause possible de ces fluctuations est la pollution des aiguilles par les phospholipides. La silice est un matériau qui a malheureusement tendance à réagir avec de nombreuses espèce biologiques [5] et se pollue donc très

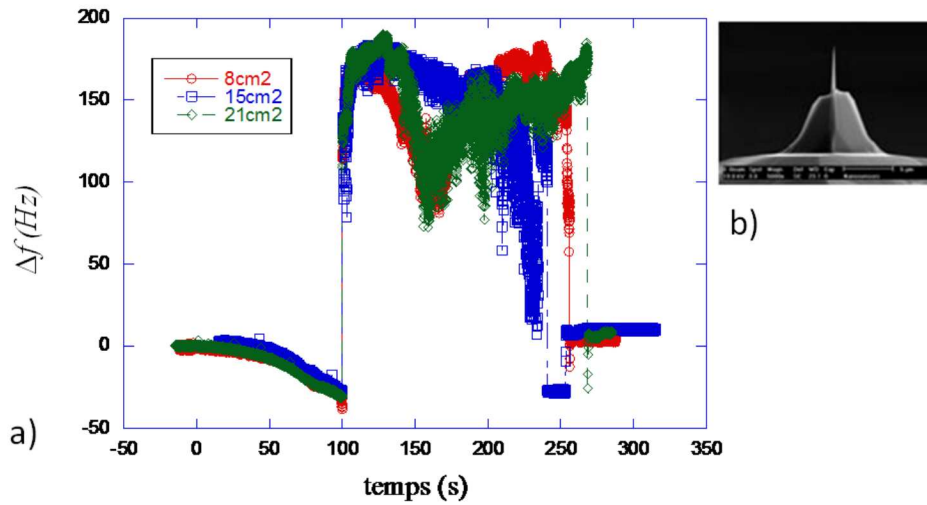


FIGURE 6.8 – a) Mesure du décalage de fréquence (mode FM) lors d'un trempage d'une nano-aiguille de silice dans une monocouche de DPPC pour trois niveaux de compression de la couche. Les différentes compression de la monocouche sont indiquées en aire (cm^2), la surface du bassin de la microcuve étant de 30cm^2 . L'équivalence des aires en unité de tension de surface est indiquée sur la figure. b) Image MEB des nano-aiguilles utilisées : l'aiguille fait de diamètre et de longueur.

rapidement, il n'est donc pas du tout impossible que des couches de phospholipides se fixent sur l'aiguille telles des films de Langmuir-Blodgett. Nous avons d'ailleurs remarqué que ces fluctuations de fréquence sont de plus en plus importantes au fur et à mesure des trempages dans les monocouches et qu'il faut changer régulièrement de sonde.

Suite à ces mesures nous avons souhaité améliorer les conditions d'isolation acoustiques du système, si tant est que cela puisse être possible, en réduisant au maximum la profondeur de l'eau sous la tête AFM. Nous avons pour cela plongé sous la tête AFM des lames de verres traitées aux UV pour les rendre hydrophiles. Nous avons également testé de nouvelles sondes, qui se trouvent être des pointes affinées en silice mais recouverte d'une couche de carbone à l'état diamant. Nous espérons une pollution nettement moins rapide et donc des résultats plus reproductibles.

6.3.2.3 Trempages des pointes diamant

C'est à l'origine, des résultats tout à fait encourageant à l'interface air-liquide obtenus par Cendrine Faivre-Moskalenko de l'ENS Lyon qui nous ont poussés à tester

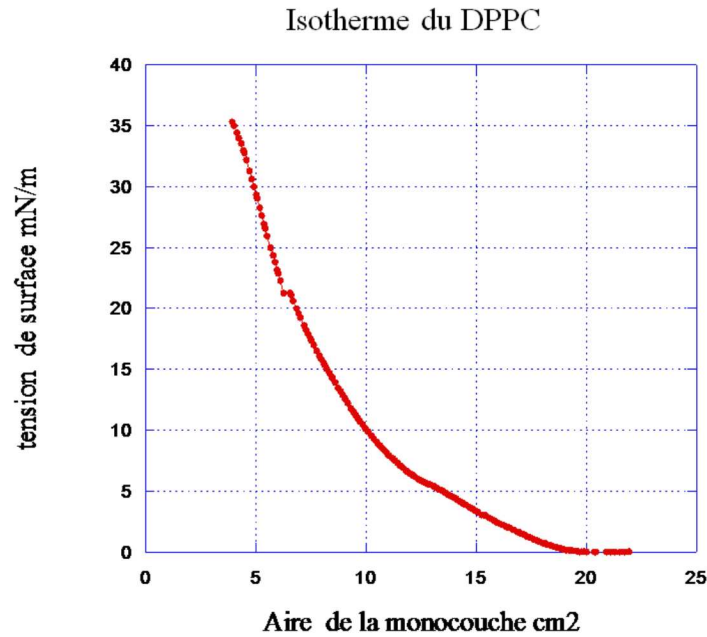


FIGURE 6.9 – Isotherme de compression du DPPC. L'extension maximale de la monocouche est de 23cm^2 . La limite inférieure est imposée par la position de la lame de Wilhelmy.

ces sondes. Les caractéristiques mécaniques des leviers sont très proches des aiguilles de silice donc les pointes diamant sont parfaitement utilisable en AFM dynamique. Nous avons souhaité reproduire les même expériences qu'avec les aiguilles de silice, à savoir, des trempages à trois différents niveaux de compression d'une monocouche de DPPC et avec une solution identique à celle utilisée pour l'isotherme de la figure 6.9. Les résultats des trempages des pointes diamants sont présentés dans la figure 6.10. Ces mesures FM ont été enregistrées à deux niveaux de compression de la monocouche, 23cm^2 et 7cm^2 correspondant respectivement à des tensions de surface de 0mN/m et 20mN/m . On ne remarque, là encore, pas de différence significative entre les deux niveaux de compression montrant que les gradients de force sont similaires et qu'on ne mesure donc pas de changement de tension de surface. Cependant, ces mesures sont bien reproductibles et peu bruitées lorsque que le ménisque est accroché. Ces observations peuvent être liées d'une part, aux sondes en diamant moins réactives que la silice et d'autre part à l'utilisation de lames de verres hydrophiles pour réduire les vibrations de l'interface sous la tête AFM.

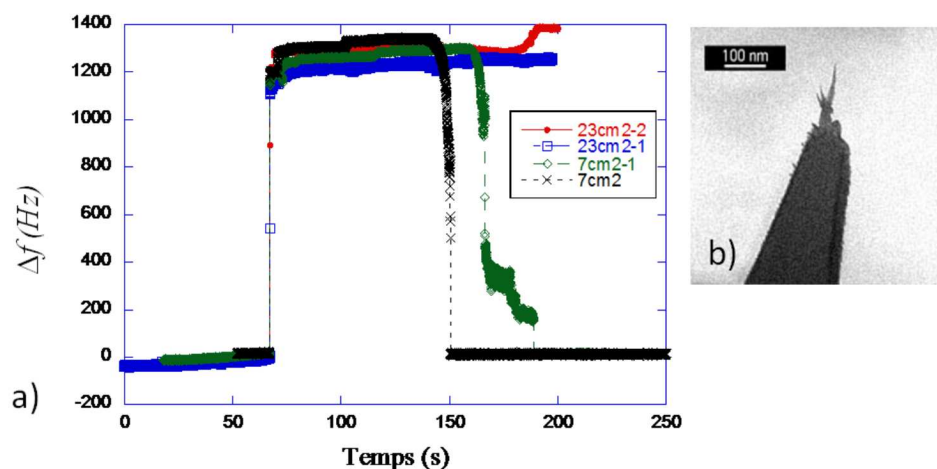


FIGURE 6.10 – a) Mesures du décalage de fréquence lors de trempages d’une pointe affinée diamant dans une monocouche de DPPC. Le graphe montre quatre mesures à deux niveaux de compressions de la monocouche : deux mesures à 7cm^2 et deux à 23cm^2 . b) Image de TEM d’une pointe affinée diamant (droits de l’image : Mikromasch).

6.4 Discussion et perspectives

L’objectif premier de ce projet était de réaliser des mesures AFM à l’interface air-liquide de fluide complexe, en l’occurrence, une sous-phase aqueuse recouverte d’une monocouche de phospholipides. De toutes évidences, nous avons rencontré de nombreuses difficultés expérimentales que nous allons tenter de résumer maintenant. Le premier des problèmes posés était celui de l’évaporation de l’eau, pour accrocher et maintenir un ménisque sur une sonde de quelques microns de longueur il fallait contrôler avec précision le niveau de l’interface. Nous avons pour cela conçu un système d’arrivée d’eau piloté par un pousse-seringue dont nous pouvons régler le débit. Ce système a prouvé toute son efficacité en nous permettant par exemple de maintenir le contact entre l’interface (eau pure) et une aiguille de silice pendant plus de 40 min. Cette performance n’a pu être rééditée à cause d’un second problème expérimental : le bruit acoustique. Bien que posé sur une table d’isolation d’AFM, le bassin d’eau de la microcuve reste très sensible aux moindres vibrations : un simple pas près de la microcuve et de l’AFM suffisait à créer des perturbations à l’interface qui allaient jusqu’à mouiller complètement le levier. La réduction de la profondeur de la sous phase en plongeant des lames de verre dans la cuve à certes réduit les vibrations mais pas suffisamment pour pouvoir imager dans de bonnes conditions.

Le troisième point est celui concernant les sondes, nous avons vu trois types de sonde :

i) les pointes avec MWNT qui laissent toujours planer le doute sur la zone d'accrochage du ménisque et la présence ou non du MWNT après trempage. Des mesures supplémentaires pourraient être faites à partir de MWNT bien plus courts ($L < 2\mu m$).

ii) Les aiguilles de silice, avec lesquelles nous n'avons que très peu profité de notre expérience et du travail qui avait déjà été fait sur le mouillage de nano-aiguilles de silice à l'interface air-liquide [81], car nous nous sommes rapidement aperçu que les résultats étaient peu reproductibles d'un trempage à l'autre certainement à cause de la pollution de l'aiguille de silice.

iii) Les pointes affinées en diamant, qui nous ont permis d'obtenir les résultats les plus reproductibles; ces pointes ont montrées une durée de vie supérieure aux autres sondes.

Nous avons, depuis le printemps 2010, un AFM ICON de Veeco installé dans les locaux du CBMN (Centre de Biologie des Membranes et Nanoobjets). Les premiers essais sont très encourageants, le niveau de bruit est très satisfaisant et un nouveau mode d'imagerie (Peak Force) nous permet de sonder l'interface avec moins de perturbation qu'en mode dynamique.

Chapitre 7

Conclusion générale et perspectives

A l'issue de cette thèse, nous avons appris beaucoup sur le comportement mécanique d'un nanotube de carbone fixé en bout de pointe AFM. Afin de résumer ce travail de thèse, nous allons énumérer les étapes importantes de cette thèse en essayant de respecter un certain ordre chronologique.

Nous avons tout d'abord mis en place un dispositif de fixation de nanotube multiparois sur pointe AFM basé sur la méthode de fixation développée par Stevens et Nguyen [14]. Dès les premiers essais de fixation les résultats étaient très concluants, ce qui nous a permis de réaliser rapidement des mesures de propriétés mécaniques d'un nanotube en AFM dynamique, en mode FM plus particulièrement. Le modèle mécanique développé par Rodolphe Boisgard [4] modélisant le comportement du nanotube sur une surface lors d'un cycle d'oscillation du levier permet de reproduire avec une très grande efficacité les données expérimentales (voir Fig.4.2). On déduit alors des données expérimentales des grandeurs quantitatives sur les paramètres mécaniques des MWNT (Fig.4.3). Mais tous ces résultats expérimentaux ne supposent qu'une seule situation de contact du MWNT avec la surface : le glissement. C'est alors que nous nous sommes intéressés aux mesures par forçage par bruit thermique. Le but de cette méthode de mesures de propriétés mécaniques est de limiter au maximum l'énergie transmise au nanotube par le mouvement du levier. Les résultats montrent qu'effectivement, en bruit thermique, nous avons accès à une palette de comportements plus bien plus large (Fig.4.7). En les comparant aux mesures en mode contact, nous nous sommes rendu compte que le forçage par bruit thermique permet de sonder des situations de contacts appuyés du MWNT sur la surface ce que ne permettent pas les autres modes de fonctionnement AFM (Fig.4.9). Paral-

lèlement à ces expériences, il nous a fallu développer les modèles physiques nous permettant d'exploiter pleinement ces nouvelles données. Nous avons notamment développé un modèle basé sur une physique simple qui permet pourtant de décrire toutes les situations de contact possibles en introduisant de façon pratique une force de frottement (voir section 3.3.2).

Les SWNT de l'Institut Néel que nous utilisons sont fins (diamètre $< 2\text{nm}$) donc très flexibles ce qui implique que le comportement des SWNT sur une surface est essentiellement piloté par l'adhésion. Le temps d'acquisition des spectres thermiques et la sensibilité de nos AFM ne permettent pas d'étudier convenablement les SWNT. Nous nous sommes alors tournés vers Ludovic Bellon qui a mis au point un AFM à détection interférométrique extrêmement sensible (10 fois plus que notre AFM). La sensibilité de la détection interférométrique permet de mesurer simultanément les forces et les raideurs. Les résultats permettent de déterminer de façon tout à fait quantitative l'énergie d'adhésion par unité de longueur du nanotube sur une surface de graphite $E_a^{HOPG} = 0,92\text{nJ/m}$ et de mica $E_a^{mica} = 0,39\text{nJ/m}$.

Nous faisons également des mesures AFM à l'interface air-liquide au CEMES à Toulouse en collaboration avec Thierry Ondarçuhu. Les expériences en mode FM-AFM consistent à plonger l'extrémité d'une pointe dans une monocouche phospholipidique déposée à l'interface air-liquide d'une microcuve de Langmuir. Différentes sondes ont été utilisées, y compris les MWNT, et nous avons obtenus les résultats les plus intéressants, c'est à dire les plus reproductibles, avec les nanopointes effilées en diamant (Fig.6.10). Nous n'avons pas été en mesure de déterminer des informations quantitatives sur les effets de la compression de la monocouche à l'échelle de la nanosonde car nous avons rencontré de nombreuses difficultés expérimentales notamment liées au bruit acoustique. Nous avons pu tout de même constater que la réduction du niveau d'eau sous la tête AFM réduit en partie le bruit. Enfin, les dernières mesures réalisées à Bordeaux à partir du nouvel AFM ICON de l'équipe de Jean-Pierre Aimé ont montrées un faible niveau de bruit qui nous permet d'aborder ces études dans de meilleures conditions.

Le dernier projet abordé au cours de cette thèse est un projet interdisciplinaire regroupant des électrochimistes, des enzymiologistes et des physiciens qui a pour but la mise au point et le développement de nanoréacteurs électrochimiques avec contrôle de position au nanomètre pour la détection d'activité enzymatique. Notre rôle est d'assurer le positionnement du nanoréacteur en utilisant un MWNT fixé sur

la sonde (Fig.5.2). Cette étape nécessite une étude approfondie de la fixation des MWNT sur l'or car les premiers résultats montrent que la plupart des fixations ne résistent pas aux sollicitations mécaniques et même au temps.

Après un bilan de ce travail de thèse on se rend compte, comme après chaque thèse, qu'il y a plus de travail après qu'avant. Essayons tout de même de réduire les objectifs à venir à quelques idées principales.

Il est peut être plus judicieux de se focaliser maintenant sur l'étude des SWNT d'autant que les résultats obtenus à l'ENS Lyon sont extrêmement encourageants. Ces résultats pourraient ainsi s'appliquer à d'autres surfaces et notamment métalliques. Il serait en effet intéressant et en particulier pour les électroniciens d'étudier le contact de SWNT sur des métaux.

Le nouvel AFM ICON de Veeco de l'équipe permet d'envisager des issues plus favorables à l'étude AFM à l'interface air-liquide de fluides complexes. Les conditions d'études ont été optimisées (réduction du bruit, AFM plus performant, identification des sondes les plus adaptées) afin de faire avancer ce projet ambitieux.

L'étude du contact entre un MWNT et une pointe en or est actuellement en cours et réalisée par Jean-Paul Salvetat, Nabila Bitri et moi-même. Nous bénéficions du matériel de Jean-Paul Salvetat et de son savoir-faire dans le but de fixer solidement le nanotube sur la pointe. Plusieurs possibilités sont envisagées, comme celle de recouvrir la pointe d'une couche de Nickel comme nous le faisons avec les pointes commerciales en silice. Par contre, si dépôt de Nickel il y a, des études devront être faites par les électrochimistes afin de vérifier si la présence d'une couche de Nickel ne perturbe pas la conduction du courant.

Enfin, à titre personnel, je vais débiter un post-doc, suite à cette thèse, dans le but de créer une "centrale nanotube de carbone" à Bordeaux. Nous avons pour ambition de monter deux dispositifs de croissance de nanotubes de carbone, l'un pour des MWNT et l'autre pour des SWNT en bout de pointes AFM.

Cette thèse a donnée lieu à divers communications.

Trois présentations orales d'importance :

1. "Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone comme sonde en AFM", Forum 2009 des microscopies à sondes locales, Hardelot Mars 2009
2. "How does a carbon nanotube touch a surface : a thermal noise study", International conference of Scanning Probe Microscopy (ISPM2009), Madrid Juin 2009
3. "Adhesion of carbon nanotube", Forum 2010 des microscopies à sondes locales, Mars 2010

Quatre publications :

1. "Investigation of the carbon nanotube AFM tip contacts : free sliding versus pinned contact", Julien Buchoux, Jean-Pierre Aimé, Rodolphe Boisgard, Cattien V Nguyen, Lionel Buchaillot et Sophie Marsaudon, Nanotechnology 2009, Vol.20, 475701. Novembre 2009
2. "Molecular mechanics investigations of carbon nanotube and graphene sheet interaction", Mahamadou Seydou, Sophie Marsaudon, Julien Buchoux, Jean-Pierre Aimé et Anne-Marie Bonnot, Phys. Rev. B, American Physical Society, 2009, Vol.80, 245421.
3. "Carbon nanotubes adhesion and nanomechanical behavior from peeling force spectroscopy", Julien Buchoux, Ludovic Bellon, Sophie Marsaudon, Jean-Pierre Aimé, soumis août 2009.
4. "Simple mechanics model based investigations of carbon nanotube AFM tip", Julien Buchoux, Rodolphe Boisgard, Sophie Marsaudon, Cattien V. Nguyen et Jean-Pierre Aimé, en préparation.

Bibliographie

- [1] site web de Nanoworld: <http://www.nanoworld.com/>
- [2] site web de Bruker probes: <http://www.brukerafmprobes.com/>
- [3] Iijima S. *Nature*, 354 :5658, 1991.
- [4] Charlotte Bernard. *Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules*. thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2007.
- [5] Laurent Nony. *Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'A.D.N.* thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2000.
- [6] Fabien Dubourg. *Nanomecanique et dynamique des polymeres par microscopie de force en contact intermittent*. thèse de doctorat, 2002, Université Bordeaux 1.
- [7] Cédric Jai. *Nanomécanique aux interfaces: applications à l'étude de couches de phospholipides et à l'interface air-liquide*. thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2007.
- [8] Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Vasquez J., Beyers R. *Nature*, 363 :605, 1993.
- [9] Iijima S., Ichihashi T. *Nature*, 363 :603, 1993.
- [10] Zhou O., Fleming R.M., Murphy D.W., Chen C.H., Haddon R.C., Ramirez A.P. Glarum S.H. *Science*, 263 :1744, 1994.
- [11] Amelinckx S., Bernaerts D., Zhang X.B., Van Tendeloo G., Van Landuyt J. *Science*, 267 :1334, 1995.

- [12] Ruland W., Schaper A.K., Hou H., Greiner A. *Carbon*, 41 :423, 2003.
- [13] Hafner J.H., Cheung C.L., Oosterkamp T.H., Lieber C.M. *Journal of Chemical Physics*, 105 :743746, 2001.
- [14] Stevens R., Nguyen C., Cassel A., Delzeit L., Meyyappan M., Han. *J. Appl.Phys.Lett.*, 77 :34533455, 2000.
- [15] Cheung, C.L., Hafner, J.H., Lieber, C.M. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(8) :38093813, 2000.
- [16] Dai, H., Hafner, J.H., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Smalley, R.E. *Nature*, 384(6605) :147150, 1996.
- [17] Moloni K., Lal A., Lagally M.G. *Proceedings of SPIE*, 4098 :7683, 2000.
- [18] Wong S.S., Joselevitch E., Wooley A.T., Cheung C.L., Lieber C.M. *Nature*, 394 :5255, 1998.
- [19] Paillet M., Jourdain V., Poncharal P., Sauvajol J.-L., Zahab A., Meyer J.C., Roth S., Cordente N., Amiens C., Chaudret B. *J. Phys. Chem. B*, 108 :17112, 2004.
- [20] Marty L., Iaia A., Faucher M., Bouchiat V., Naud C., Chaumont M., Fournier T., Bonnot A.M. *Thin Solid Films*, 501 :299, 2006.
- [21] Marty L., Bouchiat V., Naud C., Chaumont M., Fournier T., Bonnot A.M. *Nano Letters*, 3 :10911096, 2003.
- [22] Bonnot A.M., Mathis B., Moulin S. *Applied Physics Letters*, 63 :1754, 1993.
- [23] Lefebvre J., Fraser J.M., P. Finnie, et Homma Y. *Physical Review B*, 69 :075403, 2004.
- [24] Meyer J.C., Paillet M., Michel T., Moreac A., Neumann A., Duesberg G.S., Roth S., Sauvajol J.-L. *Physical Review Letters*, 95 :217401, 2005.
- [25] Oyama Y., Saito R., Sato K., Jiang J., Samsonidze G.G., Grüneis A., Miyauchi Y., Maruyama S., Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Carbon*, 44 :873879, 2005.

- [26] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. *J. Phys. Chem. C*, 111(48) :1788717893, 2007.
- [27] Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *New Journal of Physics*, 5 :117, 2003.
- [28] Michael S., Strano, Stephen K., Doorn, Erik H., Haroz, Carter K., Robert H., Hauge, Smalley R.E. *Nano Letters*, 3 :10911096, 2003.
- [29] Michel T., Paillet M., Nakabayashi D., Picher M., Jourdain V., Meyer J.C., Zahab A.A., Sauvajol J.-L. *Physical Review B*, 80 :245416, 2009.
- [30] Rotkin S.V., Subramoney S, *Applied Physics of Carbon Nanotubes*, Springer 2005.
- [31] Salvetat J.P., Andrew G., Briggs D., Bonard J.M., Bacsá R.R., Kulik A.J., Stockli T., Burnham N.A., Forro L. *Physical Review Letters*, 82 :944947, 1999.
- [32] Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M. *Science*, 277 :19711975, 1997.
- [33] Kutana A., Giapis K.P., Chen J.Y., Collier C.P. *Nano Letters*, 6 : 1669-1673, 2006.
- [34] Landau L.D., Lifshitz E.M. *Théorie de l'élasticité*, Editions MIR, Moscou 1990.
- [35] Sarid D. *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, 1991.
- [36] Oyharcabal X., Frisch T. *Physical Review E*, 71 :036611, 2005.
- [37] Geissibl F.J. *Science*, 267 :68-71, 1995.
- [38] Kitamura S., Iwatsuki M. *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 1995.
- [39] Lüthi R., Meyer E., Bammerlin M., Baratoff A., Lehmann T., Howald L., Gerber Ch., Güntherodt H.-J. *Z. Phys. B* 100, 165-167, 1996.
- [40] Sugarawa Y., Otha M., Ueyama H., Morita S. *Science*, 270 :1646, 1995.
- [41] Dürig U. *Surf. Interface Anal.*, 27 :467, 1999.

- [42] Dietzel D., Marsaudon S., Aimé J.P., Nguyen C.V., Couturier G., *Physical Review B*, 72 :035445, 2005.
- [43] Derjaguin B.V., Muller V.M., Toporov Y.P., *J.Colloid Interface Sci.*, 53 :314-326, 1975.
- [44] Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York 1992.
- [45] Butt H.J., Jaschke M., *Nanotechnology*, 6 :1-7 1995.
- [46] Sader J. E., Larson I., Mulvaney P., White L. R., *Review of Scientific Instruments*, 66 :3789, 1995.
- [47] Buchoux J., Aimé J.P., Boisgard R., Nguyen C.V., Buchaillot L., Marsaudon S., *Nanotechnology*, 20 :475701, 2009.
- [48] Burnham N.A., Chen X., Hodges C.S., Matei G.A., Thoreson E.J., Roberts C.J., Davies M.C., Tendler S.J.B., *Nanotechnology*, 14 :1, 2003.
- [49] Levy R., Maaloum M., *Nanotechnology*, 13 :33, 2002.
- [50] Gibson C.T., Smith D.A., Roberts C.J., *Nanotechnology*, 17 :234, 2005.
- [51] Proksch R., Schäffer T.E., Cleveland J.P., Callahan R.C., Viani M.B., *Nanotechnology*, 15 :1344-1350, 2004.
- [52] Marsaudon S., Bernard C., Aime J.P., Boisgard R., Nguyen C.V., Bonnot A.M., *Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques*, Nano Science and Technology Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 137-181, 2008.
- [53] Kis A., Csanyi G., Salvétat J.P., Thien-Nga Lee, Couteau E., Kulik A.J., Benoit W., Brugger J., Forro L., *Nature Materials*, 3 :153-157, 2004.
- [54] Strus M.C., Zalamea L., Raman A., Pipes R.B., Nguyen C.V., Stach E.A., *Nano Letters*, 8 : 544-550, 2008.

- [55] Kis A., Zettl A., *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366 :1591-1611, 2008.
- [56] Ishikawa M., Harada R., Sasaki N., Miura K., *Applied Physics Letters*, 93 :083122, 2008.
- [57] Strus M.C., Cano C.I., Pipes R.B., Nguyen C.V., Raman A., *Composites Science and Technology*, 69 :1580 -1586, 2009.
- [58] Ke C., Zheng M., Zhou G., Cui W., Pugno N., Miles R.N., *Small*, 6 :438-445, 2010.
- [59] Seydou M., Marsaudon S., Buchoux J., Aimé J.P., Bonnot A.-M., *Physical Review B*, 80 :245421, 2009.
- [60] Chen B., Gao M., Zuo J.M., Qu S., Liu B., Huang Y., *Applied Physics Letters*, 83 :3570-3571, 2003.
- [61] Benedict L.X., Chopra N.G., Cohen M.L., Zettl A., Louie S.G., Crespi V.H., *Chemical Physics Letters*, 286 :490-496, 1998.
- [62] Hertel T., Walkup R.E., Avouris P., *Physical Review B*, 58 :13870-13873, 1998.
- [63] Kis A., Jensen K., Aloni S., Mickelson W., Zettl A., *Physical Review Letters*, 97 :025501, 2006.
- [64] Paolino P., Bellon L., *Nanotechnology*, 20 :405705, 2009.
- [65] Paolino P., Bellon L., *Quadrature phase interferometer for AFM measurements*, En préparation.
- [66] Paolino P., Tribilli B., Bellon L., *Journal of Applied Physics*, 106 :094313, 2009.
- [67] Schonenberger C., Alvarado S.F., *Review of Scientific Instruments*, 60 :3131-3134, 1989.
- [68] Bellon L., Ciliberto S., Boubaker H., Guyon L., *Optics Communications*, 207 :49-56, 2002.

- [69] Obreimoff J.W., *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 127 :290-297, 1930
- [70] Girifalco L.A., Hodak M., Lee R.S., *Physical Review B*, 62 :13104-13110, 2000.
- [71] Cédric Goyer. *Développement d'une microscopie électrochimique à médiateur lié à la sonde en vue de son application à l'étude du fonctionnement d'une molécule d'enzyme unique. thèse de doctorat*, Université Paris Diderot - Paris 7, 2008.
- [72] Wang K., Goyer C., Anne A., Demaille C., *J. Phys. Chem. B*, 111 :6051-6058, 2007.
- [73] Bard A.J., Mirkin M.V., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, 2001.
- [74] Macpherson J.V., Unwin P.R., Hillier A.C., Bard A., *J. Am. Chem. Soc*, 118 :6445-6452, 1996.
- [75] Abbou J., Demaille C., Druet M., Moiroux, *J. Anal. Chem.*, 74 :6355-6363, 2002.
- [76] Davoodi A., Pan J., Leygraf C., Norgren S., *Electrochimica Acta*, 52 :7697-7705, 2007.
- [77] Kranz C., Friedbacher G., Mizaikoff B., Lugstein A., Smoliner J., Bertagnolli E., *Anal. Chem.*, 73 :2491-2500, 2001.
- [78] Frederix P.L.T.M., Gullo M.R., Akiyama T., Tonin A., de Rooij N.F., Stauffer U., Engel A., *Nanotechnology*, 16 :997-1005, 2005.
- [79] Hirata Y., Yabuki S., Mizutani F., *Bioelectrochem*, 63 :217, 2004.
- [80] Fasching R.J., Tao Y., Prinz F.B., *Sens. Act. B*, 108 :964-972, 2005.
- [81] Jai C., Aimé J.P., Boisgard R., *Europhysics Letters*, 81 :34003, 2008.
- [82] Simons K., Ikonen E., *Nature*, 387 :569-572, 1997.
- [83] Singer S.J. Nicolson G.L., *Science*, 175 :720-731, 1972.

- [84] Kaganer M., Möhwalld H., Dutta P., *Review of Modern Physics*, 71 :779-817, 1999.
- [85] Peterson I.R., *Review of Scientific Instrumentation*, 68 :1130-1136, 1997.
- [86] de Asis E.D., LI Y., Ohta R., Austin A., Leung J., Nguyen C.V., *Applied Physics Letters*, 93 :023129, 2008.
- [87] Albrecht T.R., Grütter P., Horne D., Rugar D., *Journal of Applied Physics*, 69 :668-673, 1991.
- [88] Bruhat G., *Optique*, Masson 1992.
- [89] Paolino P., Bellon L., *Optics Communications*, 1 :1, 2007.

Première partie

Annexes

Annexe A

La microscopie à force atomique

Parmi les instruments à sonde locale, le microscope à force atomique (AFM) est sans doute le plus répandu. Il donne rapidement accès à une grande variété de propriétés des surfaces (mécaniques, électrique, magnétiques...), avec une bonne résolution spatiale et peut fonctionner à l'air, dans le vide ou en milieu liquide. Non seulement les images qu'il fournit sont une aide précieuse dans de nombreux problèmes de matériaux, de chimie ou de physico-chimie, mais il est souvent utilisé en recherche fondamentale, pour laquelle il contribue à l'émergence d'une physique à l'échelle du nanomètre. Ce type d'instrument trouve aussi des applications dans des domaines industriels et technologiques. La relative simplicité de son principe a permis de l'intégrer à des chaînes de fabrication de l'industrie microélectronique dans lesquelles il remplit des fonctions de contrôle. Enfin, cet instrument constitue l'élément de base de techniques prometteuses de stockage de données ou pour la réalisation de composants électroniques de taille réduite. A ce titre aussi, l'AFM participe pleinement à l'essor des nanotechnologies.

A.1 Principe général

La figure A.1 présente la méthode de détection d'un AFM et son principe. On retrouve le principe général des microscopies à sonde locale : un capteur miniaturisé se déplace au voisinage de la surface de l'échantillon. Les dimensions du capteur et sa proximité avec la surface permettent une localisation spatiale de la grandeur physique mesurée. Le capteur est un levier de dimension micrométrique au bout duquel se trouve une pointe qui interagit avec la surface de l'échantillon. Un faisceau

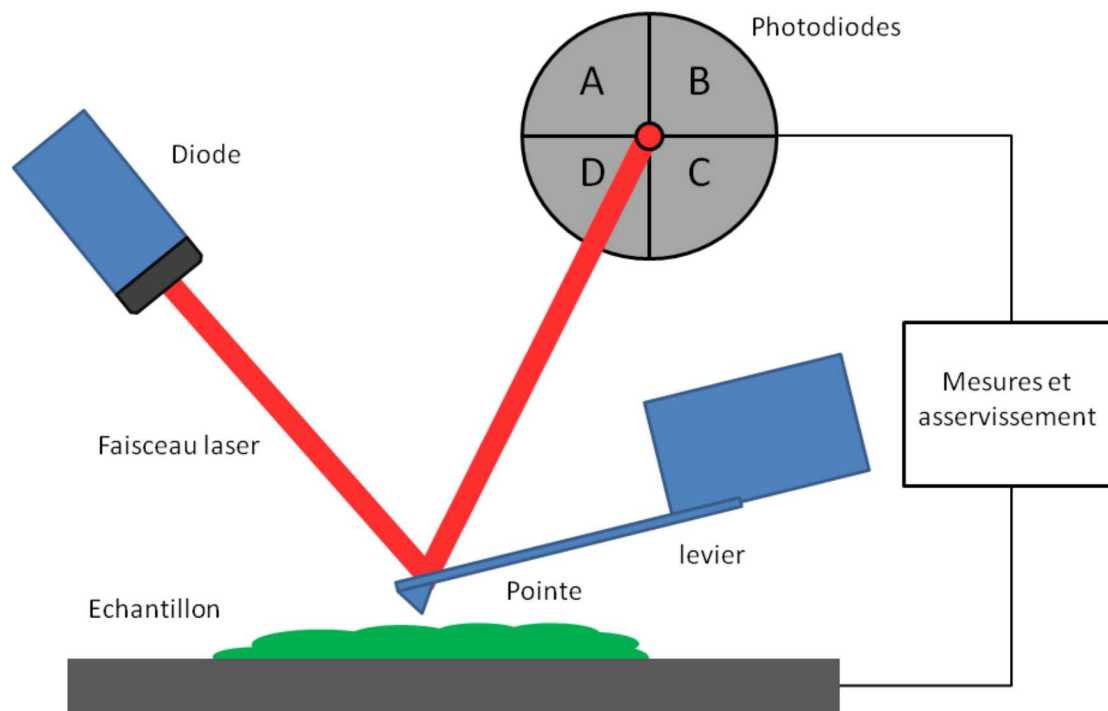


FIGURE A.1 – Schéma de principe d'un AFM avec la méthode de détection de type Poggendorff.

laser se réfléchit sur le dos du levier et permet de mesurer ses déformations sous l'effet des forces d'interaction. Le déplacement du spot sur une cellule photoélectrique divisée en quatre cadrans renseigne sur la déflexion du levier. Les déplacements sont assurés par des céramiques piézoélectriques dont le placement dépend du modèle de l'AFM. Sur la figure A.1 il est sous entendu que l'échantillon se déplace par rapport au capteur fixe. En pratique, on peut aussi trouver le système inversé dans lequel c'est le capteur qui balaye la surface. Les déplacements en x, y et z peuvent aussi être séparés, c'est le cas pour l'Asylum d'Atomicforce.

A.2 Le système pointe-levier

Le levier et la pointe constituent naturellement des éléments-clés de l'instrument. Comme la résolution spatiale des mesures est liée au rayon de courbure de l'extrémité de la pointe on cherche à minimiser la taille de la pointe. Pour les produire on utilise

des procédés de micro-fabrication développés pour la microélectronique. Ils sont le plus souvent fabriqués en silicium ou nitrure de silicium. Suivant le mode de fonctionnement de l'AFM, on utilise des leviers dont les caractéristiques géométriques et mécaniques sont un peu différentes. Les caractéristiques des leviers utilisés au cours de cette thèse sont présentées dans le document suivant. Des couches réfléchissantes, conductrices ou aimantées peuvent être déposées dans certains cas.

A.3 Les modes de fonctionnement dynamiques

Dans cette section, nous allons décrire brièvement des principaux modes de fonctionnement dynamiques d'un AFM. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, on distingue les modes dynamique et le mode contact. En mode dynamique, le levier est mis en oscillation par un piezoélectrique excitateur. Nous allons donc présenter deux modes de fonctionnement dynamiques, le mode modulation d'amplitude (AM) ou tapping et le mode modulation de fréquence (FM) déjà abordé dans cette thèse. Nous insisterons sur le mode FM qui tient une place importante dans cette thèse.

A.3.1 Mode modulation d'amplitude (AM-AFM)

En modulation d'amplitude ou "tapping", le piézoélectrique à la base du levier impose un déplacement sinusoïdal de celui ci avec une amplitude et une fréquence fixée : $a_{exc}(t) = a_{exc}^0 \cos(2\pi ft)$. Le système pointe-levier répond alors à cette sollicitation mécanique avec un déplacement en bout de levier $z(t) = A(f) \cos(2\pi ft + \varphi)$ qui est converti en une tension de même forme. Une détection synchrone avec l'excitation permet alors de mesurer l'amplitude $A(f)$ et le retard de phase du déplacement par rapport à l'excitation.

A.3.1.1 Signaux mesurés

Comme nous l'avons vu dans cette thèse, le système pointe levier se réduit à un oscillateur harmonique qui est amené à interagir avec l'échantillon. L'interaction va alors modifier la fréquence naturelle et le facteur de qualité de l'oscillation et, par là même, l'amplitude et la phase mesurée à la fréquence de travail choisie ; ainsi, en modulation d'amplitude, un seul point de la courbe de résonance est sondé et sera un paramètre expérimental ajustable permettant de se placer sur un domaine stable

de l'oscillation où les contributions seront majoritairement attractives ou répulsives. Pour une fréquence $f < f_0$, les forces de Van der Waals et la stabilité intrinsèque de l'oscillateur produisent une bifurcation qui se traduit par un saut d'amplitude et de phase au moment où la pointe vient au contact de l'échantillon, permettant ainsi de déterminer la position de la surface à quelques Ångströms près. Ainsi, la fréquence de travail choisie sera souvent celle pour laquelle $A(f) = A(f_0)/\sqrt{2}$ et $\varphi = 45^\circ$, permettant de profiter de ce cycle tout en conservant une grande sensibilité aux forces conservatives puisque la variation d'amplitude associé à un déplacement de fréquence donné par un gradient $\delta a/\delta u \sim Q$ maximal. Dans la plupart des cas, nous nous placerons donc dans cette situation où le cycle d'hystérésis généré sera une source d'information supplémentaire pour la détermination de l'interaction.

Une conséquence de ce système de détection est le mélange de la nature des forces subies sur les observables ; Par exemple, une réduction d'amplitude peut être associée à un effet conservatif (déplacement de la fréquence de résonance) ou à un effet dissipatif (diminution du facteur de qualité). Ainsi, les effets des forces conservatives et dissipatives se traduiront par l'évolution des deux observables A et φ , ce qui rend plus difficile leurs interprétations.

A.3.1.2 Temps de réponse de l'oscillateur

Une des grandes forces de la modulation d'amplitude est sa sensibilité au facteur de qualité Q de l'oscillateur. Cet état de fait peut se comprendre facilement en théorie linéaire, pour un déplacement de fréquence naturelle donné, la variation d'amplitude et de phase correspondante seront dépendantes du facteur de qualité. Ce paramètre dynamique vient pondérer toutes les interactions conservatives et ainsi exalter leurs effets. Ainsi un matériau élastique mou pourra apparaître comme "dur" puisque les effets ne se réduiront pas à l'élasticité de l'échantillon k_s mais au produit Qk_s , ce qui a été illustré expérimentalement par Dubourg et al. [6].

Le prix à payer pour une telle dépendance est l'augmentation du temps caractéristique de l'oscillateur τ (1 ms pour $Q = 500$ et 20 ms pour $Q = 20000$) traduisant la durée des transitoires dus à un changement d'interaction. Hors, pour une description quantitative des variations des observables A et φ , le régime stationnaire doit être inévitablement atteint ; expérimentalement, les fréquences des courbes d'approche-retraits et les fréquences du balayage des images sont alors diminuées afin d'éviter ces effets transitoires lors d'une variation d'interaction trop brusque ; cette méthode

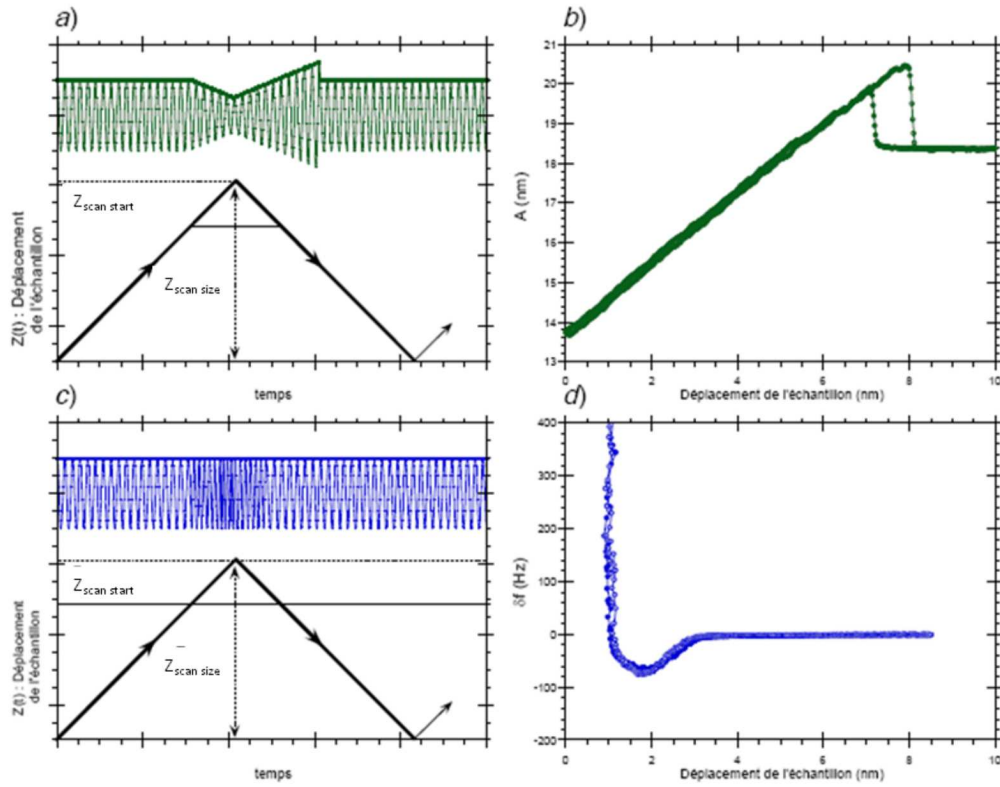


FIGURE A.2 – Schéma d'une courbe d'approche retrait en modulation d'amplitude (a) et modulation de fréquence (c). (b) et (d) sont des courbes d'approche-retrait expérimentales obtenues sur une surface de mica en modulation d'amplitude et de fréquence. Les paramètres du levier sont $f_0=156000$ Hz et $Q=500$. Pour garder le même ordre de grandeur d'interaction, l'amplitude d'oscillation libre en modulation d'amplitude est égale à celle fixée par la modulation de fréquence ($A = 19$ nm).

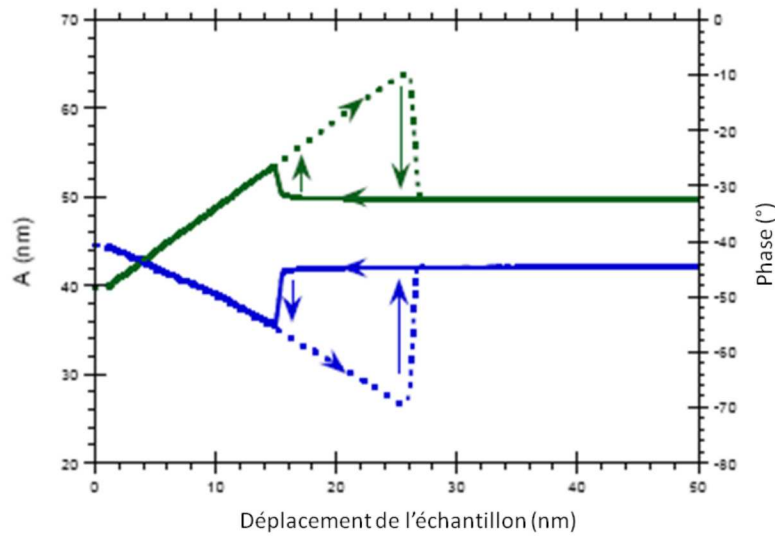


FIGURE A.3 – Courbe d’approche-retrait expérimentale en amplitude et en phase en modulation d’amplitude (Les flèches décrivent le sens de parcours du cycle). Les paramètres de l’oscillateur sont $f_0 = 160,350$ kHz et $Q = 1410$.

reste toutefois limitée par les dérives thermiques des céramiques piézoélectriques qui viendront s’ajouter aux déplacements imposés.

A.4 Modulation de fréquence

A.4.1 Principe

Dans le but de remédier au temps transitoire correspondant à la bande passante du levier et d’augmenter la sensibilité de détection, Albrecht et son équipe ont mis au point en 1991 [87] une méthode différente pour mesurer l’interaction entre la pointe et l’échantillon : le levier est inséré dans une boucle électronique d’auto-oscillation dans laquelle les signaux détectés sont la fréquence d’oscillation et le gain nécessaire pour maintenir l’amplitude d’oscillation constante. Ce mode est celui de la modulation de fréquence, appelé également non contact. Initialement, le mode Non-Contact a été développé pour pouvoir fonctionner en détectant des variations de fréquence de résonance sans qu’il y ait contact entre la pointe et la surface, d’où son nom. Giessibl a exploité, en 1995 [37], le mode FM-AFM et a ainsi montré qu’il était possible d’obtenir avec un microscope à force atomique un contraste à

l'échelle atomique dans des conditions extrêmes (ultra vide et basses températures), contraste difficilement accessible aux autres modes d'imagerie AFM. Par la suite, d'autres équipes ont développé cette même instrumentation et montré qu'il était possible d'obtenir des contrastes de quelques dizaines de picomètres. Lorsque le microscope fonctionne en mode FM-AFM, les signaux sont détectés par l'intermédiaire d'une chaîne électronique complexe comportant une boucle de rétroaction. Le but est de fixer la phase de l'oscillateur à $-\pi/2$ et de maintenir l'amplitude d'oscillation constante. Ce mode exploite de façon similaire au mode AM le comportement non-linéaire de l'oscillateur au voisinage de la surface. La mesure se fait sur l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la distance pointe-surface ainsi que sur l'amplitude d'excitation (pour ne pas confondre avec l'amplitude d'un signal sinusoïdal) nécessaire pour conserver constante cette amplitude. Cette méthode de modulation de fréquence, à distinguer de la méthode de modulation d'amplitude, a été proposée pour la microscopie à force atomique en vue de faire une cartographie des forces d'interaction entre la pointe et la surface en non-contact.

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

$$\gamma_{tot} = \gamma_0 + \gamma_{int} \quad (\text{A.1})$$

où $\gamma_0 = \frac{m\omega_0}{Q} = \frac{k_c}{2\pi f_0 Q}$ est le coefficient de dissipation sans interaction, γ_{int} le coefficient de dissipation en interaction, m la masse effective de l'oscillateur, $\omega_0 = 2\pi f_0$ la pulsation de l'oscillateur et Q son facteur de qualité. Le signal de damping est proportionnel au coefficient d'amortissement γ_0 de l'oscillateur sans interaction. Il est inversement proportionnel au facteur de qualité Q de l'oscillateur et au gain G .

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

$$Damp = \frac{\omega}{k} \frac{A}{G} (\gamma_0 + \gamma_{int}) \quad (\text{A.2})$$

Pour un gain G constant, une augmentation du facteur de qualité provoque donc une diminution du signal de damping correspondant à la dissipation de l'oscillateur

sans interaction. Expérimentalement, le signal de damping peut varier entre 0 et 10 volts qui correspond à la gamme de fonctionnement de l'électronique utilisée. Une variation du facteur de qualité entraîne alors un décalage de la courbe de dissipation sur l'échelle 0–10V et une variation du gain G engendre une dilatation ou un rétrécissement sur cette même échelle. En pratique, il est nécessaire de choisir un gain G qui permette, pour un facteur de qualité donné, d'insérer l'ensemble de la variation de γ_{int} que l'on souhaite observer dans la fenêtre 0 – 10V . Contrairement au mode AM, le régime d'oscillation transitoire en FM dépend uniquement des gains proportionnel et intégral de la boucle d'auto-oscillation. L'augmentation du facteur de qualité ne s'accompagne donc pas dans ce mode d'une augmentation du temps de mesure.

Le principe de l'électronique NANOSURF utilisée au cours de cette thèse est schématisée dans la figure.

- On y retrouve des éléments tels que la boucle d'auto-oscillation et le contrôle automatique de gain (CAG). La boucle d'auto-oscillation (boucle principale représentée en gras sur la figure) comporte le système pointe-levier. Elle peut se schématiser comme sur la figure. Le signal de sortie est réinjecté à l'entrée par l'intermédiaire de la chaîne de retour. La boucle doit satisfaire la condition de Barkhausen : à la fréquence de résonance ω_0 , nous devons avoir $A(j\omega_0) \cdot B(j\omega_0) = 1$, où $A(\omega)$ et $B(\omega)$ sont deux fonctions de transfert complexes, de la chaîne aller comprenant l'oscillateur AFM et les photodiodes, et de la chaîne retour comprenant l'électronique de mesure. Il faut donc que le produit des modules soit égal à 1 et que la somme des phases soit nulle.
- La boucle d'asservissement en amplitude (ou contrôle automatique de gain CAG) assure le maintien de l'amplitude d'oscillation du levier constante et permet la mesure du signal de damping (dissipation). Le détecteur crête multiplie le signal d'entrée par lui-même et délivre une tension qui est ensuite comparée à une tension de référence U_0 . Les modules de gain proportionnel et intégral corrigent le signal jusqu'à obtenir une tension égale à U_0 et le réinjectent dans la boucle d'auto-oscillation : c'est le signal de damping.

A.4.2 Électronique NANOSURF

Le principe du mode FM et de l'électronique associée est présenté dans la figure A.4. La boucle d'auto-oscillation est représentée en traits gras. Le signal en sortie

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

Le démodulateur délivre une tension proportionnelle à la fréquence. Cette tension est ensuite soustraite à une tension de référence, image de la fréquence de référence f_R . Pour le mode image, la différence des tensions, proportionnelle à $\Delta f = f_R - f_{osc}$, pilote un régulateur P-I (Proportionnel-Intégral) identique à celui du CAG (Contrôle Automatique de Gain), dont le signal de sortie est appliqué à la céramique piézo-électrique déplaçant l'échantillon suivant l'axe des z . Le signal de sortie de ce Contrôle Automatique de Gain est le signal de damping. Le CAG maintient l'amplitude du signal constante. En effet, cette dernière est extraite grâce à un détecteur crête, puis comparée à une tension de référence ; en état stationnaire, un régulateur P-I maintient la différence entre la tension du détecteur crête et celle de référence nulle.

A.4.2.1 Boucle à verrouillage de phase

Cette électronique présente un module particulier : la boucle à verrouillage de phase (PLL pour Phase Locked Loop). L'idée est de réinjecter un signal moins bruité plutôt que de multiplier par le signal issu des photodiodes. La boucle à verrouillage de phase est très utilisée dans les montages avec une détection synchrone ou à modulation de fréquence. Elle permet de comparer, en fréquence et en phase, la sortie d'un oscillateur, à fréquence accordée par la tension VCO, à celle d'un oscillateur de référence, à fréquence fixée. Le comparateur de phase reçoit et compare la phase et la fréquence f_0 du circuit de sortie avec une fréquence de référence externe f_R et génère une tension d'erreur variable correspondante. Cette tension d'erreur est alors filtrée par un filtre passe-bas et envoyée à l'entrée de contrôle du VCO. Chaque différence de phase ou de fréquence, entre f_0 et f_R , est progressivement réduite à zéro. Lorsque ce phénomène se produit, la boucle est dite verrouillée. L'entrée du VCO donne le signal du déplacement de fréquence.

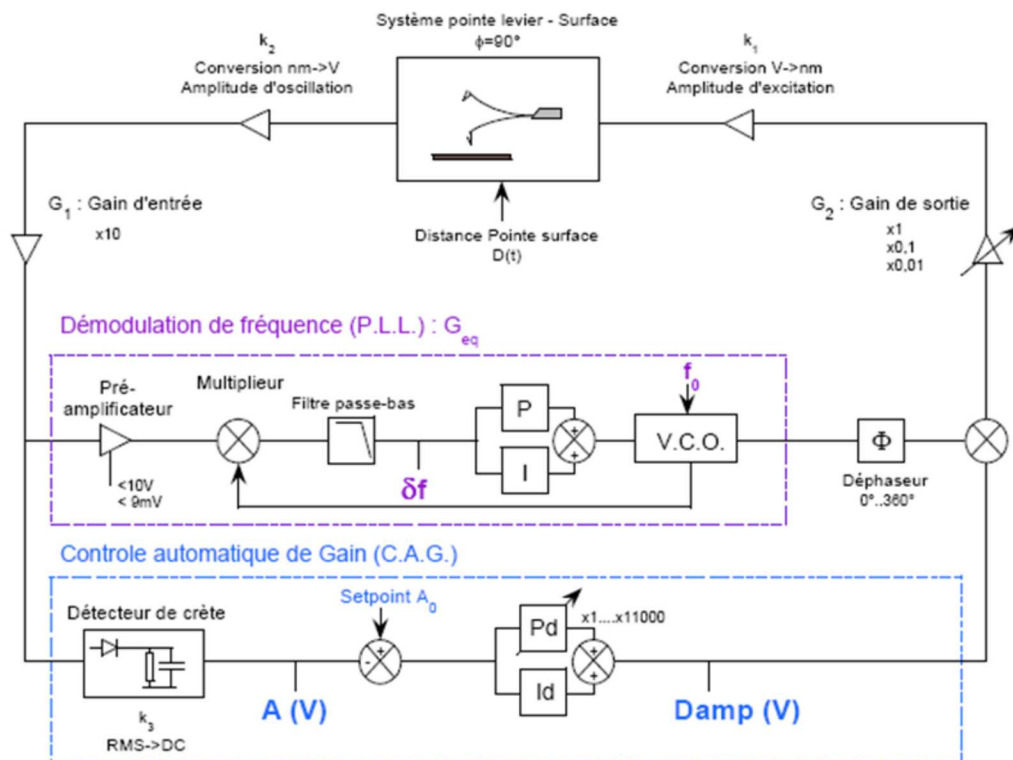


FIGURE A.4 – Synoptique de la modulation de fréquence utilisée en AFM. L'auto-oscillation du levier est assurée par une boucle de rétroaction où les conditions de Barkausen (amplitude et phase identique à elles mêmes pour un tour de boucle) sont réalisées à l'aide d'une boucle à verrouillage de phase (PLL) pour la phase et d'un contrôle automatique de gain (CAG) pour l'amplitude.

Annexe B

Détection interférométrique à quadrature de phase

Dans ce document nous détaillons la technique de mesure de déflexion du levier qui a été mise en oeuvre par Ludovic Bellon à l'École Normale Supérieure de Lyon. Elle est inspirée par la technique de Schonenberger et Alvarado et se base sur l'interférence de deux faisceaux lumineux avec polarisation orthogonales. La limite de résolution du montage que nous avons réalisé est de $1 \times 10^{-14} m / \sqrt{Hz}$ sur une plage de fréquence qui va du continu à 1MHz.

Le système de détection est différent de la méthode de Poggendorff mais utilise toujours une diode laser dont le faisceau se réfléchit sur le dos du levier.

B.1 Choix du laser

Un laser He-Ne (Melles Griot 25-LHP-691) de 2.5mW de puissance et longueur d'onde $\lambda = 632.8nm$, s'est révélé être le meilleur choix. Une comparaison entre différents modèles a mis en évidence que la caractéristique déterminante pour les applications est la taille de la cavité laser et son intensité : les "tubes" He-Ne plus longs non stabilisés en fréquence, produisent un bruit aléatoire qui se déplace le long du spectre d'intensité. Ce bruit disparaît lorsqu'on se sert de cavités plus courtes : l'écartement en fréquence entre deux modes proches d'une cavité est inversement proportionnel à la longueur de la cavité, ainsi dans les cavités les plus courtes seul un mode peut exister.

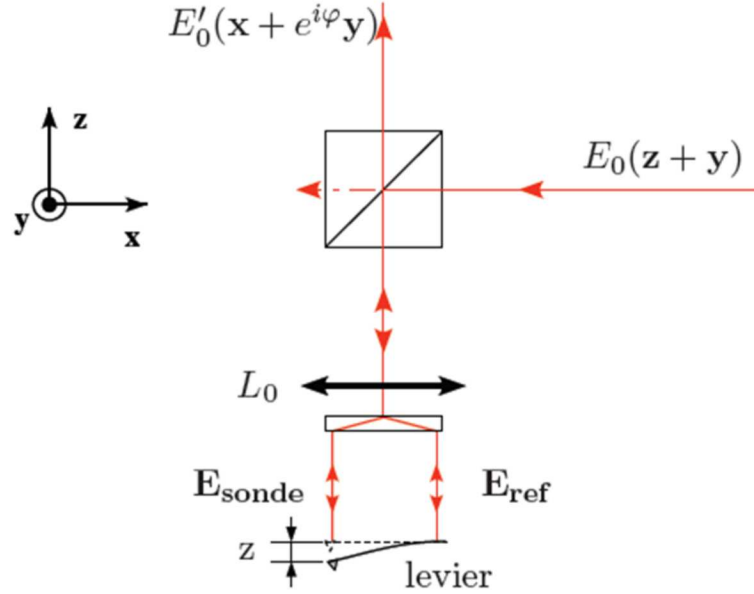


FIGURE B.1 – Le faisceau, avec polarisation dans la direction $x+y$, après réflexion sur un cube séparateur entre dans la région de mesure. Il est focalisé ici (lentille L_0) et séparé spatialement en deux faisceaux E_{ref} et E_{sonde} avec polarisation orthogonale (détails figure B.2 à B.4). Une déflexion z du levier se traduira en un déphasage optique ($\varphi \propto z$ entre les faisceaux réfléchis). Ces derniers sont recombinaés lors du trajet retour et renvoyés dans la partie d'analyse pour mesurer, par interférence, le déphasage.

B.2 Zone de mesure

Le faisceau laser He-Ne polarisé linéairement est injecté dans une fibre optique monomode à maintien de polarisation. Afin d'éviter toute déstabilisation du laser par une réflexion parasite dans sa cavité optique, toute réflexion dans le sens du retour a été minimisée par le choix d'une fibre avec extrémité biseautée et en interposant entre le laser et l'optique d'injection en fibre un isolateur de Faraday. A la sortie de la fibre, après une collimation du faisceau à l'aide d'une lentille convergente (qui produit un faisceau d'environ 2mm de diamètre), un polariseur (Glan Taylor) vient fixer une polarisation linéaire du faisceau lumineux dans la direction $z + y$, de sorte que son champ électrique s'écrit $E = E_0(z + y)$.

Après passage dans un séparateur de faisceau (Melles Griot 03 BSL 046, $\approx 50\%$ d'intensité lumineuse sur chaque branche en sortie), la partie utile de la lumière est transformée en deux faisceaux parallèles de polarisations orthogonales et sépa-

rés d'une distance qui varie entre $140\mu m$ et $1mm$ (Fig.B.1). Trois techniques de séparations du faisceau ont été développées et seront détaillées dans la prochaine partie.

Les deux faisceaux sont focalisés sur le levier, un sur l'extrémité encastree ($E_{ref} = E_0x$) qui est insensible à la flexion du levier, et l'autre du coté de l'extrémité libre ($E_{sonde} = E_0y$). Soit z le déplacement vertical du point du levier illuminé par E_{sonde} lors d'une déflexion par rapport à sa position d'équilibre. Une fois réfléchi par le levier, le chemin optique de chaque rayon étant différent, il apparaît une différence de marche $2z$ entre E_{ref} et E_{sonde} avant qu'ils soient recombines spatialement. En supposant qu'il n'y a pas eu d'atténuation, le champ lumineux réfléchi s'écrit $E = E_0(x + e^{i2kz}y) = E_0(x + e^{i\varphi}y)$, $k = 2\pi n/\lambda$ désigne le module du vecteur d'onde et n l'indice optique du milieu traversé par les faisceaux (en l'approximant unitaire il sera omis par la suite). Il y a donc une relation linéaire entre le déphasage optique φ et la déflexion z :

$$\varphi = 4\pi z/\lambda \quad (B.1)$$

B.3 Séparation du faisceau

Trois techniques différentes de séparation du faisceau ont été mises au point à l'ENS Lyon.

B.3.1 Double lame de calcite

Pour la première méthode des lames de calcite sont utilisées comme proposé dans le montage de Alvarado. Dans cette configuration, la lame de calcite produit deux faisceaux parallèles de polarisations croisées. Comme illustré sur la figure B.2, le faisceau lumineux traverse deux lames de calcite après être focalisé par une lentille. Les axes optiques des deux lames sont perpendiculaires entre eux, par conséquent chaque polarisation du faisceau incident est ordinaire pour l'une et extraordinaire pour l'autre. Ainsi, les chemins optiques qu'ils ont parcourus dans les lames calcites sont les mêmes, ce qui permet de minimiser l'effet des fluctuations de longueur d'onde du laser. En effet les variations de φ s'écrivent en différenciant l'équation B.1 :

$$\delta\varphi = 4\pi \frac{\delta z}{\lambda} - 4\pi z_0 \frac{\delta L}{\lambda^2} = 4\pi \frac{\delta z}{\lambda} - \varphi_0 \frac{\delta\lambda}{\lambda} \quad (B.2)$$

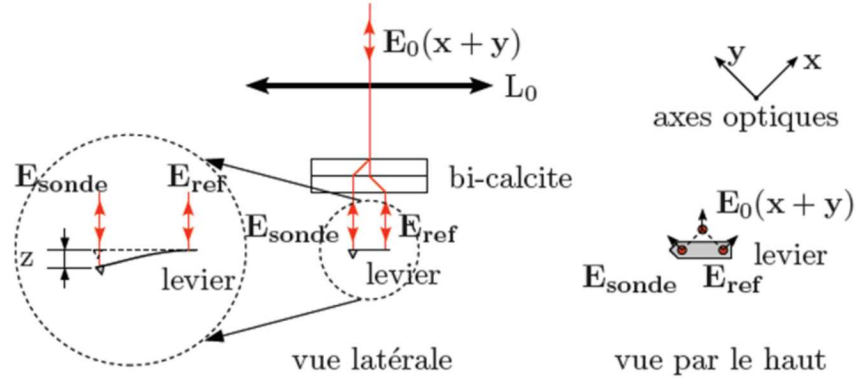


FIGURE B.2 – Le faisceau incident (champ électrique $E_0(x+y)$) est focalisé sur le levier avec la lentille L_0 . Les axes optiques des lames de calcite x and y étant orthogonaux, le faisceau incident en sort séparé spatialement en deux faisceaux parallèles avec polarisations croisées (champs E_{ref} et E_{sonde}). La déflexion z du levier produit une différence des chemins optiques des faisceaux réfléchis $\delta L = z$. Dans la vue par dessus, la flèche indique la direction de polarisation de chaque faisceau.

En annulant φ_0 (frange centrale), on s'affranchit des fluctuations de λ .

Pour la réalisation de ce montage deux lames de 1mm d'épaisseur ont été utilisées. Chaque lame déplace le rayon extraordinaire de $100\mu\text{m}$ par rapport au rayon ordinaire, donc les deux faisceaux sortent avec environ $140\mu\text{m}$ d'écart du bilame de calcite. À noter que si la longueur du levier dépasse $140\mu\text{m}$, le positionnement des deux faisceaux ne correspond pas exactement à la figure B.2. Si E_{sonde} est focalisé sur l'extrémité libre du levier, alors l'hypothèse que le chemin optique parcouru par E_{ref} est insensible à la déflexion du levier n'est plus valable. On peut estimer dans ce cas un facteur de correction théorique à l'aide du modèle de poutre encastree-libre ou expérimentalement en portant le levier en contact avec une surface dure. Les deux méthodes sont en bon accord. Le profil fléchi du levier en contact avec la surface est une bonne approximation du profil spatial du premier mode de flexion du levier libre (modèle de poutre encastree-libre), par conséquent ce facteur de correction est également valable pour corriger l'amplitude d'oscillation de la première résonance.

B.3.2 Double trajet

Il se peut que certains leviers aient une courbure intrinsèque. Les techniques de mesure de la déflexion à un seul faisceaux lumineux (Poggendorff par exemple) ne sont pas gênées par cette courbure, tandis que la technique interférométrique à quadrature de phase exige que les deux faisceaux réfléchis soient recombinaés spatialement pour mesurer le déphasage optique φ . Une courbure de l'ordre de 2° (tolérance typique de certaines marques de leviers AFM commerciaux, notamment si un revêtement métallique est présent d'un seul côté) porte à 2mm l'écartement des deux faisceaux réfléchis après le passage dans la lentille de focalisation (focale 30mm). Une première stratégie adoptée pour limiter ce problème a été la suivante : le diamètre du faisceau incident a été élargi à 7mm (au lieu des 2mm initiaux), afin que les faisceaux réfléchis se superposent partiellement. Un diaphragme a été utilisé pour récupérer seulement cette partie superposée pour maximiser le contraste. Même si cette méthode a permis d'augmenter la tolérance de l'appareil de l'ENS Lyon aux effets de la courbure intrinsèque des leviers, elle n'est pas toujours pertinente (à cause de la forte diminution d'intensité du signal diaphragmé).

Une seconde méthode, illustrée par la figure B.3, a été élaborée à l'ENS Lyon. Dans la vue latérale de la figure B.3 on voit clairement l'effet de la courbure : après réflexion sur le levier les faisceaux ne suivent pas le même chemin qu'à l'aller. Néanmoins, les faisceaux provenant virtuellement du foyer de la lentille, en sortie de celle-ci ils sont à nouveau parallèles. A ce point, un miroir plan placé en amont de la lentille oblige chaque faisceau à reparcourir en sens inverse son propre chemin, réalisant ainsi une deuxième réflexion sur le levier. La vue de face de la figure B.3 montre comment cela a été possible sans couper le faisceau incident E_0 . La double réflexion sur le miroir a pour effet de doubler la différence de chemin optique et donc la sensibilité de l'appareil. Par contre le réglage optique est plus délicat, il faut positionner le miroir plan orthogonalement à la direction du faisceau et surtout le réglage la distance levier lentille requiert 4 fois plus de précision (le double trajet amplifie les effets d'une légère défocalisation). De plus, ce double trajet diminue l'intensité lumineuse du signal collecté, notamment pour des leviers sans revêtement réflecteur. La principale source de bruit pour cette technique interférométrique est le bruit de grenaille (shot noise en Anglais) dans les photodiodes, qui est proportionnel à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Finalement, même si la sensibilité double, le niveau du bruit de fond augmente et le gain en rapport signal sur bruit est inférieur

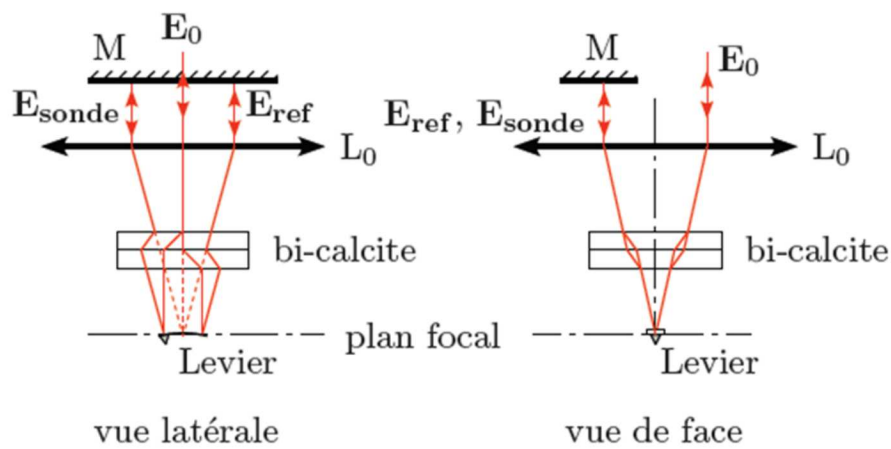


FIGURE B.3 – Le rayon incident (champ électrique E_0) est focalisé sur le levier grâce à la lentille L_0 et séparé spatialement en deux faisceaux à l'aide du bilame de calcite. Après réflexion sur la surface courbée du levier, les deux faisceaux sortent de la lentille avec une distance spatiale qui est liée à la courbure du levier. Le positionnement d'un miroir plan M orthogonalement aux faisceaux permet de retrouver un recouvrement parfait après une deuxième réflexion sur le levier. Cela est possible en exploitant les trois dimensions de l'espace : le faisceau incident est légèrement désaxé sur la vue de face pour laisser la place au miroir. Avec cette configuration la différence de chemin optique δL est 4 fois la déflexion z .

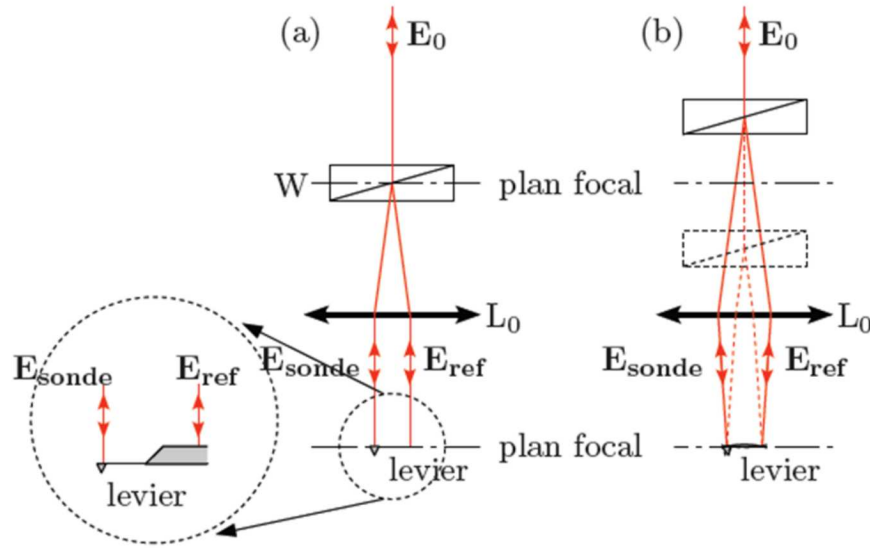


FIGURE B.4 – (a) Le prisme de Wollaston W sépare le rayon incident E_0 en deux faisceaux de polarisation orthogonales (E_{ref} et E_{sonde}). Suite au passage dans la lentille de focalisation L_0 et au positionnement du prisme de Wollaston à la distance focale de la lentille, on obtient E_{ref} et E_{sonde} parallèles, avec une distance relative de 1mm (lentille L_0 de focale 30mm et prisme de Wollaston W de divergence 2°). (b) Le réglage de la distance entre le Wollaston et la lentille permet de compenser une faible courbure du levier.

à deux.

B.3.3 Prisme de Wollaston

Une dernière technique est illustrée sur la figure B.4. Dans ce cas la séparation spatiale du faisceau incident est réalisée avant la focalisation mise en oeuvre par la lentille. Le séparateur de faisceau est toujours réalisé à l'aide d'un élément optique biréfringent : un prisme de Wollaston [88]. Son effet est de séparer spatialement les deux composantes de polarisations, mais de directions divergentes plutôt que parallèles. En plaçant le point de séparation des faisceaux à la distance focale de la lentille on obtient à nouveau en sortie deux faisceaux parallèles. Cette fois la distance entre E_{ref} et E_{sonde} est d'environ 1mm (lentille de focale 30mm pour L_0 et prisme de Wollaston de divergence 2°). La longueur caractéristique d'un levier AFM est dépassée, mais en positionnant le faisceau de référence E_{ref} sur le support du levier le contraste reste de bonne qualité. La hauteur du support par rapport à la surface

supérieure du levier est d'environ $300\mu\text{m}$, ce qui produit une légère défocalisation de qui est peu contraignante pour le réglage de l'appareil. Avec ce montage la courbure du levier est compensé en déplaçant le Wollaston dans la direction du faisceau incident, car les faisceaux en sortie de la lentille perdent le parallélisme de façon adéquate.

B.4 Zone d'analyse

Pour les différentes méthodes de séparation du faisceau la technique d'analyse est commune. En sortie des différents montages les deux faisceaux de polarisations croisées déphasés sont recombinaison. Pour mesurer ce déphasage Ils utilisent une technique interférométrique à quadrature de phase ([68] et [89], illustrée sur la figure B.5). Le faisceau, après être séparé par un cube séparateur non polariseur, se propage en deux bras d'analyse équivalents (indiqués par l'index $n = 1, 2$). Dans le premier bras (horizontal dans la figure) le faisceau rencontre une lentille de focalisation et une lame de calcite qui le sépare ultérieurement en deux faisceaux détectés chacun par une photodiode. L'axe optique de la calcite est orienté à 45° par rapport aux axes de l'élément biréfringent de la zone de mesure, permettant ainsi d'avoir sur chaque photodiode un signal d'interférence. Sur le deuxième bras d'analyse nous avons placé en amont une lame quart d'onde qui ajoute $\pi/2$ au déphasage (du à la déflexion). L'intérêt de ce deuxième bras sera exposé par la suite. L'intensité du courant dans les quatre photodiodes est la suivante :

$$A_n = I_0 (1 + \cos(\varphi + \psi_n)), B_n = I_0 (1 - \cos(\varphi + \psi_n)) \quad (\text{B.3})$$

où I_0 est l'intensité totale des faisceaux incidents, $\varphi = 2\pi\delta L/\lambda$ ($\delta L = 2z, 4z$ en fonction de la technique de séparation des faisceaux), $\psi_1 = 0$ (premier bras d'analyse, sans la lame quart d'onde) et $\psi_2 = -\pi/2$ (deuxième bras, avec la lame). Pour chaque bras, la fonction de contraste C_n a été déterminée de la manière suivante :

$$C_n = \frac{A_n - B_n}{A_n + B_n} = \cos(\varphi + \psi_n) \quad (\text{B.4})$$

La normalisation avec la somme des intensités assure que la mesure ne soit pas affectée par des fluctuations de puissance du laser. Cette relation permet aussi d'apprécier l'avantage du deuxième bras d'analyse : avec un seul bras les photodiodes

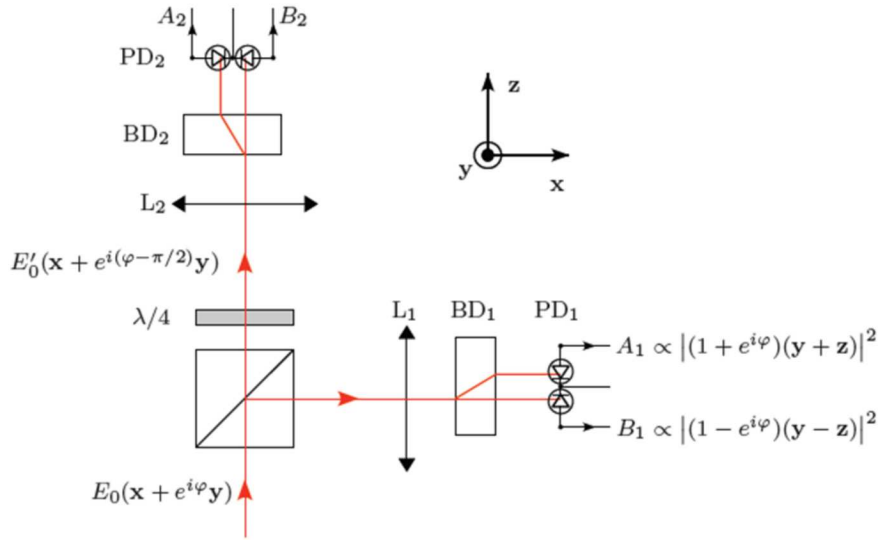


FIGURE B.5 – Le faisceau lumineux provenant de la région de mesure est séparé en deux par un cube séparateur non polarisant. Dans chaque bras d’analyse une lame de calcite de 5mm d’épaisseur (BD_1 et BD_2) projette les composantes de la polarisation à 45° afin d’obtenir les interférences. Chaque composante est focalisée (lentilles L_1 et L_2) sur une photodiode (PD_1 et PD_2) pour en enregistrer l’intensité (A_1 , A_2 , B_1 et B_2). Dans le deuxième bras d’analyse une lame quart d’onde ($\lambda/4$) ajoute une phase $\psi_2 = -\pi/2$ à la phase initiale φ .

fournissent un signal d’intensité qui dépend sinusoidalement de la phase optique à mesurer, ce qui veut dire qu’il y a un maximum de sensibilité lorsque le contraste est proche de zéro et une perte de sensibilité lorsqu’il vaut ± 1 . Le second bras d’analyse prend alors le relais pour garder une sensibilité optimale. Dans le schéma de Alvarado le contraste est ajusté à zéro à l’aide d’un compensateur de Soleil-Babinet avant chaque mesure. De lentes dérives thermiques peuvent produire un déplacement de déflexion au repos du levier, obligeant tant avec la technique interférométrique sans quadrature de phase qu’avec la détection Poggendorff, à opérer un ajustement systématique du zéro pour maximiser le contraste. Le deuxième bras d’analyse rend notre montage insensible à ce problème.

Le contraste complexe est défini par :

$$C = C_1 + iC_2 = \cos\varphi + i\sin\varphi = e^{i\varphi} \quad (\text{B.5})$$

Cette formulation permet d’avoir une détermination complète de la phase φ

(modulo 2π). Dans le plan (C_1, C_2) , φ correspond à l'angle polaire du point de mesure sur le cercle unitaire. De plus, la sensibilité à mesurer des petites variations de déflexion est constante sur le cercle ($|\partial C/\partial \varphi| = 1$) : aucun réglage du zéro n'est nécessaire. La mesure des contrastes est réalisée au moyen d'une électronique de conditionnement adaptée, qui transforme les courants délivrés par les photodiodes en tensions $V_{n\pm}$ avec un gain modulable, et réalise la somme $S_n = V_{n+} + V_{n-}$ et la différence $D_n = V_{n+} - V_{n-}$. Les signaux de somme et différence sont numérisés par des cartes d'acquisition. Le reste de l'analyse sur le signal est réalisée en temps réel sur l'ordinateur avec un logiciel programmé avec Labview et Matlab. L'électronique de conditionnement fournit aussi les signaux analogiques $C_i = D_i/S_i$. Le signal analogique des contrastes est utile lors du réglage : un oscilloscope connecté en mode XY permet de visualiser le cercle du contraste complexe et de régler l'appareil en optimisant ce dernier. Pour obtenir la différence de marche $\delta L = \frac{\lambda}{2\pi}\varphi$ il suffit d'inverser la relation B.5 :

$$\varphi = \arg(C) = \arctan(C_2/C_1) \quad (\text{B.6})$$

Dans la réalisation expérimentale, à cause d'intensités parasites et d'imperfection d'alignement, de focalisation, etc., le contraste complexe se manifeste plutôt comme une ellipse inscrite dans le cercle unitaire. En notant C_1^m et C_2^m les contrastes mesurés, nous réalisons un fit elliptique de ce contraste avec la formule suivante :

$$C^m = C_1^m + iC_2^m = \Gamma_1 \cos\varphi + c_1 + i\Gamma_2 \sin(\varphi + \psi) + ic_2 \quad (\text{B.7})$$

où $\Gamma_n < 1$ sont les amplitudes du contraste dans chaque bras d'analyse, c_n les offsets, et ψ un déphasage résiduel à la quadrature parfaite [89]. Ces 5 paramètres peuvent être aisément estimés par un réglage de l'interféromètre : en excitant l'oscillation du levier libre avec une céramique piézoélectrique un fit elliptique sur la mesure des contrastes est réalisé (Fig.B.6).

Un traitement sur les données permet ensuite de projeter le contraste complexe mesuré sur le cercle unitaire et d'en tirer la déflexion (schéma dans la figure B.7) :

$$C = C_1 + iC_2 = \frac{C_1^m - c_1}{\Gamma_1} + i \left[\frac{C_2^m - c_2}{\Gamma_2} - \frac{(C_1^m - c_1) \sin\psi}{\Gamma_1} \right] \frac{1}{\cos\psi} \quad (\text{B.8})$$

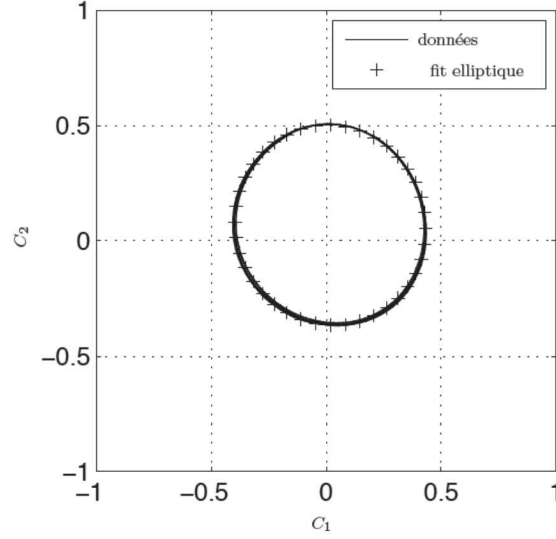


FIGURE B.6 – Cercle du contraste C_{mes} obtenu en mesurant la déflexion du levier excitée à l'aide d'un piézo. Le fit elliptique est réalisé avec la fonction B.7. Une fois déterminés les paramètres C_n , c_n et ψ , la déflexion du levier est $z = \delta L/2 = \lambda \arg(C)/4\pi$.

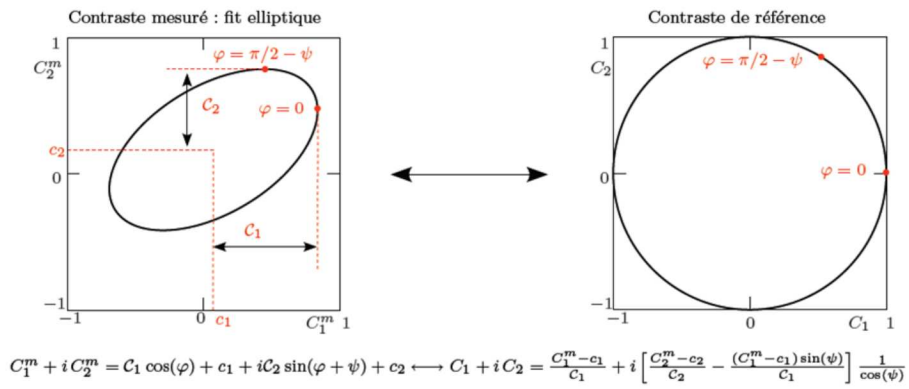


FIGURE B.7 – Schémas descriptif des équations B.7 et B.8.