



**UNIVERSITÉ DE
STRASBOURG**



ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE (ED 182)

THESE

présentée par : Manouel PICHOS

soutenue le : 24 mai 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Physique et Nanophysique

**Développement de la Microscopie à Force Photo-Induite dans le
Domaine Spectral du Visible**

Jury :

RASTEI Mircea (Directeur de thèse) - *Maître de conférence, Université de Strasbourg*

GALLANI Jean-Louis (Directeur de thèse) - *Directeur de recherche, Université de Strasbourg*

RESSIER Laurence (Rapporteur externe) - *Professeur, INSA Toulouse*

GRÉVIN Benjamin (Rapporteur externe) - *Directeur de recherche, Université Grenoble Alpes*

DINIA Aziz (Président du jury) - *Professeur, Université de Strasbourg*

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). J'aimerais ainsi remercier en premier lieu Pierre RABU, directeur de l'institut, pour m'avoir accueilli au sein de l'IPCMS.

Je souhaite remercier vivement Mircea RASTEI pour avoir dirigé ces travaux. Son enthousiasme et sa créativité ont été des facteurs essentiels qui ont su entretenir ma motivation durant toutes ces années. Je lui suis reconnaissant pour m'avoir accordé sa confiance, me donnant de grandes libertés sur les directions prises dans cette thèse, tout en restant disponible et accessible lorsque j'en avais besoin.

Je tiens à remercier particulièrement Marion HURIER, aujourd'hui docteure, avec qui j'ai pu collaborer de manière naturelle et efficace. Je voudrais aussi remercier Xavier HENNING, dernier doctorant en date de l'équipe, pour les discussions enrichissantes. Merci à Jean Louis GALLANI pour m'avoir aidé à customiser le montage expérimental grâce à un panel de connaissances intimidant. Merci à Bertrand DONNIO pour les échantillons de nanoparticules d'or sur lesquels j'ai pu effectuer mes mesures. Merci à Nicolas BEYER pour l'aide technique qu'il a pu apporter sur le microscope. Merci également au département DMO pour m'avoir accueilli, et avec qui les relations ont été faciles et agréables.

Merci à Mircea VOMIR pour l'aide précieuse qu'il a pu apporter sur notre montage optique, ainsi que pour les discussions. Merci à Alberto BARSELLA pour ses conseils de différentes natures, qui m'ont permis d'améliorer notre montage expérimental, ainsi que mes simulations numériques. Je tiens à remercier Guillaume ROGEZ, ainsi que Stéphane BERCIAUD, pour m'avoir donné l'opportunité d'organiser des séminaires mensuels entre les doctorants de l'IPCMS, ce qui m'a permis de découvrir la pluridisciplinarité de l'institut et ainsi de m'impliquer au delà de mon propre sujet de thèse.

De manière générale je souhaiterais remercier les membres de l'IPCMS pour leur accueil et leur bienveillance.

Je veux remercier mes amis Arthur, Céline, Gohu, Simon, Zaza, Robin, Lucas M, Clems, Guigui, PA, Michi, Lucas G, Abdou, JP et à tant d'autres, pour leur présence et leur soutien indispensable. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Νοτακι για την παρουσία της καθ' όλη τη διάρκεια. Στην άκρη του κόσμου.

În sfârșit, mulțumesc Laurei pentru sprijinul ei valoros în ultimii trei ani.

Table des matières

Introduction	1
1 Etat de l'art	3
1.1 Techniques de caractérisation de propriétés optiques	3
1.1.1 Spectroscopie UV-vis	3
1.1.2 Microscopie à force atomique	6
1.1.3 Potentiel de contact et effets photovoltaïques	11
1.1.4 SNOM	15
1.1.5 AFM-IR	16
1.1.6 Interactions photo-induites	18
1.2 Microscopie à Force Photo-Induite	20
1.2.1 Principe	21
1.2.2 Méthode de mesure des forces optiques	24
1.2.3 Limites de la méthode	26
1.2.3.1 Zone illuminée limitée et non homogène	26
1.2.3.2 Impact de la topographie de la surface	28
1.2.3.3 Impact de la distance pointe-surface	29
2 Développements supplémentaires de la méthode	31
2.1 Les particularités de notre montage	31
2.1.1 Défocalisation de l'illumination	31

2.1.2	Environnement sous vide	32
2.1.3	Mode multi-passage, la mesure en deux temps	34
2.1.4	Laser à longueur d'onde accordable	36
2.1.5	Montage : modulation basse et haute fréquence	37
2.2	Simulations numériques des forces photo-induites	39
2.2.1	Méthode et résultats	39
2.2.2	Conclusion	44
3	Interactions laser-levier	47
3.1	Effets photo-thermiques	47
3.1.1	Dynamique du levier en fonction de la fréquence de modulation	52
3.1.2	Revêtement du levier	54
3.1.3	Cartographie des effets photo-induits sur des leviers	62
4	Interactions électrostatiques	67
4.1	Potentiel de contact, paraboles électrostatiques	67
4.2	Effets photovoltaïques	72
4.3	Effets photovoltaïques et photo-thermiques	79
5	Mesures PiFM	88
5.1	La fréquence de modulation	88
5.2	Sensibilité et résolution	92
5.3	Distance pointe-surface	95
5.4	Spectroscopies	97
5.4.1	MoS ₂ - WS ₂	97
5.4.2	Nanoparticules d'or	100
	Conclusion	107
	Bibliographie	120

Introduction

Le développement et la démocratisation de nouveaux procédés permettant de maîtriser les propriétés de la matière à des échelles de plus en plus petites a permis de nombreuses découvertes technologiques et scientifiques. La multiplication d'échantillons présentant des dimensions nanométriques a encouragé le développement de techniques accessibles, permettant la caractérisation des propriétés physiques et chimiques des matériaux, et ce avec une résolution spatiale la plus fine possible. En particulier, la spectroscopie optique est un instrument analytique essentiel pour des mesures non-invasives des propriétés optiques d'un échantillon. Les transitions électroniques et vibrationnelles au sein des matériaux, accessibles via les techniques de spectroscopie optique, ont pu être étudiées avec des résolutions énergétiques remarquables. La résolution spatiale est néanmoins limitée à des dimensions de l'ordre du micromètre du fait de la limite de diffraction, dans le visible. En conséquence, cela pose une forte contrainte sur la dimension des objets qu'il est possible d'étudier.

Dépasser la limite de diffraction a été, et reste un défi important pour les techniques optiques. Une façon directe d'amener la spectroscopie dans le visible vers des résolutions nanométriques est d'utiliser la microscopie à sonde locale, notamment la microscopie à force atomique et/ou la microscopie à effet tunnel, qui sont des techniques essentiellement connues pour mesurer les propriétés topologiques de la matière dans le champ proche. La microscopie à force photo-induite (PiFM) est une technique récente qui combine la résolution spatiale d'un microscope à force atomique (AFM) avec les capacités analytiques de la spectroscopie optique. La description théorique de l'approche PiFM est encore en développement, et certains résultats expérimentaux sont à l'heure actuelle très encourageants.

L'aspect fondamental de cette technique est la mesure d'une force induite par la lumière, lorsqu'elle est au moins partiellement absorbée par l'échantillon. Ces forces photo-induites, également appelées forces optiques, restent cependant encore mal comprises. Le développement futur de cette

technique repose pratiquement à l'heure actuelle sur la compréhension prochaine de ces forces et leur entrelacement avec les effets induits par la lumière sur la sonde AFM.

L'objectif de la thèse est de développer un montage expérimental permettant des mesures PiFM, en ajustant la méthode de mesure aux particularités de notre instrumentation AFM. La technique étant encore récente, il a été nécessaire de caractériser les effets de l'ajout d'un faisceau laser dans un environnement AFM. Un accent particulier a été porté sur la dimension spectrale des mesures, impliquant une variation de la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette problématique a été le point de départ de cette thèse et constitue une ligne directrice qui a été gardée tout au long de ce travail.

Ce manuscrit de thèse se découpe en cinq chapitres. Le chapitre 1 fera un rappel des principes fondamentaux sur lesquels repose la technique de PiFM. Dans ce cadre, nous aborderons la spectroscopie en UV-vis, ainsi que la microscopie à force atomique, et ses dérivés comportant ou non une illumination, tels que le SNOM, le KPFM, l'AFM-IR et le PiFM. Le chapitre 2 présentera les particularités apportées sur le montage expérimental ainsi que sur la méthode de mesure, vis à vis de la littérature. Une série de simulations numériques sera également abordée dans le but de confronter le modèle théorique aux résultats expérimentaux. Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons au comportement d'un levier AFM lors d'une illumination. Une étude plus détaillée sera faite sur les effets photo-thermiques et en particulier sur le rôle joué par le revêtement du levier. Le chapitre 4 portera sur les effets photovoltaïques pouvant apparaître lors d'une illumination. Le couplage de ces effets de photovoltage de surface avec d'autres effets photo-induits sera également discuté. Enfin, le chapitre 5 présentera des cartographies PiFM, en détaillant le rôle joué par des paramètres tels que la fréquence de modulation ou la distance pointe surface. Des études spectrales sur des échantillons de différentes natures seront présentées et interprétées. Une conclusion permettra de résumer les points discutés dans ce manuscrit et présentera quelques perspectives.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Techniques de caractérisation de propriétés optiques

L'ambition de ce travail de thèse est de développer et d'optimiser la technique de microscopie à force photo-induite (PiFM). Cette dernière couple une méthode de spectroscopie avec un microscope à sonde locale, dans le but de pouvoir caractériser spectralement, et à une résolution spatiale proche du nanomètre, les propriétés optiques d'une surface d'un échantillon. La technique utilise un système de microscopie à force atomique dans lequel est introduit un faisceau laser, ce qui engendre de nombreuses interactions complexes. Dans ce contexte, il est nécessaire de faire un rappel sur des points fondamentaux servant de fondations à notre étude. Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps les bases de la spectroscopie optique en champ lointain, en présentant la technique de spectroscopie en UV-vis. Dans un but d'affiner la résolution spatiale des mesures, nous présenterons également des techniques de mesure en champ proche, en particulier la microscopie à force atomique ainsi que quelques dérivés comportant ou non une illumination, comme le SNOM, le KPFM, l'AFM-IR ou encore les développements actuels du PiFM.

1.1.1 Spectroscopie UV-vis

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique, en fonction de la longueur d'onde de ce dernier. Lorsqu'un faisceau de photons interagit avec la

matière, plusieurs cas de figure sont à considérer en fonction de la longueur d'onde utilisée et de la nature des atomes de la matière. En particulier, un photon incident peut être absorbé par la matière, dont le niveau d'énergie passe alors dans un état excité, il peut être réfléchi élastiquement ou il peut être diffusé. Suite à une absorption, l'énergie peut être restituée de différentes manières, par la réémission d'un photon (fluorescence), la dissipation d'énergie sous forme thermique via des phonons, ou des mécanismes plus complexes (absorptions plasmoniques, modifications de liaisons chimiques, etc). Ces interactions dépendent à la fois de la longueur d'onde de la lumière mais aussi des propriétés de l'échantillon, notamment la distribution des niveaux électroniques qui définissent le comportement optique du matériau dans le domaine du visible.

La spectroscopie d'absorption concernant les longueurs d'ondes dans le domaine du visible et de l'ultra-violet, soit entre 200 nm et 900 nm, est appelée spectroscopie UV-vis.

Ainsi, l'interaction d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine du visible avec la matière va dépendre des propriétés optiques de celle-ci. Si la lumière n'est pas absorbée, alors se transmet à travers le matériau, et se déplace à une vitesse v , tel quel :

$$v(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda)} \quad (1.1)$$

avec c la célérité, c'est à dire la vitesse de propagation de l'onde dans le vide et $n(\lambda)$ l'indice de réfraction du matériau en fonction de la longueur d'onde considérée.

L'indice de réfraction est une caractéristique optique propre au matériau et peut être vu comme le facteur par lequel la vitesse de propagation de la lumière va être réduite. Nous pouvons noter que dans ce cas particulier sans absorption, $n(\lambda)$ est réel.

Cependant, lorsque la lumière traverse un matériau, une partie de son intensité va toujours être atténuée via des processus d'absorption optique et l'indice de réfraction comprend alors une partie imaginaire :

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i\kappa(\lambda) \quad (1.2)$$

avec $\kappa(\lambda)$ la partie imaginaire, appelée le coefficient d'extinction, qui est directement relié au coefficient d'absorption $\alpha_{abs}(\lambda)$ [1] :

$$\alpha_{abs}(\lambda) = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad (1.3)$$

Le coefficient d'absorption $\alpha_{abs}(\lambda)$ joue un rôle essentiel dans l'équation de Beer-Lambert, qui rend compte de la perte d'intensité lumineuse d'un rayonnement traversant un matériau d'épaisseur d :

$$\frac{I_d}{I_0} = e^{-\alpha_{abs}(\lambda)d} \quad (1.4)$$

avec I_0 et I_d l'intensité lumineuse initiale et transmise, respectivement.

La spectroscopie UV-vis repose sur l'équation de Beer-Lambert, qui permet de déterminer spectralement le coefficient d'absorption d'un matériau en mesurant expérimentalement I_0 et I_d pour chaque longueur d'onde considérée.

Ce type de mesure peut se réaliser à une échelle macroscopique, quand les dimensions sont supérieures à la limite de diffraction des longueurs d'ondes étudiées. L'appareil permettant ces mesures, le spectrophotomètre, est constitué d'une source lumineuse qui couvre la largeur spectrale UV-vis, puis d'un monochromateur qui permet d'envoyer des longueurs d'ondes isolées dans le système, comme schématisé dans la Figure 1.1 (a). Le rayon lumineux est ensuite séparé en deux faisceaux distincts, l'un interagissant avec l'échantillon, l'autre servant de référence. Des photodiodes collectent le signal de sortie de chaque faisceau afin de déterminer I_d et I_0 .

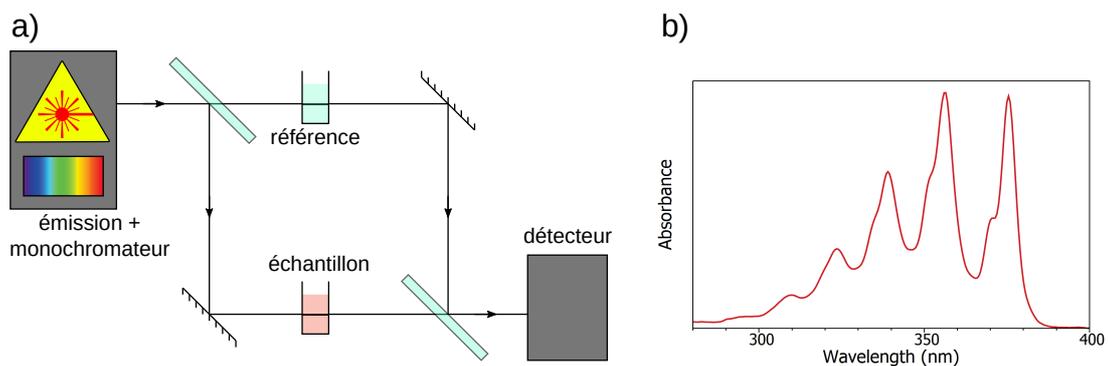


FIGURE 1.1 – (a) Schéma présentant les principaux composants d'un spectromètre UV-vis. (b) Exemple de spectre d'absorption obtenu sur un échantillon d'anthracène dilué dans du cyclohexane.

Cette technique est largement utilisée en chimie analytique afin de déterminer quantitativement les caractéristiques optiques de différents échantillons. Si l'utilisation principale de la spectroscopie

UV-vis se concentre beaucoup sur des échantillons en solution, il est également possible d'analyser des dépôts solides de matériaux par transmission ou en réflexion.

Une des avancées de cette technique de spectroscopie optique est l'étude spatiale des propriétés optiques des échantillons. Ainsi, des techniques couplant la spectroscopie à la microscopie ont vu le jour, cherchant à affiner la résolution spatiale de la mesure. Des techniques comme la microscopie confocale chromatique ont permis d'approcher des résolutions spatiales proches de la limite de diffraction [2]. Cette dernière frontière a pu être franchie par la microscopie STED notamment, qui présente de nombreux avantages mais nécessite la présence de marqueurs [3].

Ces techniques de caractérisations, reposant sur une exploitation du champ lointain, ont comme principal défi de dépasser la limite de diffraction. Il est ainsi opportun d'opter pour une méthode de mesure opérant dans le champ proche, sensible aux propriétés optiques d'un échantillon tout en présentant une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. Dans ce travail, nous nous focaliserons en particulier sur la microscopie à force atomique, qui est une technique versatile permettant de nombreuses applications, comme en témoigne la multitude des techniques dérivées de l'AFM, ces dernières années.

1.1.2 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est une technique de caractérisation à sonde locale qui s'est développée progressivement à partir de 1986 [4, 5] dans le but de compléter les informations apportées par la microscopie à effet tunnel (STM). En effet, si le STM offre des performances sans précédent, il nécessite que la surface étudiée soit suffisamment conductrice [6, 7] tandis que l'AFM n'est pas limité par ce paramètre. La flexibilité de la technique permet la mesure de nombreuses interactions physiques à une échelle nanométrique, ce qui ouvre la porte à de nombreuses caractérisations locales d'une surface. Ces possibilités ont donné naissance à des dérivés du microscope à force atomique comme le MFM pour la mesure des forces magnétiques [8], l'EFM, le PFM et le KPFM pour des caractérisations électrostatiques [9, 10, 11] ou encore des techniques introduisant des ondes électromagnétiques comme l'AFM-IR [12] ou le PiFM. Cette dernière technique, qui comprend seulement quelques dizaines de publications à ce jour, est le point de départ de cette thèse.

L'AFM est une technique qui opère en champ proche, et paraît donc séduisante pour caractériser

une surface illuminée tout en gardant une résolution sub-micrométrique quelle que soit la longueur d'onde utilisée. Son principe de fonctionnement est de détecter les interactions entre une sonde locale et la surface d'un échantillon. La sonde est un levier micrométrique qui comprend à son extrémité une pointe dont le rayon de courbure est de l'ordre du nanomètre. Ces sondes sont généralement faites de silicium, et peuvent être recouvertes de différents matériaux (conducteurs, magnétiques, etc) afin d'élargir les possibilités d'utilisation à des propriétés magnétiques, électrostatiques, entre autres. Le silicium est choisi pour ses propriétés de corrosion anisotropes, il est souvent fortement dopé n , donnant à la sonde une résistivité électrique aux alentours de $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$, permettant d'appliquer un champ électrique entre la pointe et la surface.

Lorsque la pointe est suffisamment proche de la surface d'un échantillon, elle peut subir des forces attractives et/ou répulsives selon les interactions mises en jeu (forces de Van der Waals par exemple). Le levier, qui supporte la pointe à son extrémité, subit ainsi des déflexions, c'est à dire une déformation mécanique qui le courbe par rapport à sa position d'équilibre. Ces changements sont donc des témoins des forces que la surface applique sur la pointe.

Afin de mesurer les déflexions du levier en temps réel, un laser de détection irradie le dos du levier, qui réfléchit le faisceau vers un détecteur composé de quatre quadrants de photodiodes, comme schématisé dans la Figure 1.2. En combinant les signaux de chaque photodiode, il est possible de déterminer la position de la réflexion, et ainsi d'en déduire les déformations mécaniques du levier (déflexions verticales ou torsions du levier).

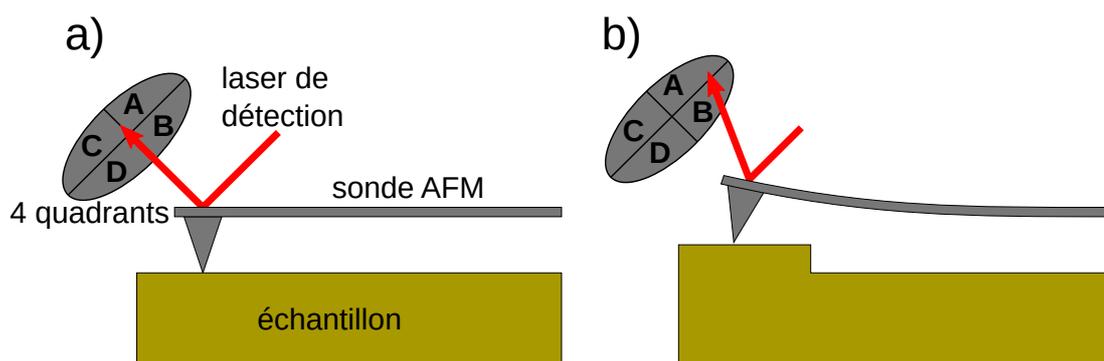


FIGURE 1.2 – Schéma d'un levier d'AFM muni d'un système optique de détection. (a) Configuration d'un levier à l'équilibre. (b) Configuration d'un levier comportant une déformation mécanique causée par la surface, la réflexion du laser est modifiée, ce qui est perçu et quantifié par le détecteur quatre quadrants.

Le balayage d'une surface sur un plan (x,y) , permet alors de cartographier les forces ressenties par la pointe. Une boucle de rétrocontrôle, appliquée sur le moteur gérant la hauteur de balayage de la sonde, permet de garder une force constante appliquée sur la pointe, et ainsi de mesurer la topographie de la surface. Plusieurs méthodes de mesure ont été développées, en particulier le mode contact et le mode oscillant.

Dans le mode contact, la pointe n'est pas mise en vibration et reste en contact avec la surface lors du balayage, ne ressentant principalement que les forces répulsives. La boucle de rétrocontrôle permet de garder ces forces constantes. Ce mode de mesure permet à la fois de détecter les interactions répulsives et donc de mesurer la topographie d'un échantillon, ou encore ses caractéristiques mécaniques comme son élasticité ou ses déformations mécaniques lors de perturbations extérieures (effets piézo-électrique ou thermo-induits) [13, 14].

Dans le mode oscillant, le levier est mécaniquement excité, en général à l'aide d'un cristal piezo-électrique sur lequel est appliquée une tension modulée. Lorsque la fréquence de modulation se rapproche de la fréquence de résonance f_0 de la sonde, l'amplitude d'oscillation du levier devient importante. Le levier peut être vu comme une poutre encastrée d'un côté et libre de l'autre, qui peut se modéliser comme un oscillateur harmonique excité amorti, suivant l'équation du mouvement suivante :

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = -k\Delta z - \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + F_{ext} + F_{drive} \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (1.5)$$

avec m la masse effective de la sonde, z la hauteur de la pointe, k la constante de raideur du levier, ω la pulsation de l'oscillation avec $\omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ la pulsation propre du système. F_{ext} sont les forces extérieures appliquées à la sonde et F_{drive} sont les forces excitatrices donnant au levier une oscillation d'amplitude A et de phase ϕ .

Il est à noter que l'amplitude de cette oscillation dépend de la force d'excitation piézoélectrique ici F_{drive} , qui est en général gardée constante lors d'une mesure, mais également de la fréquence de la résonance f_0 , qui amplifie l'oscillation. Dans les systèmes de modulation d'amplitude (AM-AFM), la fréquence de modulation du piézoélectrique est gardée constante, et l'amplitude d'oscillation ne varie qu'en fonction de la résonance f_0 [15]. En effet, cette dernière varie en fonction du gradient des forces extérieures $\frac{\partial F_{ext}}{\partial z}$ qui sont appliquées au levier. :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{ext}}{\partial z} \quad (1.6)$$

Cette relation reste valable tant que l'oscillation reste dans un régime quadratique [16, 17]. Un gradient de force attractif entraînera une diminution de la fréquence de résonance tandis qu'un gradient répulsif engendrera une augmentation. Cela peut être visualisé par les signaux fréquentiels du signal, notamment l'amplitude du pic de résonance, comme le schématise la Figure 1.3 (b). Comme mentionné précédemment, ce décalage de résonance entraîne une modification de l'amplitude d'oscillation, ce qui est mesuré par un amplificateur à détection synchrone, ΔA schématisé par une flèche rouge. La boucle de rétrocontrôle de l'AFM permet d'ajuster la hauteur de balayage z de la pointe afin de garder une valeur de consigne.

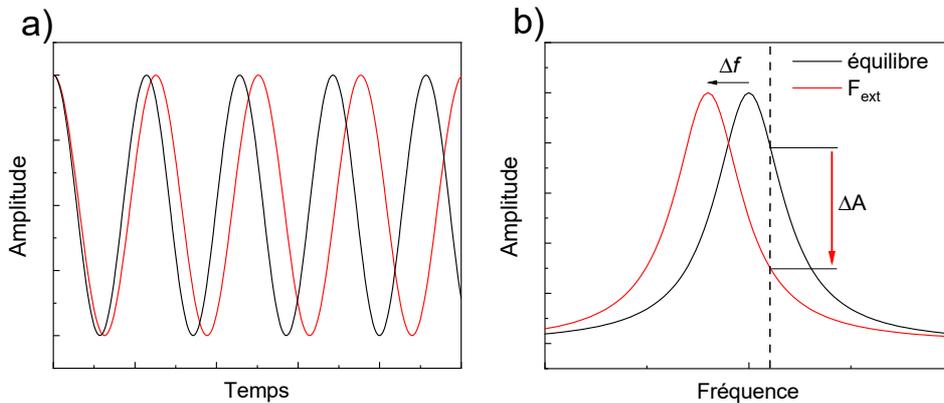


FIGURE 1.3 – Schémas des signaux temporels (a) et fréquentiels (b) de l'amplitude du levier. La courbe noire représente un levier non soumis à un gradient de force, la courbe rouge montre un décalage en fréquence de f_0 induit par un gradient de F_{ext} .

Il est également possible d'utiliser différents modes d'oscillation du levier, dont les deux premiers sont schématisés sur la Figure 1.4. Les amplitudes d'oscillation respectives à chaque mode sont, dans une première approximation, indépendantes l'une de l'autre, il est donc possible d'exciter un mode sans perturber le second.

L'atout majeur du mode oscillant est la grande sensibilité apportée par les caractéristiques de l'oscillateur harmonique. Si une force extérieure est trop faible pour pouvoir être détectée de manière statique, et s'il est possible de la moduler à une fréquence f_{mod} proche d'un mode résonnant (f_0, f_1 ,

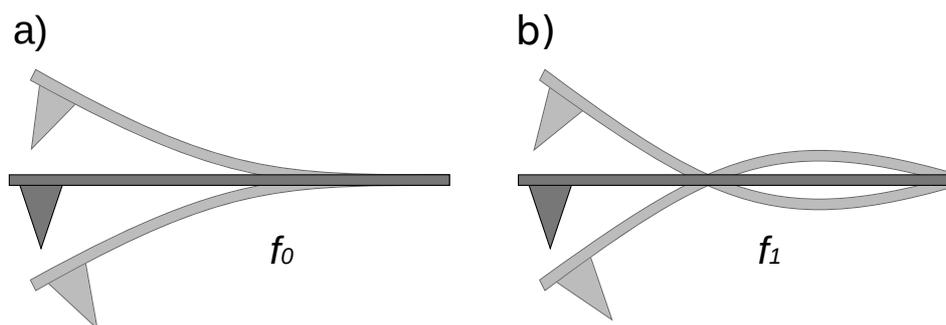


FIGURE 1.4 – Schéma d'un levier d'AFM oscillant à sa fréquence de résonance fondamentale f_0 (a) et à sa première harmonique f_1 (b).

...), alors F_{ext} devient une force excitatrice et engendrera une amplitude d'oscillation importante et facilement détectable expérimentalement.

L'AFM est donc un instrument permettant la caractérisation d'un échantillon à des résolutions de l'ordre du nanomètre sur des appareils commerciaux, et pouvant atteindre une résolution atomique [18, 19, 20]. La grande sensibilité de l'appareil rend possible la mesure de forces de l'ordre du femto-Newton, offrant de nombreuses possibilités de mesures au système. De plus, l'AFM peut être opéré à l'air, dans un environnement liquide ou dans un environnement sous vide. C'est donc une technique polyvalente, qui s'adapte à de nombreux domaines. Une grande diversité de techniques dérivées se sont développées, permettant l'étude de propriétés magnétiques, piézoélectriques, électrostatiques ou encore optiques [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27].

Il est séduisant de coupler la lumière à un système AFM dans le but de caractériser optiquement des échantillons tout en tirant profit de la résolution spatiale de l'appareil. En particulier, la technique de PiFM se focalise sur la mesure de forces résultant d'interactions dipolaires photo-induites, comme nous le définirons plus en détail en 1.2.1. Cependant la littérature ne mentionne pas d'autres effets, comme la phototension, qui peuvent apparaître lors de l'illumination d'un système AFM. En effet, l'introduction d'un laser dans un système AFM peut générer des dipôles électriques ou charges de surface selon les matériaux irradiés, et il est nécessaire de s'intéresser aux forces électrostatiques pouvant modifier les interactions pointe-surface pour des distances proches.

1.1.3 Potentiel de contact et effets photovoltaïques

Un montage AFM est sensible à toutes les interactions intrinsèques existant entre la pointe et la surface de l'échantillon. Ces interactions peuvent être de différentes natures, et une composante majeure est l'interaction électrostatique. En effet, les microleviers d'AFM sont constitués en grande majorité de silicium dopé n et présentent une résistivité électrique aux alentours de 0.01-0.02 Ω .cm, permettant une bonne circulation des charges libres. Lorsque la pointe de l'AFM est suffisamment proche de la surface, elle peut être considérée comme une électrode. Le système pointe-surface forme alors une capacité, dont l'énergie stockée en présence d'une différence de potentiel V_{tot} s'exprime ainsi [28] :

$$U = \frac{1}{2}CV_{tot}^2 \quad (1.7)$$

avec U l'énergie stockée, C la valeur de la capacité de la jonction et V_{tot} la différence de potentiel totale existant entre les deux électrodes.

Cette différence de potentiel engendre une force F_E qui prend la forme suivante [29] :

$$F_E = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V_{tot}^2 \quad (1.8)$$

Lors de l'application d'une différence de potentiel entre la pointe et la surface, l'AFM ressent donc une force attractive de nature électrostatique. Ces interactions électrostatiques, de par leur faible dépendance spatiale, sont connues pour être dominantes à grande distance, pouvant agir parfois jusqu'à plusieurs micromètres.

Dans ce contexte, il est important de noter que la différence entre le travail d'extraction de la pointe et celui de la surface, mène à une différence de potentiel intrinsèque appelée le potentiel de contact (noté CPD pour Contact Potential Difference).

La technique de sonde de Kelvin macroscopique permet la mesure du potentiel de contact entre deux plaques parallèles, et apparaît en 1898 [30]. Ce principe est étendu par Williams Jisman en 1932, qui permet une évaluation du CPD entre différents métaux, puis avec des semi-conducteurs [31].

Le couplage des mesures à sonde de Kelvin sur un système AFM se fait en 1991 [11]. La technique résultante est baptisée KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) et permet donc une cartographie du CPD d'un échantillon avec une résolution latérale de quelques dizaines de nm, et une résolution énergétique de quelque mV.

En pratique, deux différences de potentiel sont appliquées entre la pointe et la surface, l'une continue et l'autre modulée.

$$V_{ext} = V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t) \quad (1.9)$$

avec V_{DC} la tension continue, et V_{AC} l'amplitude de la tension modulée de pulsation ω .

La tension totale entre les deux électrodes s'exprime donc ainsi :

$$V_{tot} = CPD + V_{ext} \quad (1.10)$$

$$= CPD + V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t) \quad (1.11)$$

En incluant ce potentiel total V_{tot} dans l'expression 1.8, l'expression de la force électrostatique F_E peut se développer ainsi :

$$F_E = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \left[(CPD + V_{DC})^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} \right] \quad (1.12)$$

$$+ \frac{dC}{dz} (V_{DC} + CPD) V_{AC} \cos(\omega t) \quad (1.13)$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{dC}{dz} V_{AC}^2 \cos(2\omega t) \quad (1.14)$$

Nous pouvons remarquer que le second terme de F_E 1.13 peut alors engendrer une amplitude d'oscillation amplifiée si la fréquence de modulation ω de V_{AC} est proche d'une résonance du levier. Il devient également possible de minimiser cette amplitude en compensant le CPD avec la tension continue $V_{DC} = -CPD$. V_{DC} est ainsi soumis à une boucle de rétro contrôle qui minimise l'amplitude induite par l'excitation électrostatique. Suivre V_{DC} permet donc d'évaluer le potentiel de contact établi par la jonction pointe-surface.

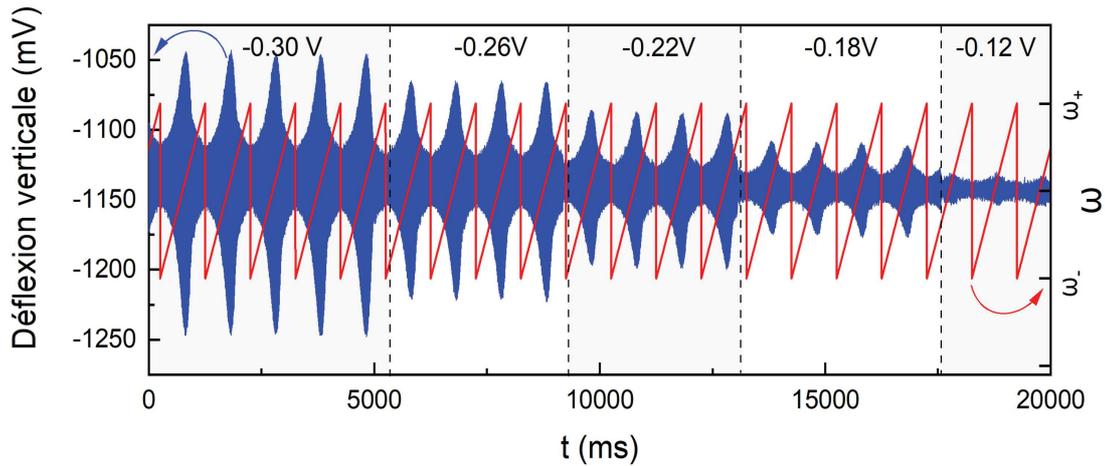


FIGURE 1.5 – La courbe bleue fait apparaître l'évolution de l'amplitude d'oscillation résultant d'une excitation électrostatique via un V_{AC} constant, pour différentes tensions continues V_{DC} appliquées (de -0,30V à -0,12V). La courbe rouge montre la fréquence de modulation ω de V_{AC} , qui balaie une plage de $[\omega_- < \omega_0 < \omega_+]$ afin d'exciter le mode résonnant, quelque soient ses décalages fréquentiels dans l'intervalle respectif. Une exaltation de l'amplitude apparaît dès que ω croise ω_0 , et il est ainsi possible de caractériser l'évolution de la force excitatrice F_E . Il est possible d'observer que cette dernière diminue lorsque V_{DC} compense progressivement le CPD.

Il est à noter que cette technique de caractérisation est cependant sujette à des effets indésirables. Notamment lorsque la fréquence de résonance se décale à cause d'interactions de nature différentes (non reliées à un CPD), l'évaluation du potentiel de contact via KPFM peut être perturbée. Il est possible de balayer un domaine fréquentiel comportant ω_0 avec la fréquence de modulation ω . Ainsi, le mode résonnant du levier est toujours excité, quelque soient ses décalages fréquentiels. En conséquence, l'amplitude d'oscillation reflète directement la force excitatrice F_E .

La Figure 1.5 montre l'évolution temporelle de la déflexion verticale d'un levier excité par interactions électrostatiques. Le signal électrostatique est composé d'une tension V_{AC} dont la fréquence de modulation ω , représentée par la courbe rouge, varie de ω_- à ω_+ , en passant par ω_0 . Un offset V_{DC} est également appliqué, prenant cinq valeurs différentes, entre -0,3 V et -0,12 V. Il est ainsi possible de voir l'impact de ce dernier sur l'amplitude d'excitation du levier. Lorsque V_{DC} se rapproche de la tension compensant le potentiel de contact, le second terme de l'expression 1.13, à l'origine de l'excitation électrostatique, donc de l'amplitude d'oscillation, tend à s'annuler.

Comme mentionné précédemment, le KPFM peut également s'appliquer à des matériaux semi conducteurs, avec une méthode de mesure similaire. Dans des conditions particulières (dopages, défauts), la courbure de bande d'un semi conducteur peut être modifiée par l'illumination du matériau qui absorbe la longueur d'onde incidente, impactant le potentiel de contact. Des phénomènes de phototension, ou photovoltage (SPV pour Surface Photo-Voltage) sont attendus lors de l'illumination de ces échantillons semi conducteurs, et sont définis par :

$$SPV = CPD_{OFF} - CPD_{ON}(\lambda) \quad (1.15)$$

avec $CPD_{ON}(\lambda)$ et CPD_{OFF} les valeurs de potentiel de contact sous illumination ou à l'obscurité, respectivement.

Ces phénomènes peuvent être attendus sur le levier de l'AFM quand celui-ci n'est pas métallisé, et présente des propriétés photovoltaïques [32], mais sont majoritairement intéressants pour permettre la caractérisation d'échantillons photo-actifs [33]. Il est important de noter que de tels effets photovoltaïques dépendent de la longueur d'onde incidente, comme observé à l'échelle macroscopique [34].

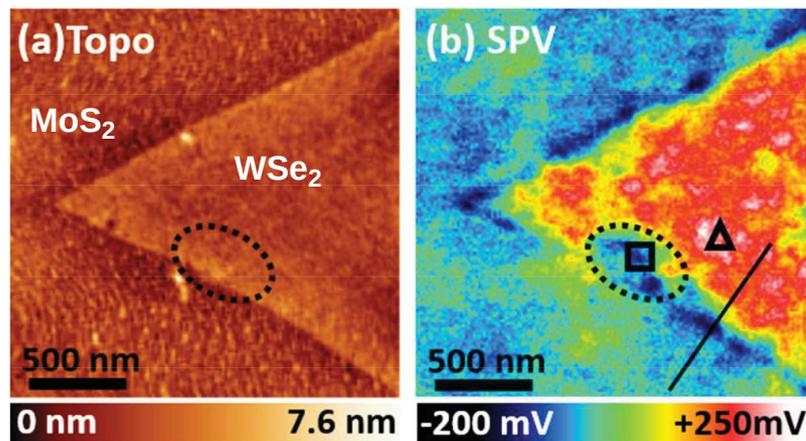


FIGURE 1.6 – Un exemple d'application de cartographie SPV effectuée sur un échantillon composé d'une monocouche de WSe_2 déposée sur un film de MoS_2 continu. (a) Une image de topographie présentant une bordure de WSe_2 . (b) Cartographie SPV obtenue via la différence des signaux KPFM sous illumination et en extinction [35].

À titre d'exemple, la Figure 1.6 (b) montre une cartographie de photovoltage de surface d'une monocouche de WSe_2 déposée sur un film de MoS_2 . Il est ainsi possible de visualiser les différences

de potentielles entre la pointe de l'AFM et l'échantillon, induites par l'illumination du système. Nous discuterons des effets de SPV plus en détails dans la partie 4.2, ainsi que l'impact qu'ils peuvent avoir sur une mesure PiFM.

1.1.4 SNOM

Développé à partir de 1984 [36, 37] le microscope optique en champs proche (noté SNOM pour Scanning Near field Optical Microscope) est une technique de microscopie optique combinant la technique de balayage d'un AFM aux capacités de détection optique d'un microscope optique conventionnel. Comme le schématise la Figure 1.7, la pointe comprend une fibre optique de laquelle sort la lumière.

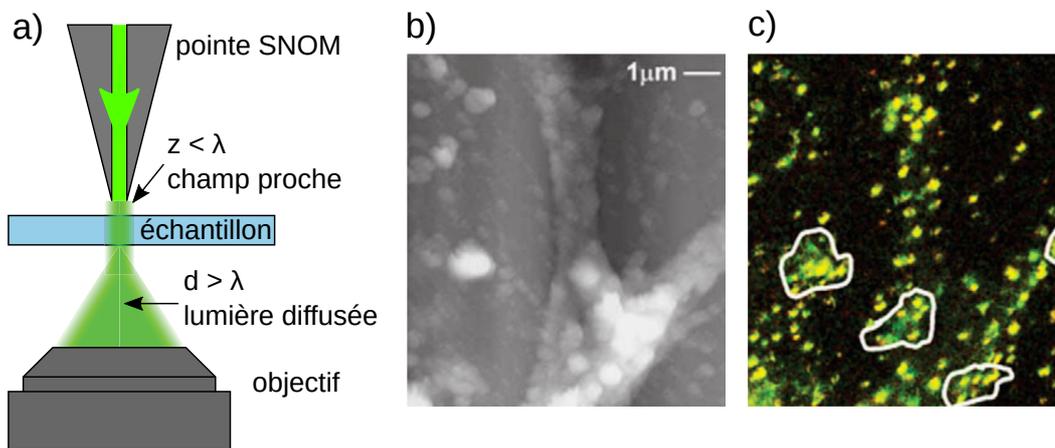


FIGURE 1.7 – (a) Schéma d'un système de microscope optique en champ proche dans lequel la lumière est amenée à l'aide d'une fibre optique jusqu'au bout de la sonde. La distance pointe-surface étant grandement inférieure à la longueur d'onde, les interactions optiques avec la surface se font en conditions de champ proche. La lumière transmise est ensuite diffusée puis collectée par un détecteur. Exemple d'application de la technique, montrant une topographie (b) d'une cellule dendritique comportant des protéines fluorescentes. Imagerie optique de la même zone, via mesure SNOM, permettant de détecter les protéines fluorescentes. [38]

La distance pointe-surface étant inférieure aux longueurs d'onde transmises, l'onde arrivant sur l'échantillon est une onde évanescente, et l'interaction de la lumière avec la surface se fait dans le domaine du champ proche. La nature évanescente de l'onde, dont l'amplitude diminue exponentiellement avec la distance, oblige la sonde à être à des distances typiquement inférieures à $\frac{\lambda}{2}$.

La résolution latérale du système n'est ici non pas déterminée par les longueurs d'ondes utilisées, comme c'est le cas pour des techniques reposant sur une exploitation du champ lointain, mais par le diamètre d'ouverture de la sonde. Cette technique permet de cartographier les propriétés optiques dans une large gamme de longueur d'onde avec une résolution spatiale avoisinant 10 nm [39, 40].

Les techniques de SNOM permettent donc de mettre en relation une mesure de topographie d'un échantillon avec plusieurs caractérisations optiques ayant une résolution bien meilleure que la limite de diffraction. Néanmoins, si cette résolution spatiale est encourageante, elle reste toutefois insuffisante pour l'étude de nanoparticules uniques. Il est compliqué de réduire le diamètre de la fibre optique à des valeurs plus faibles, et la résolution latérale de cette technique se trouve donc limitée à quelques dizaines de nm.

1.1.5 AFM-IR

L'AFM-IR est une technique qui s'est développée progressivement depuis 2005 [41]. Elle couple un système AFM, généralement en contact avec la spectroscopie infra-rouge (IR). Le principe repose sur la détection des déformations mécaniques subies par l'échantillon lorsqu'il interagit avec une impulsion de lumière IR [42]. La Figure 1.8 (a) schématise la configuration du système.

L'ajout d'une source infrarouge pulsée dans un environnement AFM permet d'étudier les forces introduites par l'irradiation au sein de l'échantillon. Lorsque le rayonnement interagit avec l'échantillon, et pour des longueurs d'onde dans le domaine de l'IR, une grande partie de l'énergie absorbée est convertie en chaleur. Cet échauffement local conduit à la dilatation thermique de l'échantillon, qui subit une déformation mécanique. Selon le coefficient de dilatation thermoélastique du matériau étudié, un effet photo-thermique, bien que faible, induit une déformation mécanique qui peut être détectée par la pointe d'un AFM [43].

L'illumination du système se faisant par impulsions, dont la fréquence est largement inférieure à f_0 , la dilatation thermique de la surface va être perçue comme une excitation mécanique du levier qui est en contact, et qui va vibrer selon ses modes propres. L'amplitude de l'excitation est en relation avec les propriétés chimiques de la surface. En effet, la spectroscopie infrarouge sollicite les niveaux vibrationnels des liaisons chimiques de la surface étudiée, lors d'une absorption. Changer la longueur

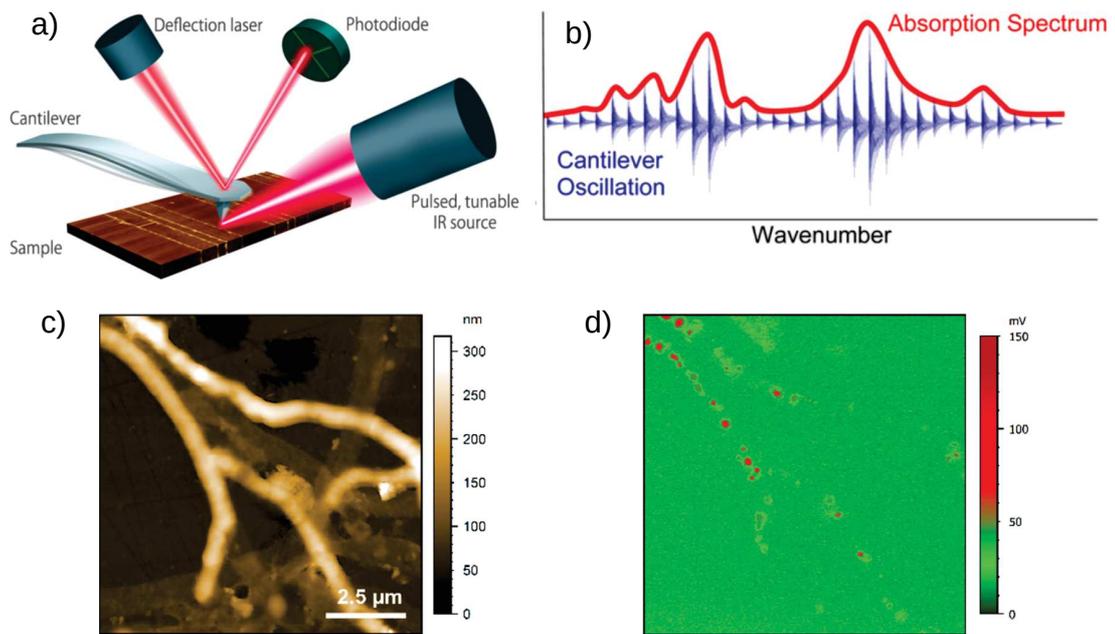


FIGURE 1.8 – (a) Schéma d’une configuration d’AFM-IR montrant une pointe en contact ressentant les déformations photo-thermiques de la surface quand celle-ci absorbe l’onde incidente. (b) Reconstruction d’un spectre d’absorption local en fonction des différentes amplitudes d’oscillations induites à des longueurs d’onde différentes, lorsque la pointe est immobile [44]. Exemple de mesure montrant une topographie de bactérie *streptomyces* (c) et une cartographie du signal AFM-IR (d) lors d’une illumination à 1740 cm^{-1} , faisant apparaître les zones contenant des molécules sensibles à la longueur d’onde incidente.

d’onde de l’irradiation IR permet donc de réaliser une spectroscopie infrarouge de la surface en face de la pointe, comme le montre la Figure 1.8 (b). Ceci peut se réaliser spatialement pour chaque pixel d’une image de topographie. La résolution latérale de cette technique n’est essentiellement limitée que par l’expansion mécanique photo-induite de la surface.

Également, cette méthode permet une cartographie en deux dimensions des propriétés optiques de la surface pour une longueur d’onde donnée, tout en enregistrant la topographie de l’échantillon. La Figure 1.8 (c) montre un exemple de topographie d’une bactérie *streptomyces*. La Figure 1.8 (d) fait apparaître une cartographie de la réponse optique lors d’une illumination à un nombre d’onde de 1740 cm^{-1} . Les zones de fort signal indiquent la présence de triglycérides, molécules sensibles à la longueur d’onde incidente.

L'AFM-IR est une technique nouvelle et prometteuse, offrant une caractérisation chimique de la surface tout en profitant de la résolution latérale de l'AFM en mode contact. Son principe de fonctionnement ne reposant exclusivement que sur la dilatation thermique de l'échantillon, cette technique reste donc optimisée pour une utilisation dans le domaine de l'infrarouge.

1.1.6 Interactions photo-induites

L'introduction de lumière du domaine du visible dans un environnement AFM génère de multiples interactions photo-induites. La Figure 1.9 montre un schéma d'une sonde AFM sous illumination, illustrant deux conséquences distinctes. Dans un premier temps, la configuration en transmission du laser implique des interactions laser-levier significatives qui, n'ayant aucune contribution de la surface, ne présentent pas de dépendance spatiale.

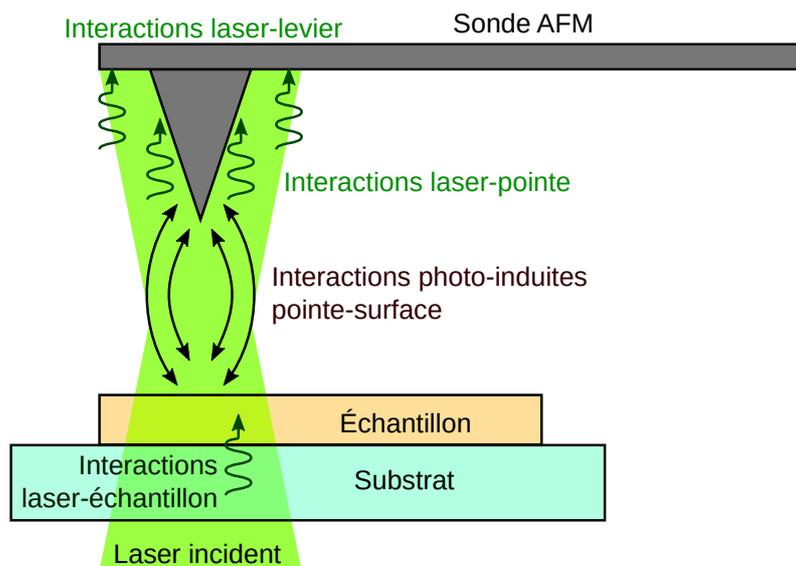


FIGURE 1.9 – Schéma d'un système sonde AFM + échantillon sous illumination optique. La lumière incidente peut interagir avec le levier et engendrer des forces non-locales, mais également se faire absorber par les matériaux de la sonde ou de l'échantillon, générant des interactions électrostatiques ou dipolaires, localisées entre la pointe et la surface.

Dans cette configuration, des effets de photo-strictions peuvent être attendus sur des leviers d'AFM qui sont majoritairement semi-conducteurs, lors d'une illumination [45, 46]. De précédentes caractérisations [47] ont démontré cependant que les déformations mécaniques engendrées par la photo-striction sont

faibles dans le cas de leviers composés de silicium. Ainsi, cet effet est souvent négligé face aux autres interactions laser-levier.

En effet, l'illumination d'un levier AFM peut entraîner des effets photo-thermiques, décrits comme une déformation mécanique d'un objet suite à son échauffement résultant d'une absorption optique [48, 49, 50]. Ces effets apparaissent dès lors qu'un gradient de température est présent au sein du matériau, ou si celui-ci présente des coefficients de dilatations non homogènes. L'effet photo-thermique se caractérise par une dynamique beaucoup plus lente que les deux effets discuté précédemment.

Enfin, la pression de radiation est également une interaction laser-levier qui est attendue lorsque le levier est éclairé [51, 52, 53]. Cette dernière repose principalement sur le transfert de moment de l'onde incidente à une surface, et dépend de la direction de propagation de la lumière.

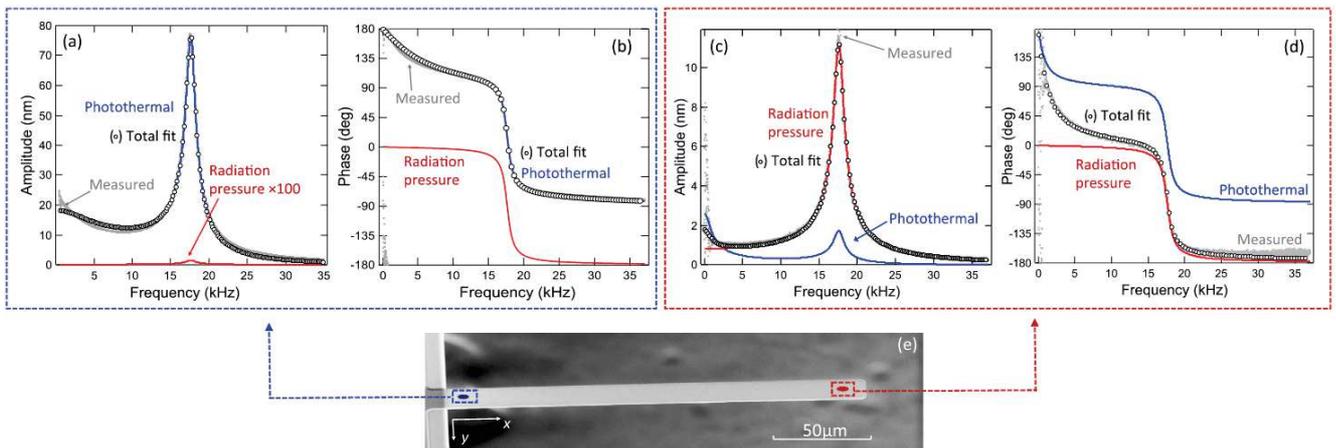


FIGURE 1.10 – Réponse fréquentielle d'un levier excité optiquement sur la base (a) et (b)) ou proche de la pointe (c) et (d)). Lors d'une excitation proche de la base, les signaux de l'amplitude (a) et de la phase (b) sont dominés par la composante photo-thermique. Lors d'une excitation proche de l'extrémité, les signaux de l'amplitude (c) et de la phase (d) sont dominés par la pression de radiation. (e) Une image de microscopie électronique du levier utilisé montrant les positions de l'excitation laser. [54]

Des études mettent en évidence l'importance de la position de l'illumination sur le comportement du levier, comme le présente la Figure 1.10. Dans cette étude le levier d'AFM est illuminé par un laser dont l'intensité est modulée à une fréquence centrée sur f_0 , ce qui induit une amplitude photo-induite. La pression de radiation peut alors être discriminée de l'effet photo-thermique par sa réponse fréquentielle et par le sens de la déformation mécanique induite optiquement. Lorsque le levier est

illuminé près de sa base [Figures 1.10 (a) et (b)], son amplitude d'oscillation photo-induite augmente si la fréquence de modulation diminue, phénomène dû à un temps de thermalisation, donc témoin d'un effet photo-thermique. Également la direction de déflexion du levier (vers le haut pour la pression de radiation, vers le bas pour l'effet photo-thermique), impacte la phase de l'oscillation (+90° et -90°, respectivement) et permet de conclure que la pression de radiation observée est dominante lorsque le levier est éclairé à son extrémité [Figures 1.10 (c) et (d)], alors que l'effet photo-thermique prend le dessus si le levier est éclairé sur sa base [54, 55]. Néanmoins, ces études portent sur des leviers nus. Dans notre montage, nous utilisons des leviers métallisés, qui présentent donc différentes couches de matériaux et engendrent un effet dit bimorphe, renforçant les effets photo-thermiques [56]. Plusieurs de ces notions seront approfondies dans la partie 3.1.

La seconde conséquence de l'illumination d'un système AFM est la génération optique d'interactions entre la pointe et la surface, qui dépendent de la distance z séparant la sonde de l'échantillon. Ces forces locales présentent un gradient qui impacte la fréquence de résonance f_0 du levier, comme observé dans l'expression 1.6. Nous avons vu que si la pointe ou la surface présentent des propriétés photovoltaïques, des forces électrostatiques F_E peuvent être générées par la présence de la lumière. Également, des forces engendrées par des interactions dipolaires photo-induite peuvent apparaître lors d'une illumination. Ces dernières, peu étudiées dans une configuration AFM, sont au cœur de la technique de microscopie à force photo-induite.

1.2 Microscopie à Force Photo-Induite

Les premières expériences introduisant de la lumière du visible dans un environnement AFM afin de mesurer mécaniquement les propriétés optiques d'une surfaces se développent à partir de 2010 [57]. La technique est baptisée microscopie à force photo-induite (PiFM pour Photo-induced Force Microscopy).

1.2.1 Principe

La méthode de microscopie à force photo-induite consiste à focaliser un laser dans l'environnement pointe-surface d'un système AFM. L'introduction de la lumière entraîne l'apparition de forces optiques entre la pointe et la surface, issues d'interactions dipolaires, qui dépendent des propriétés optiques des matériaux en présence.

Le laser est amené en transmission, à travers l'échantillon à analyser, puis est focalisé à la surface à l'aide d'un objectif de microscope. Cette configuration en transmission permet une augmentation de la puissance surfacique du laser incident sur la surface à étudier. Dans le cas d'une absorption optique par l'échantillon, et pour des longueurs d'ondes comprises dans le domaine du visible, l'énergie radiative est absorbée par les électrons, qui sont excités à des niveaux énergétiques supérieurs. Les charges, alors plus faiblement liées, se séparent avec plus de facilité, sous l'influence des différents champs extérieurs. Ceci forme un dipôle excitonique au sein de l'échantillon. L'orientation de ce dipôle photo-induit est impactée par le champ électrique de l'onde incidente, et le champ électrique interne local. Il est important de noter ici que la facilité avec laquelle un dipôle va se créer dans un milieu dépend de la polarisabilité α , qui est une propriété intrinsèque de ce milieu et qui peut s'écrire sous une forme complexe :

$$\alpha = \alpha' + i\alpha'' \quad (1.16)$$

Si la pointe de l'AFM est suffisamment proche de la surface ($< 20\text{nm}$), la présence du dipôle photo-induit dans l'échantillon va entraîner un équilibrage des charges par l'apparition d'un dipôle image au sein de la pointe [58].

La Figure 1.11 (a) montre une configuration pointe-surface illuminée par un laser. Il est possible de remarquer que les distances mises en jeu, de l'ordre du nanomètre, sont très inférieures à la longueur d'onde λ . Le champ électrique de l'onde incidente est alors perçu comme uniforme [Figure 1.11 (b)]. Lorsque la surface absorbe l'énergie radiative, les dipôles excitoniques génèrent ainsi un moment dipolaire μ_s , schématisé par la flèche bleue. Face à ce dipôle photo-induit, un moment dipolaire image μ_p , schématisé en rouge, apparaît au sein de la pointe.

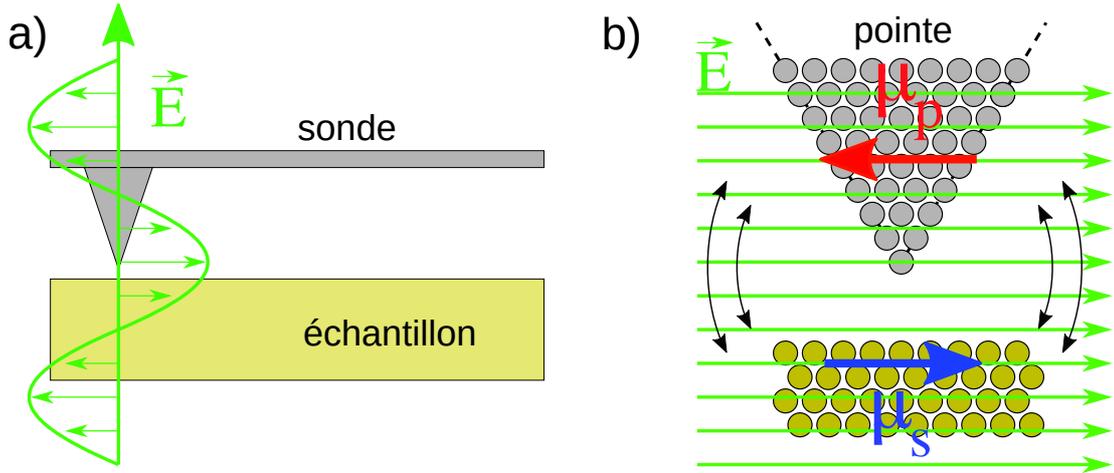


FIGURE 1.11 – (a) Schéma d'un système pointe-surface illuminé par une onde incidente. (b) Agrandissement de la zone d'interaction, montrant l'uniformité du champ électrique de la lumière, ainsi que le moment dipolaire μ_s photo-induit dans la surface en rouge et bleu le moment dipolaire image μ_p généré dans la pointe.

Cette interaction dipôle dipôle engendre l'apparition de forces optiques dans le système [59] :

$$F_{opt} = -\frac{3\alpha'_s\alpha'_p}{2\pi z^4}E_0^2 + \frac{2\pi\alpha''_p}{\lambda}E_0^2 - \frac{3\alpha''_s\alpha''_p}{2\pi z^4}E_0^2 \quad (1.17)$$

$$F_{opt} = F_g + F_{diff} + F_{abs} \quad (1.18)$$

avec α'_s et α'_p la partie réelle de la polarisabilité de la surface et de la pointe, respectivement, α''_p est la partie imaginaire de la polarisabilité de la pointe, z la distance pointe-surface et E_0 le champ électrique du laser incident.

La première partie de cette expression est définie comme la force de gradient F_{grad} , qui est la résultante d'une interaction entre la pointe et la surface étudiée. La seconde partie est décrite comme la force de diffusion F_{diff} , dominée par la pression de radiation exercée par le laser sur le levier. La dernière composante est appelée la force d'absorption F_{abs} , qui présente une dépendance spatiale, mais est négligeable devant les deux autres et souvent omise dans la littérature (voir 2.2.1).

$$F_{grad} = -\frac{3\alpha'_s\alpha'_p}{2\pi z^4}E_0^2 \quad (1.19)$$

La force de gradient est née d'une interaction entre la pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon qui absorbe la lumière, via les interactions dipolaires discutées précédemment. C'est donc une force locale, qui dépend de la distance pointe-surface en $\frac{1}{z^4}$. Le signe de son expression indique que cette force est de nature attractive, attirant la pointe de l'AFM vers la surface, lorsque cette dernière absorbe la lumière. Enfin, nous pouvons voir que F_{grad} est directement proportionnelle aux propriétés intrinsèques de la pointe et de l'échantillon, via leur polarisabilités respectives.

Il est important de noter que la polarisabilité est reliée à la permittivité relative complexe d'un matériau $\epsilon_r = \epsilon_{r1} + i\epsilon_{r2}$ par la relation de Clausius-Mossotti :

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \quad (1.20)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et N une densité (nombre d'éléments polarisables par unités de volume).

Les permittivité ϵ_r d'un matériaux est également reliée à son indice de réfraction complexe \tilde{n} :

$$\epsilon_r = \tilde{n}^2 = (n + i\kappa)^2 \quad (1.21)$$

Enfin, nous avons vu précédemment dans l'équation 1.3 que le coefficient d'extinction κ dépend directement du coefficient d'absorption optique α_{abs} . Mesurer et quantifier F_{grad} permet donc d'évaluer les propriétés optiques de la surface scannée [60].

La force de diffusion, étant la seconde partie de l'équation 1.17, peut s'écrire :

$$F_{diff} = \frac{2\pi\alpha_p''}{\lambda} E_0^2 \quad (1.22)$$

Nous pouvons voir que F_{diff} n'a aucune dépendance spatiale, c'est donc une force non locale, qui est le fruit d'une interaction entre la lumière et la sonde AFM. Sa non-dépendance spatiale laisse deviner que cette force domine les forces optiques quand la pointe est suffisamment éloignée de la surface. Néanmoins, lorsque z diminue, une augmentation de F_{grad} est attendue, jusqu'à des valeurs comparables voire supérieures à F_{diff} . La surface ne joue aucun rôle dans cette force de diffusion, dont la valeur positive lui confère un comportement répulsif. Il est attendu que les forces optiques s'additionnent et s'annulent pour une distance pointe-surface z donnée. Ces forces photo-induites restent

néanmoins délicates à ressentir car elles sont décrites comme étant de l'ordre du pN [61], négligeables au delà de 20 nm dû à leur caractère dispersif [62]. Une étude sur la dépendance spatiale des composantes de F_{opt} sera discutée en 2.2.1.

Pour résumer, lors d'une illumination du système, la pointe AFM subit des forces photo-induites de plusieurs natures. En regardant leur expression dans l'équation 1.17, nous pouvons remarquer que si la longueur d'onde λ est constante, les forces optiques ne vont alors varier qu'en fonction d'un unique paramètre, la partie réelle de la polarisabilité de l'échantillon, qui est en relation avec le coefficient d'absorption optique de la surface. Cartographier un échantillon sous illumination optique permet donc de cartographier ses propriétés optiques [60, 63, 64, 65].

1.2.2 Méthode de mesure des forces optiques

La méthode de mesure utilise le mode oscillant de l'AFM. La pointe balaie la surface de l'échantillon sur le plan (x,y) tout en étant excitée mécaniquement via un cristal piézoélectrique. Le système étant illuminé en transmission par le laser extérieur, lorsque la pointe balaie une zone qui absorbe la lumière, le levier ressent la force de gradient F_{grad} , qui est de nature attractive.

Or, ces forces optiques sont faibles, et il est difficile de les détecter de manière statique. Il est commun, dans un système AFM, d'utiliser les propriétés de résonateur harmonique du levier afin d'augmenter la sensibilité de la mesure. En modulant l'intensité du laser autour d'un mode de résonance du levier, les forces optiques deviennent des forces excitatrices, qui engendrent une amplitude d'oscillation du levier, plus facilement détectables et quantifiables via une détection synchrone. Ceci amène également à une détection du gradient des forces extérieures via l'observation des décalages de la fréquence de résonance f_0 .

La Figure 1.12 schématise le montage expérimental utilisé dans la littérature afin de détecter mécaniquement les forces optiques [61]. Il comprend un montage d'AFM classique, où les mouvements du leviers sont perçus par le détecteur quatre quadrants via la réflexion du laser de détection. La topographie se fait en mode modulation d'amplitude, comme détaillé en 1.1.2. Un laser d'excitation est ajouté au système, et illumine l'échantillon par transmission. Un modulateur d'intensité est présent sur le parcours optique, permettant d'exciter périodiquement le levier avec la lumière. La focalisation du

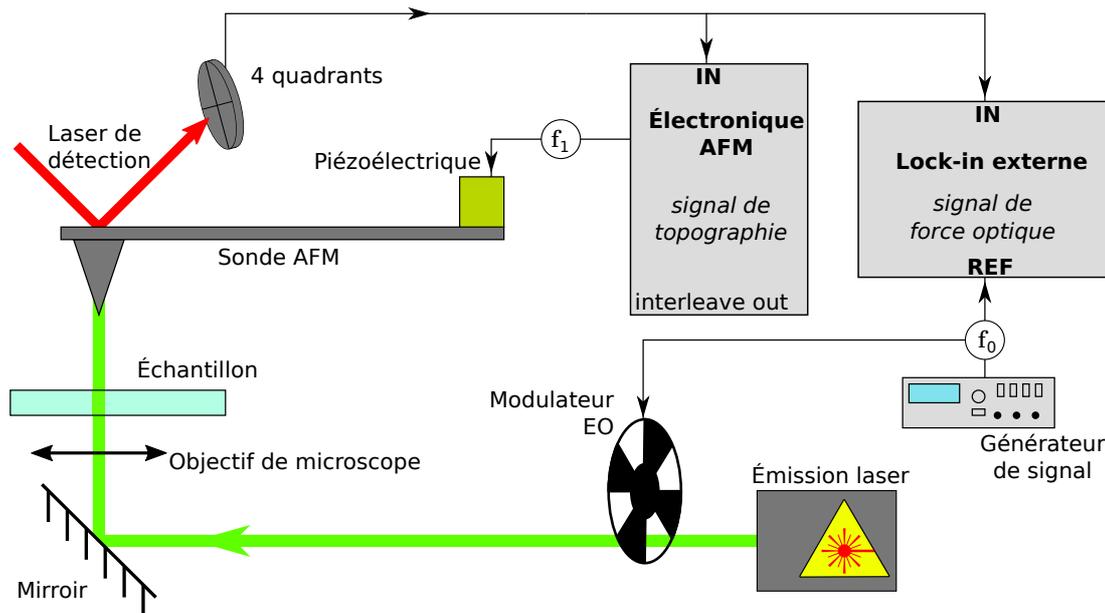


FIGURE 1.12 – Schéma simplifié du montage expérimental permettant la mesure de forces optiques par un système AFM.

faisceau se fait à l'aide d'un objectif de microscope, afin d'augmenter l'intensité surfacique au niveau de l'échantillon.

Cette méthode de mesure utilise deux modes résonnants distincts. Le premier mode de résonance est utilisé pour effectuer une topographie, le cristal piézoélectrique est donc excité sur la fréquence de résonance f_0 du levier. Le signal des quatre quadrants est envoyé à un lock-in, calé sur f_0 afin de faire la boucle de rétrocontrôle nécessaire à la topographie en mode AM. L'intensité lumineuse, elle, est modulée sur le second mode de résonance $f_{mod} = f_1$. Le signal traduisant les mouvements du levier sont transmis à un second lock-in, calé sur la fréquence de référence f_{mod} afin de déterminer le signal temporel de l'amplitude induite par l'excitation optique.

Ce système est donc capable en un passage, de faire la topographie d'un échantillon, et de cartographier les forces optiques de la zone balayée simultanément.

1.2.3 Limites de la méthode

La technique, très nouvelle, permet de caractériser les propriétés optiques d'échantillons avec une résolution spatiale en dessous de 10 nm. Néanmoins, quelques limitations ont été relevées dans la littérature. Nous aborderons ici la répartition spatiale du champ électrique de la lumière qui peut se détériorer si la focalisation du faisceau lumineux est trop importante. Nous parlerons également des aberrations que la topographie d'un échantillon peut engendrer sur des mesures de forces photo-induites. Enfin, nous parlerons de l'imprécision envers la distance pointe-surface z comme étant une conséquence de la méthode de mesure des forces optiques.

1.2.3.1 Zone illuminée limitée et non homogène

L'utilisation d'un objectif de microscope pour focaliser le faisceau lumineux a pour but d'augmenter au maximum l'intensité lumineuse surfacique apportée par le laser. La force de gradient F_g (vue en 1.19), est directement liée au carré du champ électrique du rayonnement. Augmenter l'intensité lumineuse permet donc d'augmenter la valeur de la force optique mesurée et améliore ainsi la sensibilité de l'appareil.

Un premier inconvénient de cette réduction de la taille du faisceau laser dans le plan focal va être la limitation spatiale de la zone éclairée. L'aire illuminée étant réduite, la caractérisation optique ne pourra donc se faire que dans une zone limitée.

Également, une focalisation aussi forte impacte le vecteur de propagation de la lumière. Par conséquent le comportement de la polarisation de la lumière comprend alors une composante perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cela modifie la nature des interactions dipolaires, qui ne sont plus uniformes sur toute la surface illuminée.

La Figure 1.13 (a) schématise une pointe AFM balayant une surface plane, illuminée par un laser focalisé à la surface d'un échantillon à l'aide d'un objectif de microscope. Les motifs en dessous de la pointe représentent une simulation de la composante E_z du champ électrique de l'onde incidente [62]. La Figure 1.13 (b) montre une cartographie des forces optiques mesurées, faisant apparaître deux zones claires, dues non pas aux propriétés de surface, qui sont uniformes, mais à la présence de la composante verticale E_z , qui change l'amplitude des interactions dipôle-dipôle. Certains systèmes AFM permettent

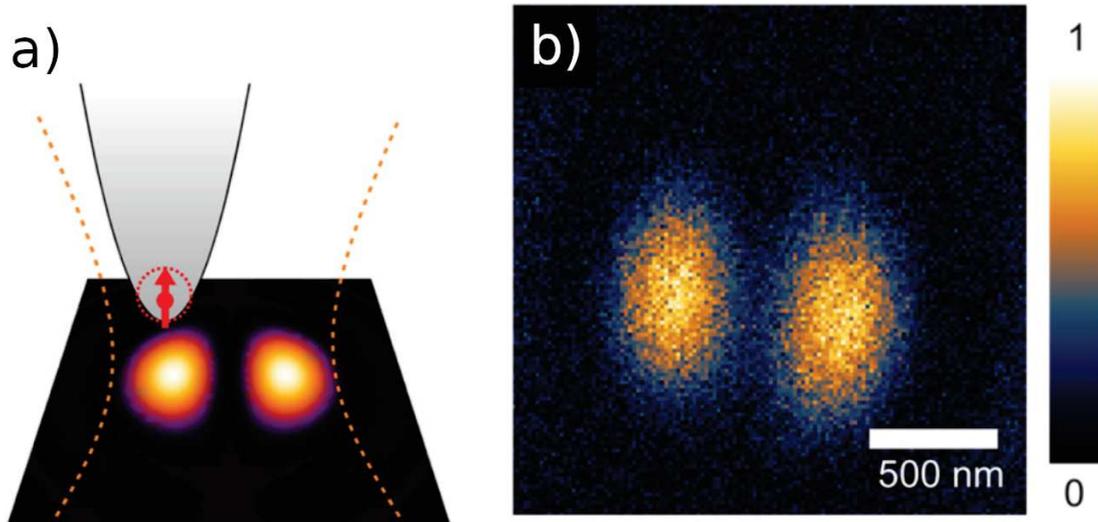


FIGURE 1.13 – (a) Schéma d'une pointe survolant une zone illuminée par un rayon lumineux fortement focalisé sur une surface plane uniforme. La surface est une simulation de la composante E_z du champ électrique normale au plan. (b) Cartographie du signal de force optique mesuré expérimentalement, sur un échantillon plat, homogène, sous illumination fortement focalisée [62].

de s'affranchir de ce problème en gardant la pointe AFM et le faisceau optique alignés, l'échantillon est alors mobile et permet de balayer la surface. Sur notre montage, le montage optique et l'échantillon sont immobiles et la pointe de l'AFM balaie la surface, et s'expose donc à sonder des états d'illuminations qui varient. Dans notre cas, cette non uniformité du champ électrique incident perturbe la mesure des forces optiques par un système AFM.

Enfin, dans notre objectif d'effectuer des mesures spectralement, il faut également considérer de potentielles aberrations chromatiques du montage optique qui engendreraient un décalage important de la focalisation lors d'un changement de longueur d'onde. Cela impacterait l'intensité lumineuse irradiant directement la pointe de l'AFM lors d'un spectre.

1.2.3.2 Impact de la topographie de la surface

Le fait d'effectuer la topographie et la mesure des forces optiques de manière simultanée entraîne l'éclairage permanent du système. La pointe de l'AFM est donc constamment illuminée lors de la topographie. Comme décrit lors de la description de la méthode de modulation d'amplitude en 1.1.2, la boucle de rétrocontrôle de l'AFM se base sur les décalages de résonance Δf pour garder une hauteur de balayage fixe. La relation 1.6 indique que Δf dépend directement du gradient des forces extérieures. Lors d'une illumination, la pointe va entrer en interaction avec le gradient des forces optiques (en l'occurrence la force de gradient uniquement, car la force de diffusion est non locale) quand elle balaye une zone absorbant la lumière. f_0 est donc impacté par ce gradient, qui s'ajoutera au gradient des forces de surface (Van der Waals, électrostatiques, etc). La mesure de topographie sera donc perturbée lors des changements de propriétés optiques de l'échantillon.

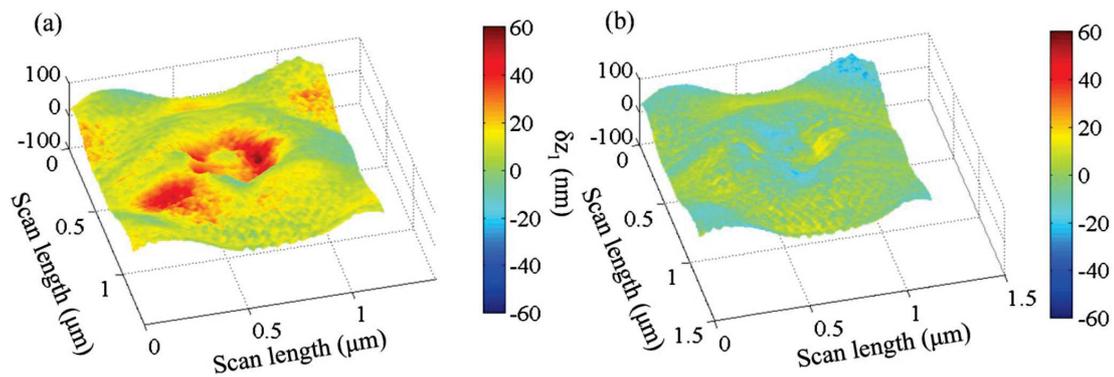


FIGURE 1.14 – (a) Différence $\delta z_1 = z_{ON} - z_{OFF}$ entre les signaux de topographie d'une surface illuminée et d'une surface non illuminée. (b) Différence $\delta z_2 = z_{OFF1} - z_{OFF2}$ entre deux signaux de topographie sans illumination, permettant de détecter les erreurs dues à la mesure [66].

La Figure 1.14 (a) fait apparaître la différence $\delta z_1 = z_{ON} - z_{OFF}$ entre un signal de topographie avec et sans illumination. Il est possible de voir d'importantes aberrations de topographie apportées par la lumière, allant dans ce cas précis jusqu'à plusieurs dizaines de nm. La Figure 1.14 (b) présente la différence $\delta z_2 = z_{OFF1} - z_{OFF2}$ entre deux topographies mesurées sans illumination, pour voir les erreurs intrinsèques à une telle mesure. Les différences obtenues dans la Figure 1.14 (a) semblent effectivement dues à la présence de la lumière [66, 67, 62].

1.2.3.3 Impact de la distance pointe-surface

Enfin, le dernier point à noter, est le faible contrôle sur la hauteur de balayage de la pointe lors de la mesure. En effet, le fait de combiner la topographie à la mesure de force optique de manière simultanée nécessite un mouvement constant de la pointe dû au mode oscillant. En effet, la topographie nécessite une amplitude d'oscillation imposée par le cristal piézoélectrique. Une tension appliquée sur l'élément piézoélectrique engendre une amplitude en moyenne est de l'ordre de 15 nm.

Également, la hauteur moyenne de balayage de la pointe va difficilement être modifiable car cette valeur doit rester dans le domaine accepté par les paramètres nécessaires à la topographie. Il est possible de modifier légèrement ce paramètre, qui permet de contrôler l'interaction avec la surface.

Le domaine spatial sondé par la pointe lors d'une mesure de force optique est donc conditionné par les paramètres nécessaires à la topographie. Il n'est donc possible de sonder les forces optiques que sur une plage de distance z limitée à cause de l'amplitude de consigne utilisée pour la topographie. De plus, la mesure des forces optiques sera moyennée sur le domaine spatial parcouru lors des oscillations. Or la description de ces forces prévoit plusieurs changements de comportement, entre attraction et répulsion, selon la distance pointe-surface z . Ces comportements spatiaux seront discutés en détail dans le chapitre 2.2.

Le montage expérimental doit donc prendre en compte les différentes limitations de la technique. Nous aborderons dans le chapitre suivant les modifications que nous avons pu apporter au montage. Ces développements incluent une méthode de mesure repensée qui permet de s'affranchir de la position de la pointe lors de l'acquisition de la topographie pendant la mesure des forces photo-induites.

Chapitre 2

Développements supplémentaires de la méthode

2.1 Les particularités de notre montage

Certaines limitations de la technique décrites ci-dessus ont pu s'éviter en développant un montage expérimental différent. Ce chapitre présentera dans un premier temps ces développements qui nous distinguent de la littérature, puis abordera une série de simulations qui nous ont permis de comparer nos mesures expérimentales à la théorie.

2.1.1 Défocalisation de l'illumination

Comme discuté précédemment, focaliser le faisceau laser de manière trop importante entraîne l'apparition d'une composante du champ électrique perpendiculaire à la surface, et réduit les dimensions de la zone exploitable à étudier.

Une alternative est d'utiliser une lentille de focalisation comportant une distance focale plus grande. Celle utilisée dans notre montage expérimental possède une distance focale de 3 cm, avec laquelle nous avons pu obtenir une focalisation d'un rayon minimum de 5 μm . Néanmoins, la finesse de la focalisation implique des inconvénients.

Des aberrations chromatiques dues au montage optique restent détectables lorsque la longueur d'onde varie. La focalisation est légèrement modifiée, de manière visible, à travers la caméra de l'AFM qui permet de voir la zone pointe-surface. Dans notre volonté de réaliser des mesures spectroscopiques, il est essentiel de nous affranchir de ce phénomène. Ceci a été réalisé en dé-focalisant volontairement le faisceau lumineux jusqu'à un rayon d'une vingtaine de μm .

La Figure 2.1 fait apparaître différents états de focalisation, observés à travers la caméra interne de l'AFM. Les dimensions de la focalisation sont estimées en comparant avec les dimensions du levier, qui sont connues.

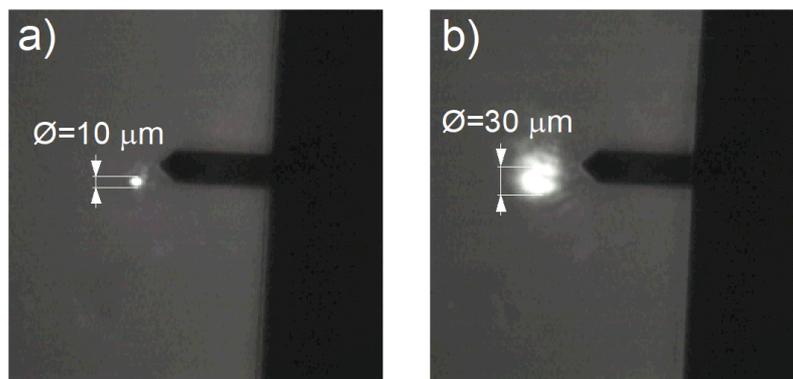


FIGURE 2.1 – Images optiques montrant le levier AFM et le spot laser fortement focalisé (a) et volontairement défocalisé (b).

Ainsi, nous considérons que la zone scannée par l'AFM est irradiée de manière uniforme, quelle que soit la longueur d'onde. Mais si la dé-focalisation du système optique permet de régler certains problèmes, elle apporte également une perte de puissance surfacique envoyée sur l'échantillon. L'expression de la force de gradient F_{grad} vue en 1.19 montre une dépendance directe avec le carré du champ électrique incident E_0 . La sensibilité de notre système vis à vis des forces optiques est donc diminuée par cette modification.

2.1.2 Environnement sous vide

L'AFM que nous utilisons est un microscope AFM Bruker modifié. Nous avons donc la possibilité de travailler dans une enceinte isolée, pouvant atteindre un vide primaire (10^{-5} Torr) à l'aide d'une pompe à palettes couplée à une pompe turbo-moléculaire.

Cette pression réduite limite les frottements du levier avec l'air environnant, augmentant de manière importante le facteur de qualité Q . Ceci se traduit par un amortissement plus faible du levier, et donc la persistance des oscillations mécaniques. Ce facteur de qualité peut être déterminé en observant le signal fréquentiel de l'amplitude d'un levier excité mécaniquement dans un intervalle proche de la résonance, et peut s'exprimer de la manière suivante [68] :

$$Q = \frac{f_0}{\Delta_{1/2}} \quad (2.1)$$

avec $\Delta_{1/2}$ la largeur à mi hauteur du pic d'excitation.

Si le facteur de qualité Q est bas, le levier est rapidement amorti lorsque l'excitation mécanique est stoppée, tandis que celle-ci perdurera plus longtemps si Q est important. Ce facteur de qualité est une propriété mécanique intrinsèque au système, qui dépend des propriétés du levier ainsi que de l'environnement. Modifier la pression de l'environnement change directement Q , qui est lié au taux d'amortissement ζ du milieu par la relation :

$$Q = \frac{1}{2\zeta} \quad (2.2)$$

Les Figures 2.2 (a) et (b) font apparaître le signal fréquentiel de l'amplitude et de la phase du levier, respectivement, lorsque la pression de l'enceinte est égale à la pression atmosphérique, comme montré par les courbes rouges, et lorsque le système est dans un vide primaire (courbes noires).

Le fait de travailler dans un environnement sous vide change de manière importante la dynamique du levier, et nous pouvons observer un affinement conséquent du pic d'amplitude sur la Figure 2.2 (a). En effet, la baisse de pression diminue les frottements de la pointe avec des particules d'air environnantes, et le taux d'amortissement ζ de l'oscillation se réduit, ce qui augmente la valeur de Q , d'après la relation 2.2. L'augmentation du facteur de qualité implique finalement une diminution de la largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}$ du pic d'excitation [69].

Il est important de remarquer que le pic d'amplitude étant beaucoup plus fin dans un environnement sous vide que à l'air, un décalage latéral de la fréquence de résonance f_0 modifiera de manière importante l'amplitude mesurée par le lock-in interne de l'appareil.

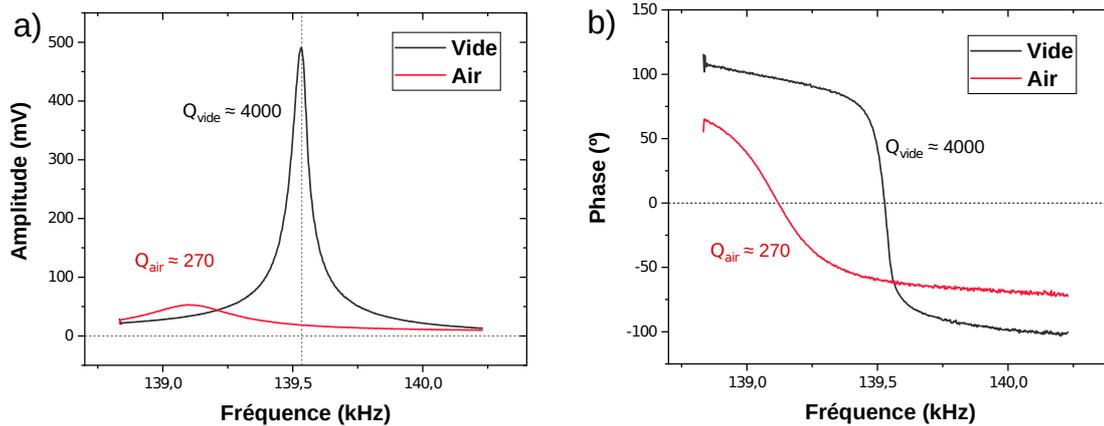


FIGURE 2.2 – Signal fréquentiel de l’amplitude (a) et de la phase (b) d’un levier excité mécaniquement dans un environnement à pression environnante, en rouge, et dans un vide primaire, en noir. La force de modulation est identique dans les deux configurations.

Il est également possible d’observer sur la Figure 2.2 (a) que l’amplitude maximale du pic est plus importante si le levier oscille dans un environnement sous vide, d’un facteur 7 dans notre cas. Nous précisons que les deux mesures sont réalisées avec des forces d’excitation identiques. Or, l’énergie fournie pour exciter le système peut se représenter par l’aire sous la courbe du pic d’amplitude. Si la baisse de pression entraîne une augmentation de Q , alors la largeur à mi-hauteur du pic diminue, suivant la relation 2.1, et donc son amplitude augmente sensiblement afin de conserver l’énergie d’excitation.

Travailler sous vide permet donc d’augmenter considérablement la sensibilité de l’AFM, une force excitatrice modulée à la fréquence de résonance f_0 entraîne un pic d’amplitude plus important qu’à l’air [70]. Également, les décalages fréquentiels de f_0 dus au gradient des forces extérieurs, comme vu précédemment dans l’expression 1.6, sont détectés plus facilement par le mode AM en condition de vide primaire.

Dans notre cas, la mise du système sous vide nous permet de compenser la perte de sensibilité induite par la défocalisation du laser.

2.1.3 Mode multi-passage, la mesure en deux temps

L’illumination du système pendant la mesure de la topographie entraîne des artefacts de mesure sur cette dernière. Non seulement cela influe sur les informations de topographie de la surface étudiée

mais la mesure des propriétés optiques par l'AFM est également altérée.

En effet, l'expression de la force de gradient F_{grad} , que nous avons vue en 1.19, montre une forte dépendance spatiale, que nous étudierons plus en détails par la suite à l'aide de simulations numériques. La distance pointe-surface est donc un paramètre essentiel qui joue sur la sensibilité de la sonde AFM vis à vis des forces optiques. Or, la distance de balayage de la pointe est déterminée par la topographie. Donc si la mesure de cette dernière est faussée par la présence de la lumière, la distance pointe-surface z n'est pas uniforme sur toute la surface balayée, ce qui va impacter la mesure de la force de gradient F_{grad} , qui présente une dépendance spatiale.

Également, la modulation laser proche d'une résonance mécanique du levier entraîne une amplitude d'oscillation photo-induite qui peut devenir non négligeable. Le fait de faire la topographie sur un mode de résonance et la modulation laser sur un autre mode a l'avantage que l'amplitude photo-induite n'est pas détectée par le lock-in en charge de la boucle de rétro-action de la topographie. Les mécanismes de maintien de la distance pointe-surface sont donc aveugles vis à vis de cette amplitude, ce qui peut entraîner des interactions non contrôlées de la pointe avec la surface, au risque d'endommager la pointe.

Il est donc préférable d'arrêter l'illumination lors de la prise de topographie, puis d'illuminer la surface dans un second temps pour sonder les forces optiques. Une mesure en deux temps paraît donc nécessaire, possible avec le mode "interleave" de l'appareil. Lors du balayage d'une surface en mode interleave, chaque ligne de mesure est répétée une seconde fois par la sonde AFM avec des paramètres modifiables. Ce système nous permet d'envoyer un signal analogique vers une sortie de l'électronique, qui prend une valeur différente lors du premier ou du second passage de la pointe. Ce signal analogique peut alors piloter un cache, qui, placé sur le parcours optique du laser, bloque l'illumination lors du premier passage, puis laisser passer la lumière lors du second passage.

Il devient alors possible d'effectuer une mesure de topographie sans illumination, donc sans aberration, puis de sonder les forces optiques du système grâce à ce mode interleave. Également, lors du second passage, le feedback est coupé et la pointe retrace le profil de topographie récupéré lors du premier passage. Ainsi, la distance pointe-surface est gardée constante sur toute la zone scannée, lors de la mesure des forces optiques.

De plus, il est possible de paramétrer le mode interleave afin de modifier la dynamique du levier lors du second passage, propre à la mesure des forces optiques. La technique initiale, en effectuant la topographie et la mesure des forces optiques de manière simultanée, est contrainte d'utiliser une amplitude d'oscillation nécessaire à la topographie. La Figure 2.3 (a) schématise la plage verticale balayée par la pointe lors d'une mesure de topographie en mode vibrant. La mesure des forces optiques pendant la topographie est donc moyennée sur l'amplitude d'oscillation et la hauteur moyenne est difficilement modifiable sans altérer la qualité de la topographie.

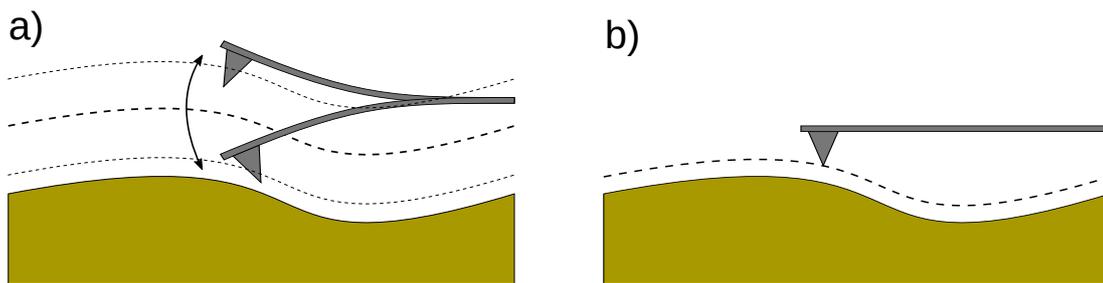


FIGURE 2.3 – Schéma d'un levier AFM balayant une surface en mode oscillant (a), retraçant le parcours moyen de la topographie, à une hauteur paramétrable et avec une amplitude d'oscillation annulable (b).

Le mode interleave donne ainsi la possibilité d'effectuer une topographie lors d'un premier passage, puis de répéter le trajet sous illumination, en coupant l'amplitude induite par l'excitation piézoélectrique et en ayant un contrôle sur la distance de balayage. Ainsi, la mesure expérimentale des forces optiques peut se faire à une distance pointe-surface z précise et contrôlée.

2.1.4 Laser à longueur d'onde accordable

L'étude spectrale des forces photo-induites impose l'utilisation d'une illumination à longueur d'onde variable. Nous utilisons donc un laser à longueur d'onde accordable composé d'une source puis d'un monochromateur. La source lumineuse est un laser Supercontinuum Fianium SC400. La lumière émise est envoyée dans un monochromateur, qui permet d'obtenir une largeur de bande spectrale minimale de $\Delta\lambda = 10$ nm.

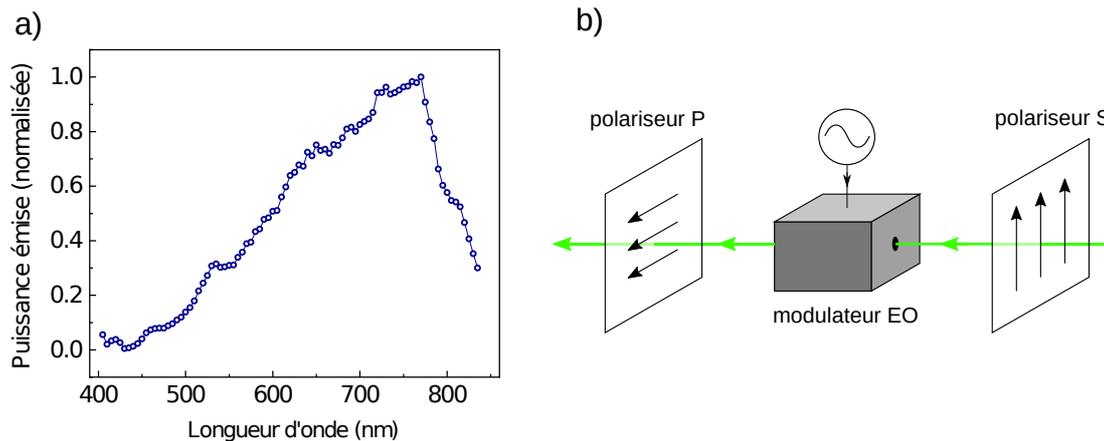


FIGURE 2.4 – (a) Spectre d’émission de la source optique en sortie de monochromateur. (b) Schéma du montage procédant à la modulation en puissance du laser. Le modulateur électro-optique modifie périodiquement la polarisation du faisceau lumineux, qui se fait bloquer ou non par le filtre analyseur P.

La Figure 2.4 (a) présente le spectre d’émission de notre source. La puissance lumineuse transmise dans l’enceinte de l’AFM est ajustée en permanence par une lame semi-réfléchissante progressive afin de maintenir une puissance d’illumination constante.

La modulation en intensité de la lumière est gérée par un modulateur électro-optique pouvant atteindre les MHz. Nous avons donc la possibilité d’exciter optiquement le levier sur son premier mode de résonance (de l’ordre de la centaine de kHz) ou le second mode (autour du MHz).

2.1.5 Montage : modulation basse et haute fréquence

La Figure 2.5 présente un schéma des éléments principaux du montage expérimental que nous avons conçu dans le cadre de cette étude.

Le rôle du modulateur électro optique est de modifier périodiquement la polarisation S de l’onde incidente en polarisation P. Le modulateur est alors précédé d’un filtre polariseur qui dans notre cas, laisse passer une lumière polarisée S. Un analyseur en sortie de modulation permet de bloquer périodiquement la lumière polarisée S non modifiée par le modulateur, et ainsi moduler en intensité l’onde transmise, à des fréquences atteignant le MHz. Ces éléments apparaissent dans les schémas de la Figure 2.4 (b).

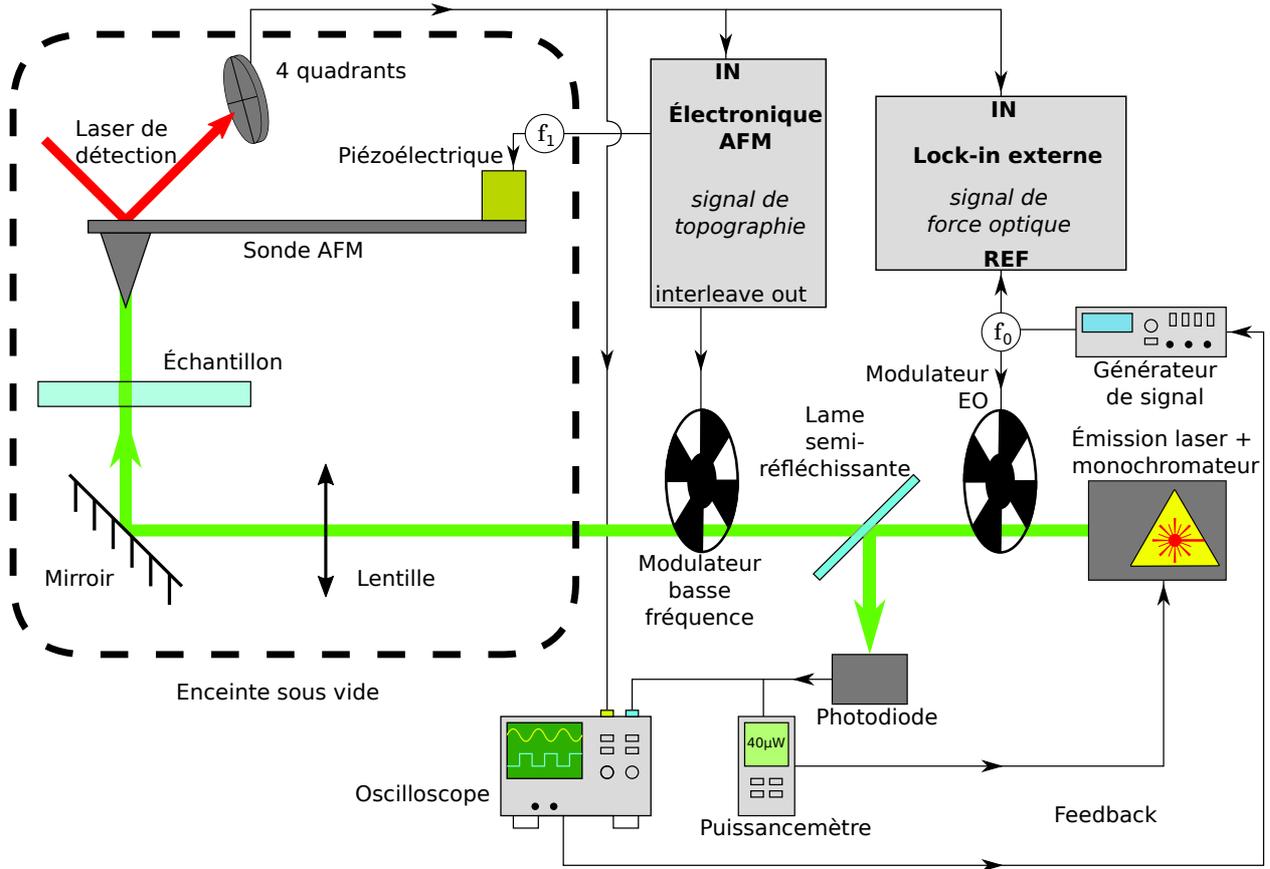


FIGURE 2.5 – Schéma simplifié du montage expérimental

Le modulateur est contrôlé par un générateur, à la fréquence de modulation f_{mod} . Une lame semi-réfléchissante permet de rediriger un faible pourcentage ($\simeq 5\%$) du faisceau afin de mesurer la puissance lumineuse envoyée dans le microscope, mais également de visualiser l'évolution temporelle de l'intensité lumineuse après modulation, à l'aide d'un oscilloscope. Lorsque la longueur d'onde est modifiée, l'état de modulation peut être modifié, et il est nécessaire d'ajuster ce dernier, en modifiant l'amplitude ou l'offset du signal envoyé au modulateur (boucle de feedback de l'oscilloscope vers le générateur).

Cependant, le passage du faisceau lumineux à travers les différentes parties du montage optique engendre des modifications en fonction de la longueur d'onde, et nous savons également que la puissance laser émise par notre source varie en fonction de λ . La Figure 2.4 (a) montre le spectre d'émission de notre source. Afin de compenser les variations de puissance à l'entrée de l'AFM, il est important d'ajuster l'intensité transmise via une lame semi-réfléchissante progressive. La puissance moyenne en-

voyée dans le système est mesurée à l'aide d'un puissance-mètre, comme le montre le Figure 2.5, et sa valeur est gardée constante pour toutes les longueurs d'ondes considérées.

Également, un interfaçage des signaux nous permet de récupérer (ou d'introduire) de nombreux signaux analogiques de l'instrument. Il nous est alors possible de récupérer le signal temporel de la déflexion verticale du levier et de le visualiser en temps réel sur l'oscilloscope. L'oscilloscope nous permet également de traiter ce signal temporel, via une analyse de Fourier en mode rapide (FFT). Cette visualisation des mouvements du levier a été une étape importante pour la compréhension de nombreux phénomènes liés à la dynamique du levier.

2.2 Simulations numériques des forces photo-induites

Afin de prévoir les paramètres à utiliser dans nos mesures de forces optiques, nous avons effectué des simulations numériques basées sur les formules analytiques présentes dans la littérature, vues précédemment en 1.2.1. Un objectif important de ces simulations est de confronter le modèle théorique proposé par la littérature à nos résultats expérimentaux.

2.2.1 Méthode et résultats

Nous voulons dans un premier temps visualiser l'évolution spatiale de ces forces optiques dans deux configurations différentes, lorsque la pointe est au dessus d'un échantillon et lors qu'elle est au dessus du substrat. Nous considérons un échantillon d'or déposé sur un substrat de verre. La pointe, dans ces simulations n'est pas métallisée, et présente les propriétés du silicium. Nous rappelons les forces optiques en présence lors d'une illumination [59] :

$$F_{opt} = -\frac{3\alpha'_s\alpha'_p}{2\pi z^4}E_0^2 + \frac{2\pi\alpha''_p}{\lambda}E_0^2 - \frac{3\alpha''_s\alpha''_p}{2\pi z^4}E_0^2 \quad (2.3)$$

$$F_{opt} = F_g + F_{diff} + F_{abs} \quad (2.4)$$

Afin de déterminer les valeurs de la polarisabilité α , nous nous référons à des tables donnant l'évolution de l'indice de réfraction \tilde{n} en fonction de la longueur d'onde pour une multitude de matériaux. Nous récupérons ces données pour nos trois matériaux, l'or, le silicium et le substrat en verre (BK7). La Figure 2.6 trace les composantes réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de l'or et du silicium.

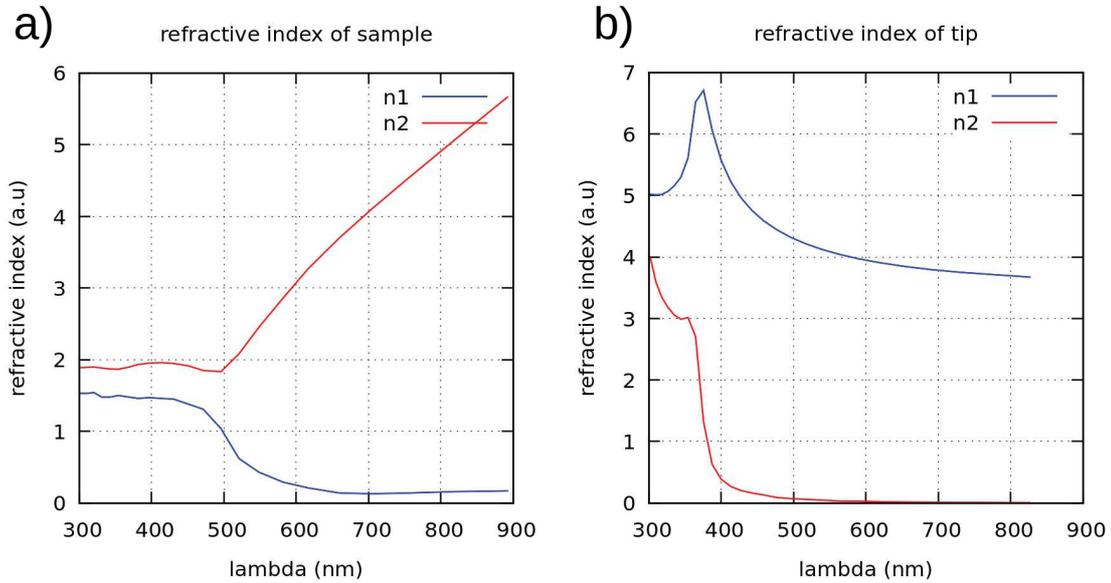


FIGURE 2.6 – Évolution spectrale de la partie réelle (en bleu) et imaginaire (en rouge) de l'indice de réfraction de l'or (a) et du silicium (b).

À partir de ces valeurs, il est possible de déterminer la permittivité relative $\epsilon_r = \epsilon_{r1} + i\epsilon_{r2}$ des différents matériaux.

$$\epsilon_{r1} = n^2 - k^2 \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{r2} = 2nk \quad (2.6)$$

Enfin, la relation de Clausius-Mossotti nous permet de définir les parties réelles et imaginaires de la polarisabilité.

$$\alpha' = \frac{3\epsilon_0 (\epsilon_{r1}^2 + \epsilon_{r1} + \epsilon_{r2} - 2)}{N [(\epsilon_{r1} + 2)^2 + \epsilon_{r2}^2]} \quad (2.7)$$

$$\alpha'' = \frac{3\epsilon_0 \epsilon_{r2}}{N [(\epsilon_{r1} + 2)^2 + \epsilon_{r2}^2]} \quad (2.8)$$

La densité atomique N est ici déterminée par la densité volumique ρ et la masse molaire M de chaque matériau :

$$N = \frac{\rho N_A}{M} \quad (2.9)$$

avec N_A le nombre d'Avogadro.

Les valeurs de la polarisabilité α dépendent de la longueur d'onde λ , que nous fixons à $\lambda = 530$ nm pour les calculs suivants.

Il nous est donc possible de tracer l'allure de l'évolution spatiale des forces optiques dans deux configurations différentes, comme le montrent les Figures 2.7 (a) et (b) représentant respectivement une pointe en silicium en face d'un échantillon en or (courbe bleue) et une pointe en silicium en face du substrat de verre (courbe rouge). Comparer ces deux configurations permet d'évaluer le contraste attendu lors d'une cartographie des forces optiques. Il est alors possible de voir le rôle joué par les différentes composantes de F_{opt} .

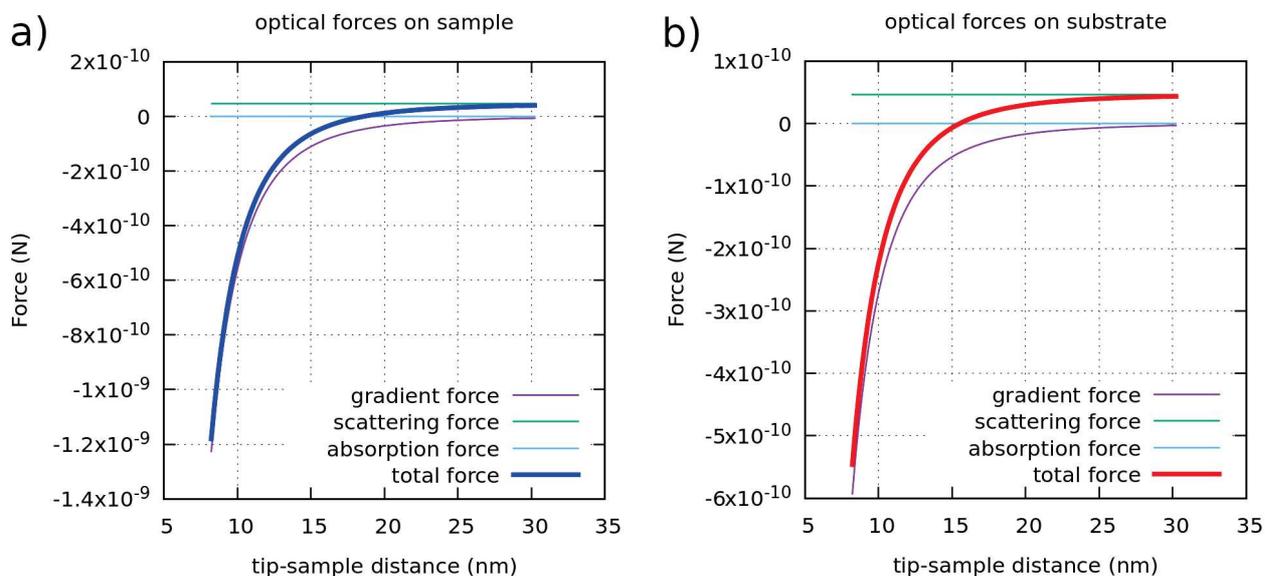


FIGURE 2.7 – Évolution spatiale de la force optique totale, et de ses composantes lorsque la pointe en Si balaye l'or (a) ou le verre (b). $\lambda = 530$ nm.

La force d'absorption F_{abs} est négligeable par rapport aux deux autres, raison pour laquelle elle n'est généralement pas considérée. La force de diffusion F_{diff} apparaît répulsive et constante selon z en raison de sa nature non-locale. Enfin la force de gradient F_{grad} devient de plus en plus importante à

mesure que z diminue, et présente un comportement attractif. La somme de ces trois composantes est représentée par la courbe épaissie, bleue pour le verre et rouge pour l'or.

Il est possible de remarquer un changement de régime de F_{opt} qui, à grandes distances, est dominée par F_{diff} et a donc un comportement répulsif. Dans situation de proche contact, F_{grad} domine et F_{opt} adopte alors un comportement attractif. Ce changement de régime implique une distance z pour laquelle $F_{grad} = -F_{diff}$ et où la force optique totale s'annule.

Il est également possible de calculer la modification de la fréquence de résonance f_0 due au gradient des forces optiques, via l'équation 1.6. La Figure 2.8 (a) fait apparaître l'évolution de f_0 en fonction de la distance pointe-surface dans les deux configurations décrites précédemment.

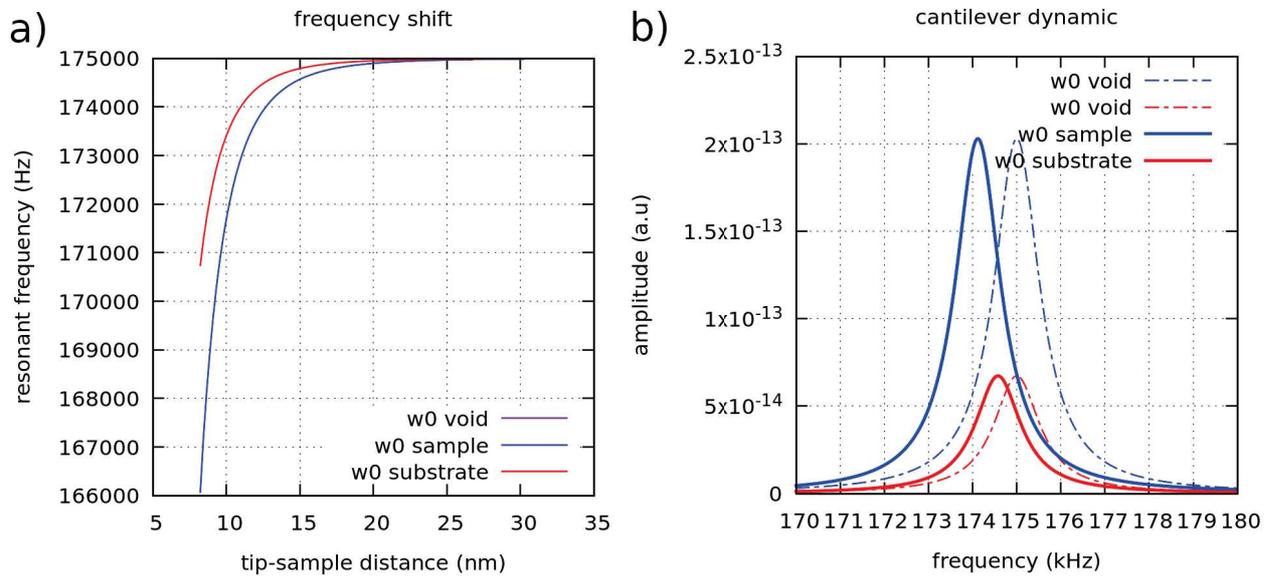


FIGURE 2.8 – (a) Évolution spatiale du décalage de f_0 dû au gradient des forces optiques lorsque la pointe balaie de l'or (bleu) ou du verre (rouge). (b) Visualisation du signal fréquentiel du pic d'excitation optique, décalé latéralement à cause du gradient de F_{opt} . $\lambda = 530$ nm.

Nous pouvons alors schématiser le signal fréquentiel de l'amplitude induite par l'excitation optique modulée. L'amplitude $A(f)$ de ce signal peut être décrite par une fonction lorentzienne proportionnelle à F_{opt} et centrée sur la fréquence de résonance du système à la distance z . La largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}$ est déterminée à l'aide de la relation 2.1.

$$A(f) = F_{opt} \frac{\Delta_{1/2}}{2\pi \left[\frac{\Delta_{1/2}^2}{4} + (f - f_0(z)) \right]} \quad (2.10)$$

La Figure 2.8 (b) schématise les signaux fréquentiels pour une distance $z = 13$ nm. À cette distance, F_{opt} est quasiment nulle si la pointe se trouve au dessus du verre, comme vu sur la Figure 2.7 (a), ce qui explique la faible amplitude de la courbe rouge dans la Figure 2.8 (b). La position latérale des fonctions lorentziennes est également décalée selon les diminutions de f_0 calculées dans la Figure 2.8 (a).

En regardant l'amplitude des fonctions lorentziennes à une fréquence donnée (ce qui joue le rôle de la fréquence de modulation f_{mod}), il est possible d'évaluer l'allure de l'évolution spatiale de l'amplitude photo-induite. Ceci est présenté dans la Figure 2.9 (a) lorsque la pointe survole le substrat de verre (courbe rouge) ou l'échantillon d'or (courbe bleue).

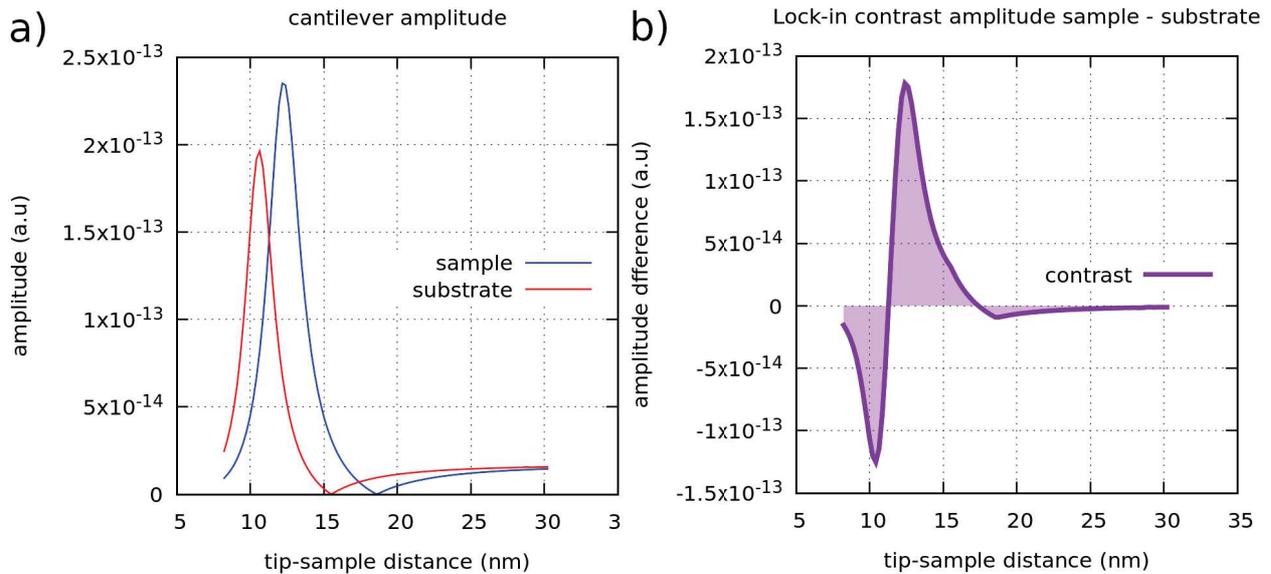


FIGURE 2.9 – (a) Évolution spatiale de l'amplitude photo-induite attendue lorsque la pointe survole de l'or (bleu) ou du verre (rouge). (b) Différence entre l'amplitude photo-induite attendue sur l'or et celle attendue sur le verre, donnant l'évolution spatiale du contraste. $\lambda = 530$ nm, $f_{mod} < f_0$.

En faisant la différence entre les deux signaux de la Figure 2.9 (a), nous pouvons évaluer le contraste attendu lors d'une cartographie de force optique à différentes distances pointe-surface z , et pour une longueur d'onde λ fixée. La Figure 2.9 (b) fait apparaître les différents changements de

contraste attendus par le modèle théorique sur lequel nous nous appuyons. Nous pouvons noter en particulier l'échelle de z sur laquelle sont répartis ces changements de contraste, qui est comparable à l'amplitude d'oscillation effectuée par la pointe lors d'une mesure de topographie en mode vibrant.

2.2.2 Conclusion

Si les simulations effectués n'ont pas pour objectif de répliquer de manière exacte les valeurs de forces ou d'amplitudes obtenues expérimentalement, elles permettent néanmoins une évaluation qualitative du comportement du modèle théorique proposé par la littérature.

En particulier, l'évolution spatiale du contraste présentée dans la Figure 2.9 (b) montre trois contrastes différents répartis sur une plage de moins de 10 nm. Cette observation met en évidence l'importance du contrôle et de la précision à avoir sur la distance pointe-surface z . Cela renforce d'autant plus la méthode de mesure en deux temps, présentée en 2.1.3, que nous avons adoptée.

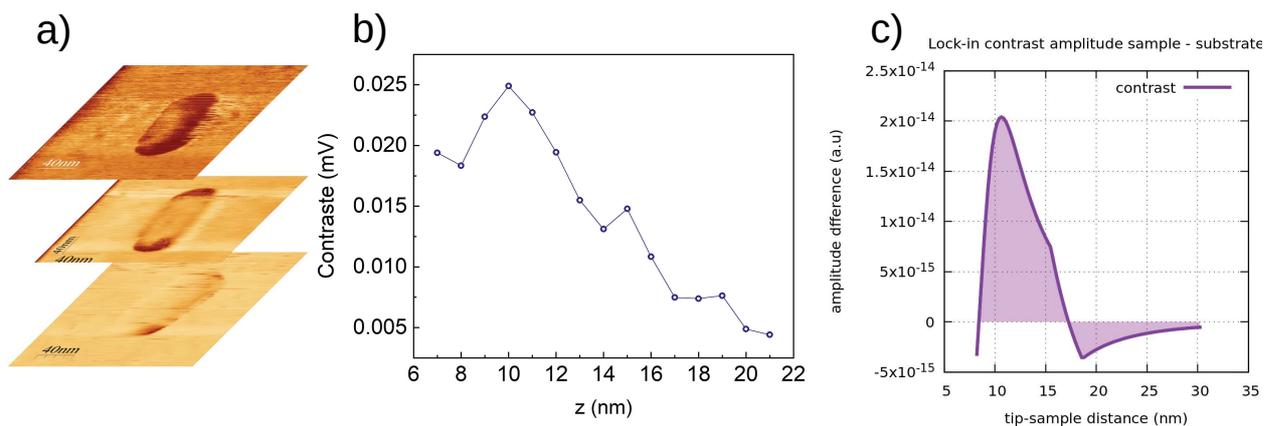


FIGURE 2.10 – (a) Exemples de cartographies PiFM d'une nanoparticule d'or allongée (nanobâtonnet) à différentes distances pointe-surface z . Le contraste observé évolue selon la hauteur de mesure. Évolution spatiale du contraste dans les mesures expérimentales (b) et dans le cas de simulation numériques basée sur le modèle théorique (c), utilisant des paramètres similaires. $\lambda = 530$ nm, $f_{mod} > f_0$.

Cette méthode permet de cartographier les forces optiques provenant d'une surface, pour différentes hauteurs de balayage précises. Ce système permet donc de vérifier expérimentalement les changements de contraste prévus par la théorie qui est basée sur des interactions dipolaires. En changeant les paramètres d'entrée du programme, il est possible d'effectuer les simulations en mode supra-résonnant

(ce mode sera détaillé dans la partie 3.1.2), c'est à dire avec un fréquence de modulation $f_{mod} > f_0$. Cet ajustement de f_{mod} entraîne une modification de l'évolution spatiale du contraste attendu, comme le présente la Figure 2.10 (c). Le changement de régime des forces optiques, passant de répulsif à attractif, induit un changement de contraste, attendu lorsque la distance pointe surface est aux alentours de $z = 17$ nm.

La Figure 2.10 (a) montre des cartographies de signal PiFM obtenus sur un échantillon composé de nanoparticules individuelles d'or déposées sur un substrat de verre, pour différentes distances pointe-surface. Le contraste peut être relevé pour chaque hauteur z , ce qui permet de tracer son évolution spatiale [Figure 2.10 (b)]. Nous aborderons cette étude plus en détails dans la partie 5.3. Il est possible de retrouver une distance z pour laquelle le contraste est maximal, en accord avec le modèle théorique. Cependant, les mesures expérimentales ne permettent pas d'observer un renversement de contraste dans l'intervalle de distance considéré.

L'allure des mesures expérimentales diverge du comportement attendu par le modèle théorique. En particulier, la compensation des composantes F_{grad} attractive et F_{diff} répulsive en un certain point de l'espace, annulant les forces optiques totales, n'est pas observé. La domination de la pression de radiation lors de l'illumination de l'extrémité de la pointe, est ainsi remis en cause dans notre cas de figure. Il a été nécessaire de caractériser ce phénomène plus en détail, ce qui nous a amené à considérer d'autres interactions laser-levier, comme le décrit le chapitre suivant.

Chapitre 3

Interactions laser-levier

Après avoir remarqué une différence entre les mesures expérimentales et les résultats issus du modèle théorique, il nous a paru essentiel d'étudier plus en détail les composantes des forces optiques induites par le laser. Une première approche a été de nous centrer sur les forces non locales induites par le laser, régies par les interactions laser-levier. Il s'agit ici d'analyser l'effet du laser sur le comportement du levier, lors de l'illumination. Dans un souci d'isoler cette interaction, il est nécessaire de supprimer les interactions pointe-surface en enlevant l'échantillon. Le montage est donc constitué uniquement du microlevier illuminé par le laser extérieur. Nous aborderons dans ce chapitre les interactions photo-thermiques puis nous discuterons de l'importance de la nature du levier ainsi que des matériaux pouvant le recouvrir. Nous concluons en présentant une technique de mesure originale permettant de caractériser l'impact de la position de la focalisation sur différentes propriétés du levier.

3.1 Effets photo-thermiques

Dans une configuration où un levier d'AFM est illuminé, sans surface en dessous, il n'y a pas de force locale au niveau de la pointe qui intervient. Les seules interactions détectables proviennent alors uniquement des interactions non-locales. Dans une première approche, nous nous intéressons aux différentes mesurables qui sont impactées (déflexion statique, amplitude d'oscillation, phase, fréquence de résonance) par l'illumination. Pour ce faire, le laser est modulé à une fréquence très faible (10 Hz),

la longueur d'onde est gardée constante ($\lambda = 530 \text{ nm}$) et le signal temporel de la déflexion verticale est enregistré. Le signal affiché dans la Figure 3.1 par la courbe bleue, avec l'état non illuminé comportant un arrière-plan sombre, et la partie illuminée, un arrière-plan clair.

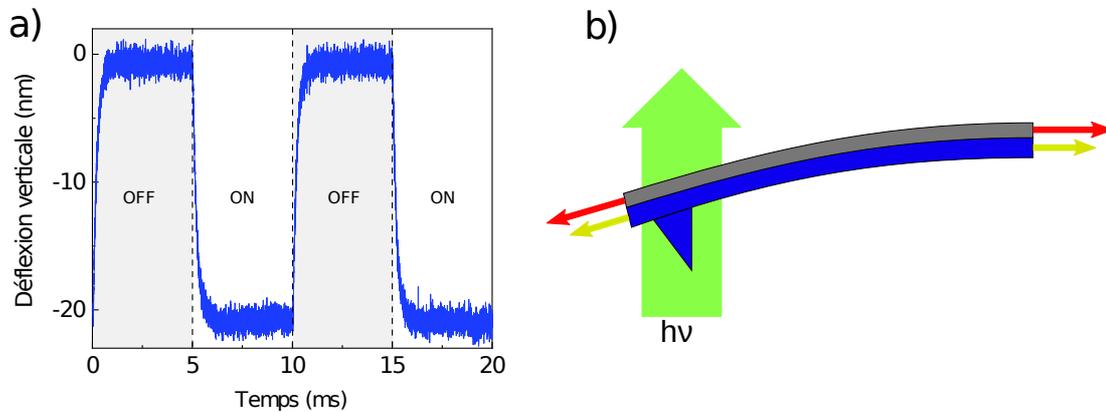


FIGURE 3.1 – (a) Évolution temporelle de la déflexion verticale du levier en fonction de l'illumination du laser. (b) Schéma d'un levier présentant une déformation mécanique due à l'effet photo-thermique, notamment l'effet bimorphe induit par la métallisation de la face arrière.

Les valeurs de la déflexion verticale $\Delta_{\text{verticale}}$ sont définies selon la relation :

$$\Delta_{\text{verticale}} = \frac{(V_A + V_B) - (V_C + V_D)}{V_A + V_B + V_C + V_D}$$

avec V_A et V_B les signaux des photodiodes supérieures des quatre quadrants, V_C et V_D les signaux des photodiodes inférieures, comme schématisé dans la Figure 1.2. Les valeurs maximales de la déflexion verticale correspondent donc à un levier courbé vers le haut tandis que les valeurs minimales correspondent à un levier courbé vers le bas. Il est également possible de vérifier le sens de la déflexion lors d'une rampe verticale au contact d'une surface dure [Figure 3.6(a)].

Ainsi, la courbe bleue de la Figure 3.1 indique que le levier se plie vers le bas (vers la source du laser) lorsqu'il est illuminé. Or le modèle théorique sur lequel nous nous appuyons décrit des forces optiques non locales régies par une pression de radiation. Nous nous attendions à ce que le levier soit donc repoussé vers le haut par le laser. Il nous a donc fallu réévaluer l'effet du laser sur le levier.

En observant l'axe temporel du signal de déflexion, il est possible de remarquer la dynamique lente de la courbe lors d'un changement de l'état d'illumination. Le contrôle de l'intensité lumineuse étant géré par le modulateur électro-optique (modulation dans le MHz), la lente dynamique du signal

n'est pas due à un défaut d'illumination qui ne serait pas assez rapide, mais à la stabilisation du levier, laissant penser à des phénomènes de thermalisation.

L'effet photo-thermique, à savoir un échauffement du levier suite à une absorption d'une partie de la lumière du laser, peut être à l'origine d'un tel comportement [71]. Le fait d'éclairer un objet d'une direction particulière (d'en dessous, dans notre cas) entraîne une absorption de lumière plus importante dans la face éclairée que dans la face non éclairée, la profondeur de pénétration des photons étant similaire à l'épaisseur du levier pour la longueur d'onde considérée [72], la face éclairée absorbe plus de d'énergie que la face supérieure, donc chauffe de manière plus importante. La différence de température entraîne une dilatation thermique différente entre la face éclairée et celle non-éclairée, menant à une déformation mécanique du levier [73].

Cette déformation mécanique est accentuée si l'objet est composé de couches ayant des coefficients de dilatation différents, phénomène désigné comme l'effet bimorphe [48, 74]. Dans le cas où, le levier en silicium est recouvert sur sa face supérieure d'un film de 45 nm d'aluminium (ce qui améliore la réflexion du laser de détection vers les quatre quadrants photo-détecteurs). Le coefficient de dilatation de l'aluminium ($23.10^{-6} /K$ [75]) étant supérieur à celui du silicium ($2,6.10^{-6} /K$ [76]), la face supérieure du levier se dilate plus que la face inférieure, comme schématisé dans la Figure 3.1 (b). Le levier se courbe donc vers le bas.

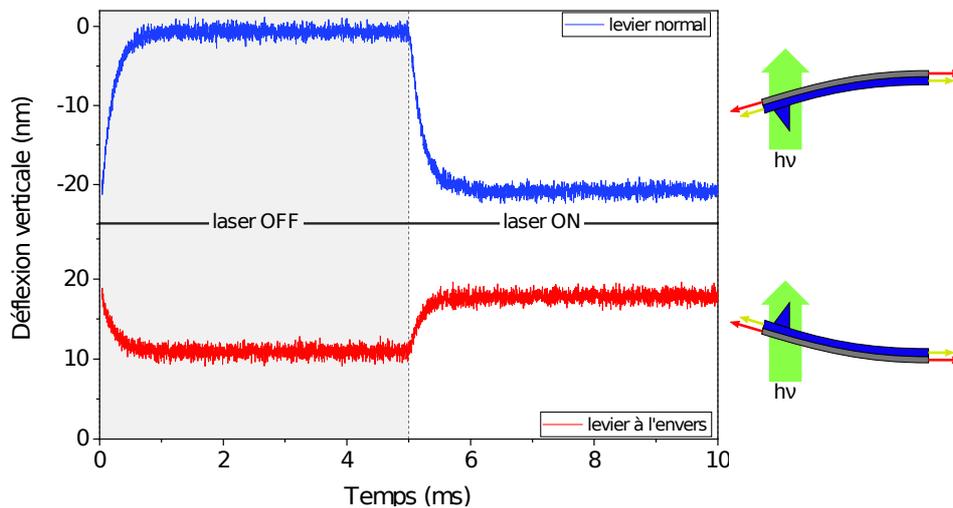


FIGURE 3.2 – Évolution temporelle de la déflexion verticale induite optiquement d'un levier AFM monté normalement et d'un levier monté à l'envers.

Afin de confirmer cette interprétation, il est possible d'étudier la direction de la déformation vis à vis de la direction de propagation de la lumière. Pour ce faire, le levier de l'AFM est monté à l'envers, pointe vers le haut, et le laser éclaire maintenant la face métallisée, comme montré dans la Figure 3.2. Nous pouvons observer que la déflexion verticale induite par la lumière sur le levier monté normalement, avec la courbe bleue, puis le même levier monté à l'envers, avec la courbe rouge. Dans chacune de ces deux configurations, le levier subit une déformation mécanique similaire, en se pliant du côté de la pointe. La direction de propagation du faisceau laser n'influence donc pas la direction de déformation du levier. Cette observation nous permet de conclure que la pression de radiation joue un rôle mineur dans notre cas, et que les forces non-locales sont dominées par les effets photo-thermiques. Ceci s'explique principalement par le fait que nous utilisons des leviers recouverts d'une couche métallique, ce qui améliore l'effet photo-thermique via des effets bi-morphe.

Également, nous pouvons remarquer que la déflexion statique induite optiquement est moins importante lorsque le levier est retourné. En effet le levier retourné est illuminé sur une couche d'aluminium. Dans ce cas, une partie plus importante du faisceau lumineux est réfléchi, et ne participe donc pas à l'échauffement du levier.

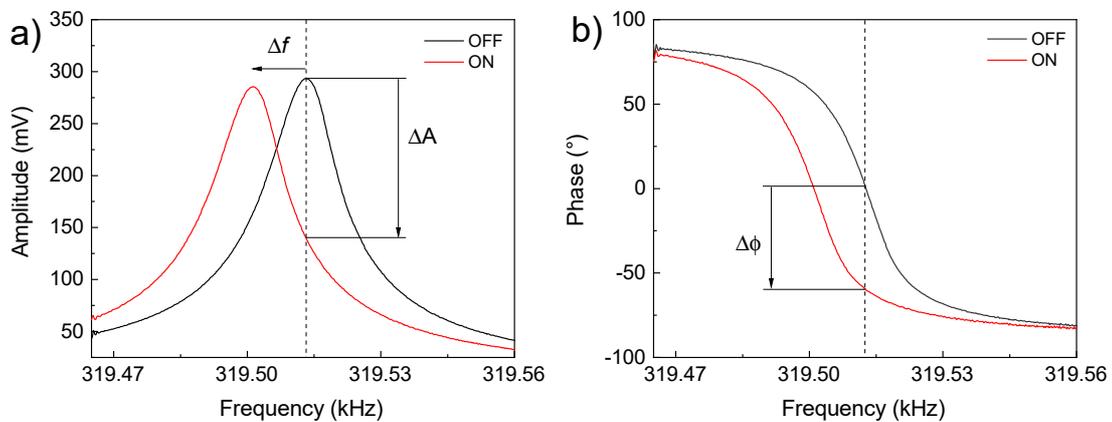


FIGURE 3.3 – Mesures des signaux fréquentiels de l'amplitude (a) et de la phase (b) d'oscillation du levier. Un décalage fréquentiel des signaux est observé lors d'une illumination (courbes rouges), entraînant une chute d'amplitude ΔA et une chute de phase $\Delta \phi$ sur le domaine fréquentiel observé (ligne verticale en pointillés).

De plus, l'échauffement du levier dû à l'effet photo-thermique impacte la constante de raideur k du levier. La fréquence de résonance se décale alors vers des fréquences plus faibles dû à la modification de k . Les Figures 3.3 (a) et 3.3 (b) montrent l'évolution de l'amplitude et de la phase en fonction de

la fréquence de l'excitation mécanique (via le cristal piézoélectrique) avec et sans le laser incident (courbes rouges et noires, respectivement). Pour ces mesures, le levier a été placé au delà de 1 mm d'une surface d'ITO, et aucune différence de potentiel extérieure n'a été appliquée. Les interactions pointe-surface peuvent donc être considérées comme négligeables. La puissance laser envoyée dans le système est de 3 mW, non modulée en intensité, afin d'induire des changements visibles sur les signaux fréquentiels. Comme vu dans les Figures 3.3 (a) et 3.3 (b), le laser engendre une baisse de la fréquence de résonance, d'environ 15 Hz dans ce cas de figure.

Dans une première approximation, la dynamique de l'oscillation du levier peut être décrite comme un résonateur harmonique amorti. En considérant la fréquence de résonance donnée par $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$, cette dernière va être impactée par le laser extérieur, qui modifie la constante de raideur k via des effets photo-thermiques. L'échauffement du levier, après absorption de l'énergie radiative du laser, va modifier E_{Young} , le module de Young du levier, qui décroît avec la température [77]. La constante de raideur k étant directement liée au module d'élasticité, celle-ci se trouve également diminuée.

$$k = \frac{A \cdot E_{Young}}{L}$$

où A est l'aire de la section du levier et L la longueur du levier.

La nouvelle fréquence de résonance sous illumination s'écrit alors $\omega_0 = \sqrt{\frac{k+\Delta k}{m}}$, où Δk est une valeur négative qui quantifie la diminution de la constante de raideur suite à un échauffement du système. Les deux mesurables dans ce cas sont des modifications de l'amplitude (ΔA) et de la phase ($\Delta \phi$) aux fréquences d'excitation, comme illustré dans les Figures 3.3 (a) et (b). Il est important de noter que pour cette étude, la focalisation du laser a été réglée à environ 8 μm , ce qui est plus petit que la largeur des leviers utilisés (environ 35 μm), et beaucoup plus petit que leur longueur ($>100 \mu\text{m}$). Nous nous attendons à ce que la focalisation du laser sur le bout de levier engendre une propagation de chaleur le long du levier.

Une étude de Pottier et al. caractérise le décalage de résonance du levier $\Delta\omega_0$ en fonction d'un changement de température appliqué ΔT [78] :

$$\Delta T = g_n^{-1} \Delta\omega_0 \quad (3.1)$$

avec la fonction g_n^{-1} qui rend compte de la dépendance entre ω_0 et la température.

Les résultats expérimentaux permettent d'approximer cette expression par une fonction linéaire, pour les puissances d'illumination que nous utilisons [79]. Le décalage $\Delta\omega_0$ observé de -12 Hz dans la Figure 3.3 serait dû à une hausse de température de $6,26$ K.

Enfin, nous observerons également que la réponse spectrale du levier dépend en majorité de son absorption optique, menant encore une fois à dire que les effets photo-thermiques, qui dépendent de l'absorption, sont plus importants que la pression de radiation. Cette dernière dépend majoritairement de la réflectivité et de la géométrie de la surface illuminée. Ce sujet sera abordé en détail dans la partie 3.1.2.

3.1.1 Dynamique du levier en fonction de la fréquence de modulation

La Figure 3.1 permet d'observer que l'illumination du levier entraîne une déflexion verticale conséquente (plusieurs dizaines de nm). Des variations aussi importantes pourraient perturber le contrôle de la distance pointe-surface lors de mesures de forces optiques. Il devient donc important de s'intéresser à la déflexion photo-induite dans des conditions utilisées pour des mesures PiFM.

Pour approfondir cette étude, nous avons conservé le même montage que précédemment, à savoir une pointe illuminée avec un laser, sans échantillon en face. Nous relevons encore une fois le signal temporel de la déflexion verticale en changeant maintenant la fréquence on/off de l'intensité lumineuse. La Figure 3.4 (a) présente les mesures effectuées, faisant apparaître en bleu les fréquences faibles (quelque Hz) et en rouge les hautes fréquences (jusqu'à 160 kHz), proche de la résonance mécanique du levier ($f_0 = 160$ kHz).

Nous pouvons observer une modification de l'allure de la réponse du levier lorsque la fréquence on/off augmente, passant d'un régime carré à triangulaire pour finir en sinusoïde. La lente dynamique du levier, observée à basse fréquence, est due à un temps de thermalisation proche de la milliseconde. Lorsque la fréquence on/off est rapide, le levier ne parvient plus à atteindre un équilibre thermique, c'est à dire que le levier ne se refroidit plus pendant la phase off. Ceci a deux conséquences, la première est une augmentation de la température T du levier pendant les phases off (le levier ne parvient pas à se refroidir complètement), mais également une diminution de la température pendant les phases on (le levier ne parvient pas à s'échauffer complètement). Pour des fréquences on/off élevées, la température

du levier peut être considérée comme constante au cours du temps. La seconde conséquence est une diminution de l'amplitude d'oscillation.

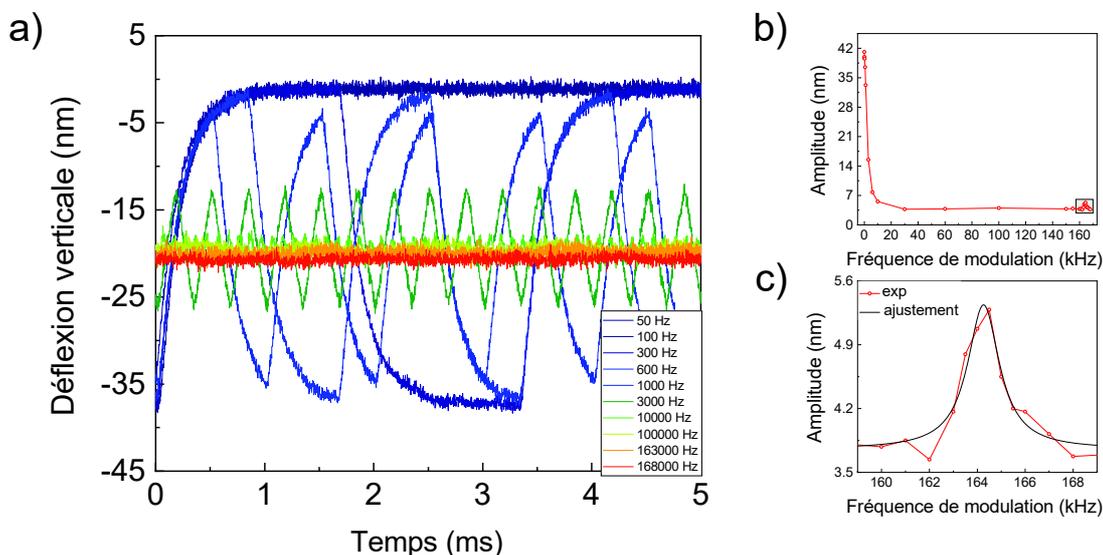


FIGURE 3.4 – (a) Signal temporel de la déflexion verticale du levier, en fonction de la fréquence de modulation de l'intensité lumineuse. (b) Évolution de l'amplitude photo-induite en fonction de la fréquence de modulation f_{mod} . (c) Agrandissement détaillé autour de f_0 montrant un pic d'amplitude. Les données expérimentales apparaissent en rouge. Elles sont ajustées par une fonction lorentzienne, en noir.

La Figure 3.4 (b) montre l'évolution de l'amplitude photo-induite en fonction de la fréquence on/off. Nous pouvons voir dans un premier temps une rapide décroissance de celle-ci lorsque la modulation va au delà de 500 Hz. En effet, si la modulation du laser est plus rapide que le temps de thermalisation du levier, ce dernier ne peut pas atteindre ses positions d'équilibre, et donc son amplitude de déflexion diminue. Néanmoins, l'amplitude d'oscillation augmente lorsque f_{mod} se rapproche de f_0 . La Figure 3.4 (c) présente un agrandissement des données expérimentales, comportant un ajustement avec une fonction lorentzienne. Bien que le temps de relaxation thermique du levier soit supérieur à la période de modulation de la lumière, et ce de plusieurs ordre de grandeurs, les propriétés de résonateur harmonique du levier induisent un pic d'amplitude d'origine photo-thermique. Cependant, l'amplitude de ce pic reste largement inférieure à la déflexion observée à basses fréquences.

3.1.2 Revêtement du levier

Nous avons discuté précédemment des interactions non locales dominées par les effets photo-thermiques. Également, nous avons vu que ces effets photo-thermiques jouent un rôle considérable dans la dynamique du levier. L'amplitude photo-induite qui nous intéresse pour les mesures PiFM est attendue de varier à la fois en fonction des forces locales (qui dépendent des propriétés optiques de la surface) et des forces non locales [chapitre 2.2]. Il est cependant important de souligner que lorsque la longueur d'onde ne varie pas, l'amplitude photo-induite évoluera principalement selon les propriétés optiques de la surface, permettant la caractérisation optique d'un échantillon. Or, dans notre ambition de réaliser des mesures spectrales, il devient important de s'interroger sur l'influence de la longueur d'onde sur les forces non locales, et les potentielles variations de l'amplitude photo-induite non-locale, dépendantes de la longueur d'onde, qui peuvent perturber la caractérisation optique d'un échantillon.

Les interactions non locales étant dominées par les effets photo-thermiques, nous avons pris la décision d'étudier l'impact de la longueur d'onde sur ces derniers. Des études de 2014 ont permis de mettre en place une technique de mesure quantifiant la déflexion statique du levier lors d'une illumination non modulée en intensité. Ces travaux ont été réalisés spectralement, dans le domaine de l'infrarouge [80]. La technique est basée sur les effets photo-thermiques subits par le levier et est désignée par l'acronyme PCDS (Photothermal Cantilever Deflection Spectroscopy). Ces études concluent que les effets photo-thermiques dépendent spectralement de l'absorption optique des leviers étudiés.

Cependant, si la grande majorité des leviers sont constitués de silicium, ou de nitrure de silicium, il est commun de les recouvrir aussi sur la face inférieure avec différents matériaux, souvent métalliques. Ceci est réalisé dans le but de modifier leur propriétés électroniques. Cela va impacter l'absorption optique de ces leviers et par conséquent leur amplitude photo-induite. Il nous a donc paru important d'étudier l'influence des matériaux recouvrant les leviers d'AFM sur l'évolution spectrale de leur amplitude photo-induite.

Pour réaliser cette étude, nous avons recouvert trois leviers d'AFM de trois matériaux différents, sur leur face inférieure, présentés dans la Figure 3.5 (c). Un premier levier a été recouvert de nanoparticules d'or, réparties en monocouches par déposition de Langmuir-Blodgett. Les nanoparticules ont un diamètre moyen de 10 nm et présentent donc un pic d'absorption plasmonique (transitions

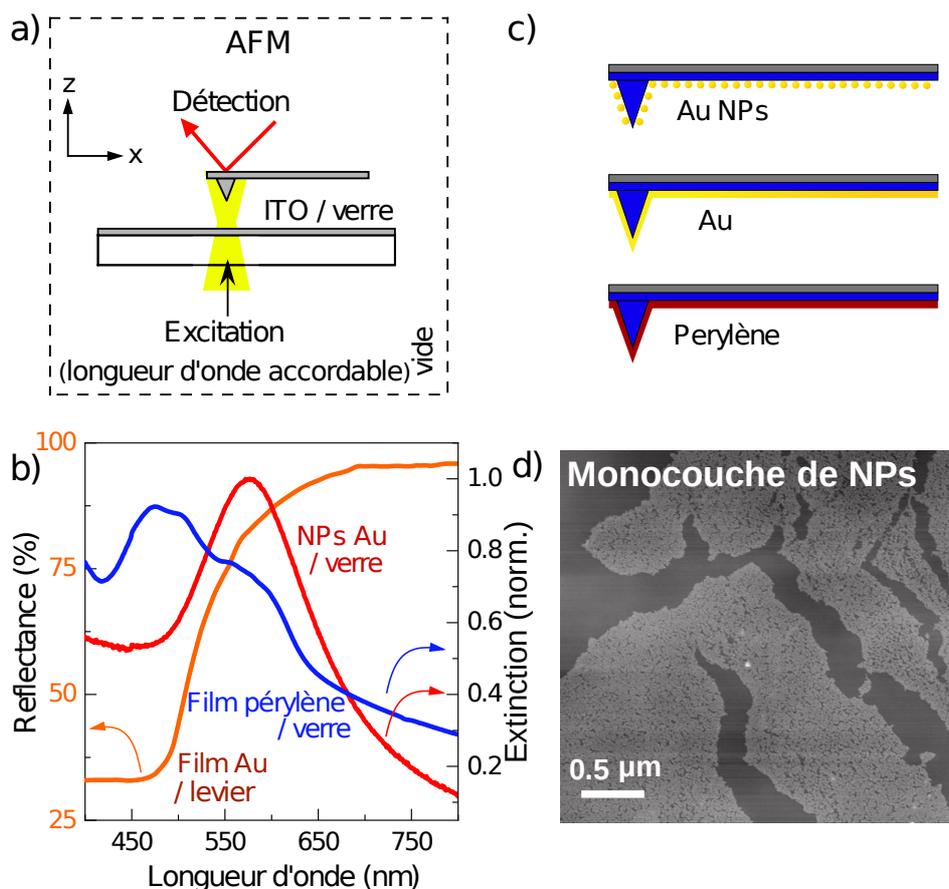


FIGURE 3.5 – Schéma du montage expérimental (a). Spectre d'absorption de référence des nanoparticules déposées sur un substrat de verre (en rouge) et d'un dépôt de pérylène (en bleu), la ligne orange correspond à un spectre de réflectivité du film d'or déposé sur le levier (b). Schémas des micro-leviers recouverts de nanoparticules d'or, d'un film d'or et de pérylène (c). Topographie AFM ($3 \times 3 \mu\text{m}$) de la monocouche de nanoparticules déposée sur le premier levier (d), image prise dans une zone faisant apparaître des fissures et permettant de mieux distinguer la monocouche.

électroniques intra-bande) pour des longueurs d'onde autour 550 nm. Un second levier a été recouvert d'un film d'or métallique de 50 nm d'épaisseur. Ce recouvrement ne présente que la contribution optique de ses transitions inter-bandes dans son spectre d'absorption. Le troisième levier, quand à lui, a été recouvert de pérylène, un pigment organique qui présente également une signature spectrale particulière. Ces trois leviers possèdent un comportement optique différent les uns des autres, permettant une caractérisation spectrale de l'effet photo-thermique sur chacun d'entre eux.

De plus, cette analyse a été complétée par une caractérisation spatiale l'effet photo-thermique. Pour ce faire, une surface a été introduite en dessous de la pointe de l'AFM, comme présenté dans la Figure 3.5 (a). L'échantillon est une plaque de verre recouverte d'ITO (oxyde d'indium-étain). Ce matériau est transparent dans le domaine du visible, permettant au faisceau lumineux de le traverser sans être altéré. Dans cette configuration, le cristal piézoélectrique excitateur du levier n'est pas utilisé, et l'intensité du laser incident est modulée à une fréquence f_{mod} proche de la résonance mécanique f_0 . Le levier est donc excité par la lumière via l'effet photo-thermique, et son amplitude d'oscillation est donc de nature optique. Nous appelons cette amplitude, l'amplitude photo-induite. Un photomètre nous permet de garder la puissance laser constante (fluence de $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ dans le cas présenté ici) pour les différentes longueurs d'ondes utilisées. Le faisceau laser est focalisé à un diamètre d'environ $25 \mu\text{m}$, volontairement large afin de compenser les éventuelles aberrations chromatiques. Ainsi, le spot laser est environ trois fois plus large que la base de la pyramide de la pointe d'AFM (environ $8 \mu\text{m}$). La largeur du levier, fait $35 \mu\text{m}$.

Pour étudier spatialement l'évolution de l'amplitude photo-induite, nous effectuons des rampes verticales de déplacement. La pointe va se rapprocher progressivement de la surface d'ITO, jusqu'au contact. Comme montré dans la Figure 3.6 (c), l'évolution spatiale de la déflexion statique nous permet de déterminer précisément le point de contact correspondant à $z = 0$. Ce point sert de référence spatiale entre les différentes courbes d'amplitudes photo-induites enregistrées.

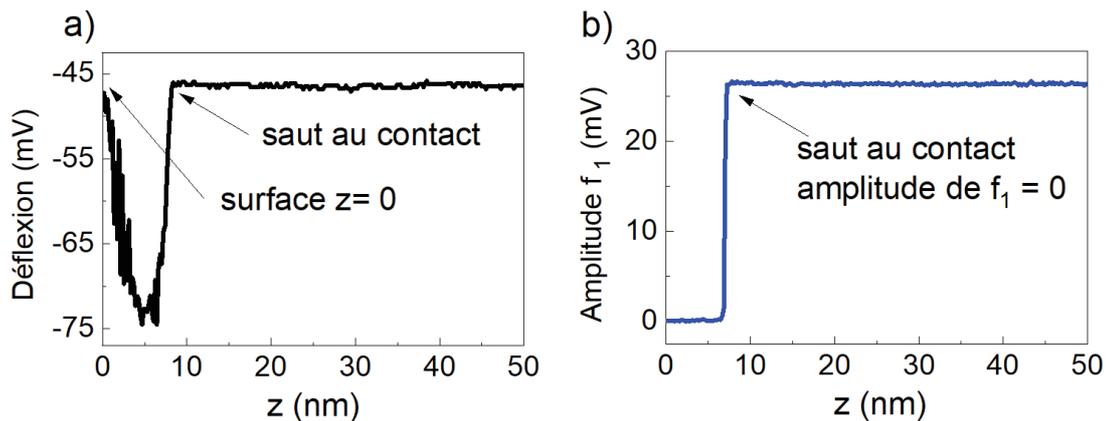


FIGURE 3.6 – (a) Évolution spatiale de la déflexion verticale du levier lors d'une rampe d'approche. (b) Évolution spatiale de l'amplitude d'oscillation du second mode d'oscillation f_1 du levier, excité mécaniquement via le cristal piézoélectrique. La sensibilité du levier est de $70 \text{ nm}/\text{V}$.

Le changement de la longueur d'onde, rampe après rampe, rend possible l'observation de l'évolution spatiale de l'amplitude photo-induite à différentes longueurs d'ondes, comme le montre la Figure 3.7 (a). Sur ce graphique, la courbe violette correspond aux petites longueurs d'ondes ($\lambda = 490$ nm) et la courbe rouge désigne des mesures prises à des énergies plus faibles (jusqu'à $\lambda = 650$ nm). Nous pouvons remarquer différents domaines spatiaux sur ces courbes. Premièrement, un domaine lointain, pour des distances pointe-surface élevées, qui est très stable et dominé par les interactions non-locales (qui n'ont pas de dépendance spatiale 1.2.1), et donc l'effet photo-thermique. Nous pouvons remarquer un fort impact de la longueur d'onde sur l'amplitude photo-induite. Dans un second temps, il est possible d'observer un domaine proche du contact, où les valeurs d'amplitude varient considérablement. Cette décroissance s'explique par le fait que dans ces mesures, la fréquence modulation f_{mod} est légèrement supérieure à la résonance mécanique f_0 , nous appelons cette configuration la supra-résonance ($f_{mod} - f_0 = \Delta f = 5$ Hz). Lorsque la pointe se rapproche de l'échantillon, le gradient des forces de surface (majoritairement de nature attractive) décale la résonance vers des fréquences plus faibles. Ainsi, Δf augmente, ce qui signifie que la fréquence de résonance du levier s'éloigne de la fréquence de modulation. L'amplitude de modulation est de moins en moins amplifiée, jusqu'à son annulation totale lorsque la pointe saute au contact (entre 7 et 10 nm au dessus de la surface). Cette observation est également faite sur l'amplitude d'oscillation du second mode de résonance f_1 qui est très légèrement excité via le cristal piézoélectrique, comme le montre la Figure 3.6 (b).

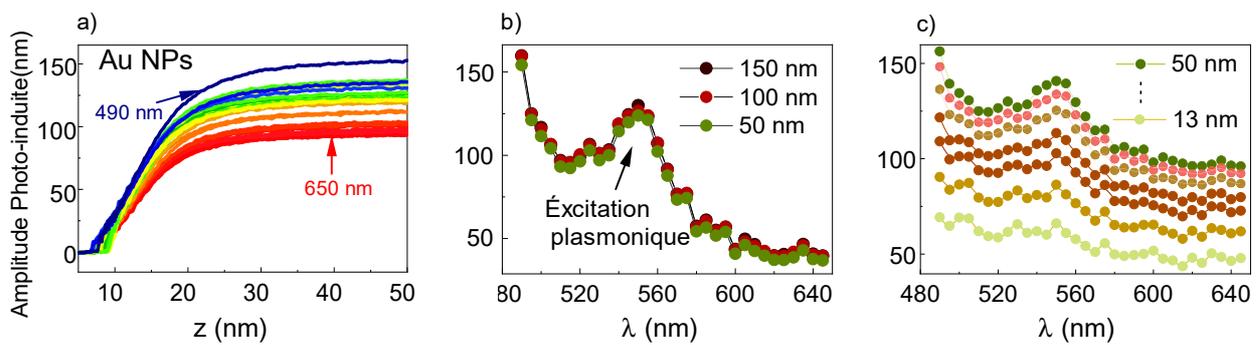


FIGURE 3.7 – (a) Évolution spatiale de l'amplitude photo-induite pour différentes longueurs d'onde. Évolution spectrale de l'amplitude photo-induite pour différentes distances pointe-surface avec un régime lointain (b) et un régime proche contact (c). Le levier étudié est recouvert de nanoparticules d'or.

En analysant ces courbes à différentes hauteurs z , il est possible de retracer l'évolution spectrale de l'amplitude photo-induite à différentes valeurs de z . Nous pouvons maintenant distinguer le domaine

lointain et le domaine du proche contact dans les Figures 3.7 (b) et (c) respectivement. La première chose à remarquer est l'évolution en amplitude de ce spectre, qui confirme le fait qu'un changement de longueur d'onde modifie de manière importante les forces non-locales générant l'amplitude photo-induite. Ces mesures ont été réalisées avec le levier recouvert de nanoparticules d'or. Il est en effet possible de noter la présence d'un pic d'amplitude aux alentours de 545 nm, induit par l'absorption des nanoparticules. De plus, ce pic semble coexister avec une décroissance progressive du signal avec la longueur d'onde, comportement similaire à l'absorption optique inter-bandes de l'or massif. L'allure de ces courbes est semblable au spectre d'extinction de référence des nanoparticules, vu sur la courbe rouge de la Figure 3.5 (b). Enfin, ces spectres d'amplitude persistent dans le domaine du proche contact [Figure 3.7 (c)]. Ces observations sont importantes par rapport aux mesures de forces locales lors d'une spectroscopie PiFM.

Dans le cas du levier recouvert du film d'or, les transitions intra-bandes plasmoniques sont absentes, et nous nous attendons à ce que le levier ne soit excité que par des transitions inter-bandes. Les évolutions spatiales et spectrales des amplitudes photo-induites apparaissent dans la Figure 3.8, où il est possible d'observer un comportement différent par rapport à la pointe recouverte de nanoparticules. Une décroissance progressive de l'amplitude en fonction de la longueur d'onde est ici observée, ce qui rappelle l'allure de l'absorption optique du film d'or déduit du spectre de réflectance de la Figure 3.5 (b). Le pic d'amplitude n'apparaît plus dans ces amplitudes, qui sont désormais uniquement dues à des transitions inter-bande.

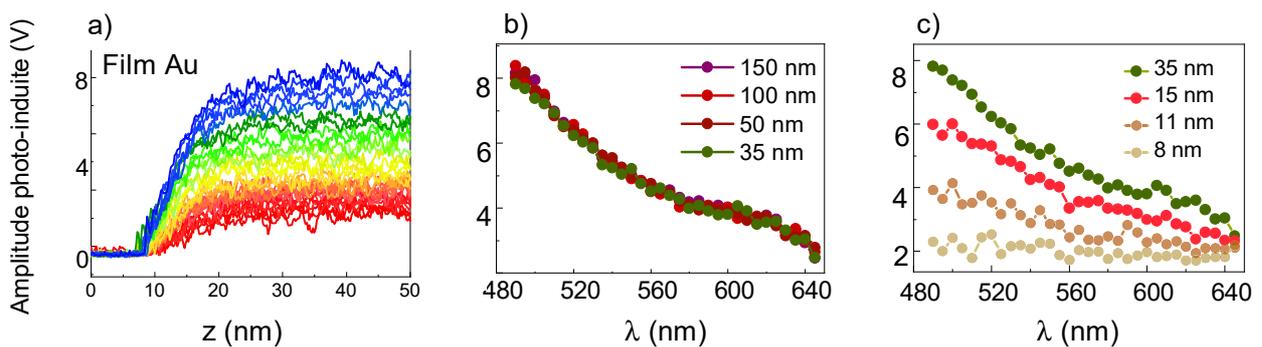


FIGURE 3.8 – (a) Évolution spatiale de l'amplitude photo-induite pour différentes longueurs d'onde. Évolution spectrale de l'amplitude photo-induite pour différentes distances pointe-surface avec un régime lointain (b) et un régime proche contact (c). Le levier étudié est recouvert d'une couche d'or de 50 nm d'épaisseur.

Nous pouvons également remarquer sur la Figure 3.8 (a) la faible amplitude obtenue par excitation optique comparé aux autres leviers, alors que l'intensité lumineuse utilisée est similaire. Cela s'explique par le fait que ce levier a été recouvert d'un film d'or identique sur ses face supérieure et inférieure. L'effet bimorphe décrit précédemment (voir la Figure 3.1 (b)) est donc compensé entre les deux plans et l'effet photo-thermique s'en trouve diminué.

Afin de vérifier que nos observations ne sont pas dues à un éventuel effet d'exaltation du champ électromagnétique causé par l'or, le troisième levier, recouvert d'un pigment organique, est soumis à la même étude. Encore une fois, le spectre d'amplitude photo-induite est différent de ceux observés avec des pointes recouvertes autrement, et partage l'allure du spectre d'absorption optique de référence du pérylène [Figure 3.9].

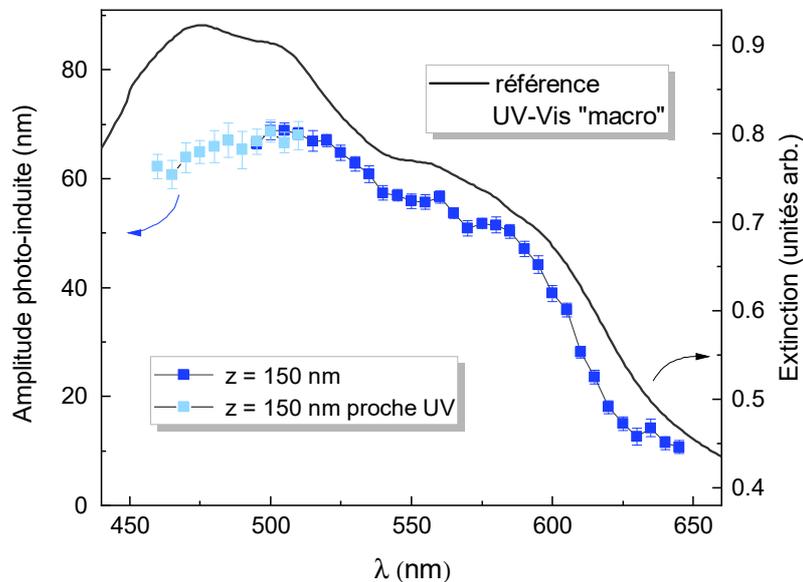


FIGURE 3.9 – Évolution spectrale de l'amplitude photo-induite d'un levier recouvert de pérylène (points bleus). Le spectre d'absorption du pérylène est la courbe noire.

Cette étude permet de mettre en évidence l'importance de l'effet photo-thermique dans des mesures spectrales. Nous pouvons noter que les effets observés persistent lorsque la pointe est présente dans un domaine spatial dominé par des forces de surfaces. Ainsi, le recouvrement des leviers joue un rôle critique dans la dynamique induite par la lumière. La conversion de l'énergie radiative des photons en mouvement mécanique s'est révélée particulièrement efficace pour des longueurs d'ondes correspondant aux résonances plasmoniques des nanoparticules d'or déposées sur le levier. L'évolution

spectrale de l'amplitude photo-induite imite l'allure typique des spectres d'absorption macroscopiques des matériaux recouvrants le levier, mettant en évidence le fait que de l'énergie lumineuse est transférée en énergie mécanique d'oscillation. Ces mesures montrent d'une part que les interactions laser-levier dominent la dynamique de la sonde lorsque la distance pointe-échantillon est grande, mais également que l'effet photo-thermique laisse une empreinte spectrale pour des distances proches de la surface, jusqu'à quelques dizaines de nanomètres [81].

Une étude réalisée par Ma et al. a permis de discriminer les effets photo-thermiques de la pression de radiation par leur comportements spectraux [55]. Un système dominé par la pression de radiation a son comportement spectral similaire au spectre de réflectance de la sonde tandis qu'un système dominé par l'effet photo-thermique a un comportement spectral semblable au spectre d'absorption. La similitude de nos mesures spectrale avec les spectres d'absorption de la surface du levier confirme le fait que les effets photo-thermiques sont majeurs dans notre cas de figure.

L'allure des variations d'amplitude dans le domaine du proche contact dépend grandement de la fréquence de modulation f_{mod} du laser. Afin de visualiser ce phénomène, nous avons réalisé plusieurs rampes verticales en relevant l'évolution spatiale de l'amplitude photo-induite pour différentes fréquences de modulation f_{mod} . Lorsque le laser est modulé aux alentours de la fréquence de résonance f_0 donc dans le domaine des kHz, le temps de thermalisation du levier est trop important pour lui permettre de se stabiliser totalement dans une position d'équilibre. La déflexion statique moyenne induite par la présence de la lumière est fortement diminuée, comme discuté précédemment (voir 3.1.1), jusqu'à des valeurs sub-nanométriques, ce qui nous permet de négliger cet effet. Il en est de même pour la modification de la constante de raideur k et donc de la fréquence de résonance suite à un échauffement du levier. La température du système peut être considérée constante et donc la fréquence de résonance subit des modifications périodiques négligeables grâce à un important temps de thermalisation. En revanche, f_0 reste sensible au gradient des forces extérieures qui sont appliquées à la pointe, ce qui a un impact majeur sur la façon dont le levier va pouvoir s'exciter à des distances pointe-surfaces faibles.

La Figure 3.10 présente l'effet de la fréquence de modulation f_{mod} sur l'évolution spatiale de l'amplitude photo-induite, ainsi que sur la phase photo-induite. Ces courbes ont été obtenues dans des conditions similaires à l'étude précédente, à savoir que l'amplitude d'oscillation est uniquement de nature optique. Il faut voir ici que toutes les courbes partagent la même dynamique de f_0 qui se trouve

décalée vers les faibles fréquences lorsque z diminue. Pour un système initialement modulé en supra-résonance ($f_{mod} > f_0$), ce décalage va séparer f_{mod} et f_0 encore plus (Δf augmente), donc l'excitation optique sur f_{mod} sera de moins en moins amplifiée par la résonance au fur et à mesure de l'approche. Cela se traduit par une décroissance progressive et continue de l'amplitude, représentée sur les courbes rouges.

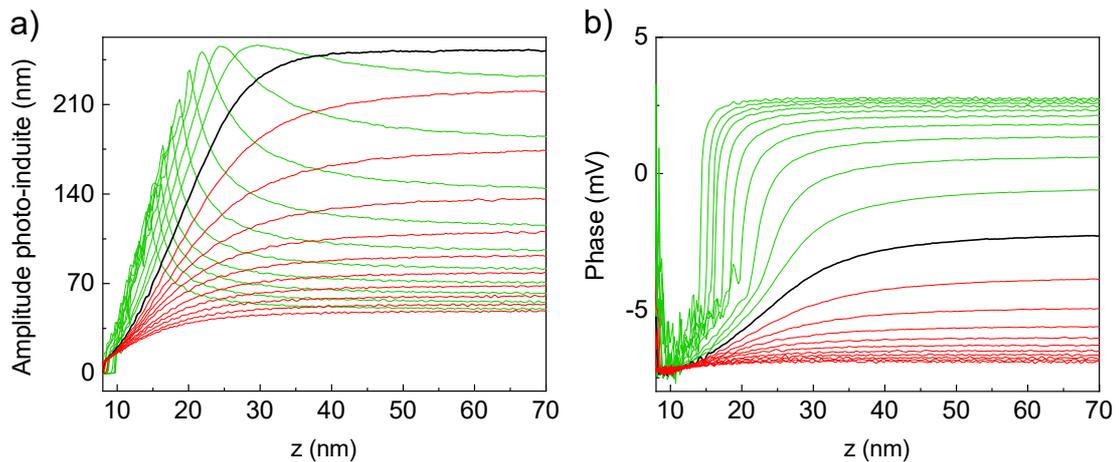


FIGURE 3.10 – Dépendance de l'amplitude photo-induite vis à vis de la fréquence de modulation f_{mod} . Évolution spatiale de l'amplitude photo-induite (a) et de la phase (b) avec Δf variant de +50 Hz jusqu'à -50 Hz. La couleur des courbes dépend de la modulation initiale : sub-résonance en vert, supra-résonance en rouge et $f_{mod} = f_0$ en noir. Le levier recouvert de nanoparticules d'or a été utilisé ici.

À l'inverse, si le système est initialement modulé en sub-résonance ($f_{mod} < f_0$), la chute de résonance va dans un premier temps rapprocher cette dernière de la fréquence de modulation jusqu'à ce que les deux se confondent (Δf nul), ce qui va maximiser l'amplitude résultante. Puis f_0 va continuer de diminuer si la pointe se rapproche encore de la surface, menant à une décroissance du signal jusqu'à son annulation. Cela se traduit par la présence d'un pic dans l'évolution spatiale de l'amplitude photo-induite, affichée par les courbes vertes. La surface d'ITO n'interagissant que faiblement avec la lumière, les forces optiques sont ici uniquement de nature non locale, donc ne varient pas selon la distance pointe-échantillon. Les variations d'amplitude mesurées sont donc la conséquence de la dynamique de f_0 , qui amplifie plus ou moins efficacement une force d'excitation constante.

Le passage du régime sub-résonance à supra-résonance sur les courbes vertes a également un impact sur la phase de l'oscillation photo-induite présentée sur la Figure 3.10 (b). Le changement de

signe de Δf entraîne une modification de phase de 90° sur les courbes vertes tandis que les courbes rouges sont moins changées. Il également faut noter que le signal de phase n'est sensible qu'au gradient des forces extérieures et non aux forces elles mêmes.

3.1.3 Cartographie des effets photo-induits sur des leviers

Notre montage optique n'étant pas composé de composants dispersifs, nous nous attendons à des faibles modifications de la focalisation du laser par les aberrations chromatiques. En outre, le fait de travailler dans un environnement sous vide augmente considérablement la sensibilité de l'appareil, nous permettant de baisser l'intensité lumineuse envoyée en défocalisant le laser pour limiter les effets de ces aberrations chromatiques sur nos mesures. Néanmoins il reste intéressant d'étudier l'influence que va avoir la position du laser sur les propriétés du levier.

Pour ce faire, nous focalisons le rayon lumineux sur un diamètre d'environ $5\ \mu\text{m}$ et la puissance moyenne envoyée sur le levier est fixée à $300\ \mu\text{W}$. L'échantillon en face de la pointe est retiré et le système n'est alors composé que du levier illuminé par le laser. Nous balayons latéralement une grande zone ($90 \times 90\ \mu\text{m}$) avec le levier, le faisceau laser gardant une position fixe. Cela équivaut à balayer le levier avec le laser et ainsi cartographier ses propriétés en fonction de la position (x, y) du point de focalisation, comme schématisé la Figure 3.11 (a).

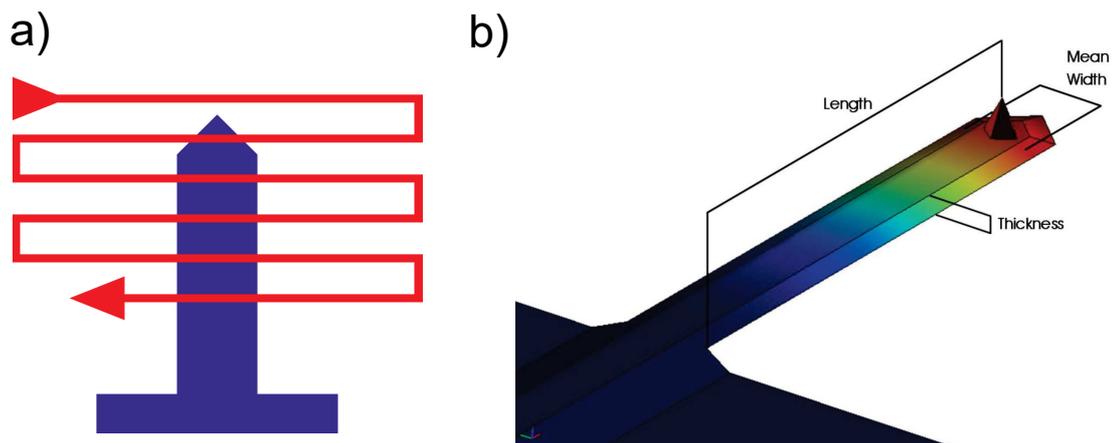


FIGURE 3.11 – (a) Schéma du trajet effectué par un faisceau laser statique lorsque la pointe balaie une surface. Schéma tri-dimensionnel du levier utilisé, mettant en évidence l'aspect trapézoïdal du corps de la sonde.

En modulant l'intensité du laser à la fréquence de résonance f_0 , l'effet photo-thermique devient une force excitatrice, créant une amplitude d'oscillation lorsque le laser entre en interaction avec le levier. Il devient possible de cartographier l'amplitude photo-induite ainsi que la phase en fonction de la position du point de focalisation, comme présenté dans les Figures 3.12 (a) et (b), respectivement. Le signal apparaît comme non homogène dans le corps du levier, avec une nette séparation des bordures du levier vis à vis de la partie centrale. La Figure 3.12 (c) schématise le type de levier utilisé, présentant une bordure biseautée. La section transversale d'un tel levier est trapézoïdale, et répartit donc la chaleur de manière non homogène. Ceci engendre une dynamique différente, selon que l'illumination soit centrale ou localisée en bordure [82].

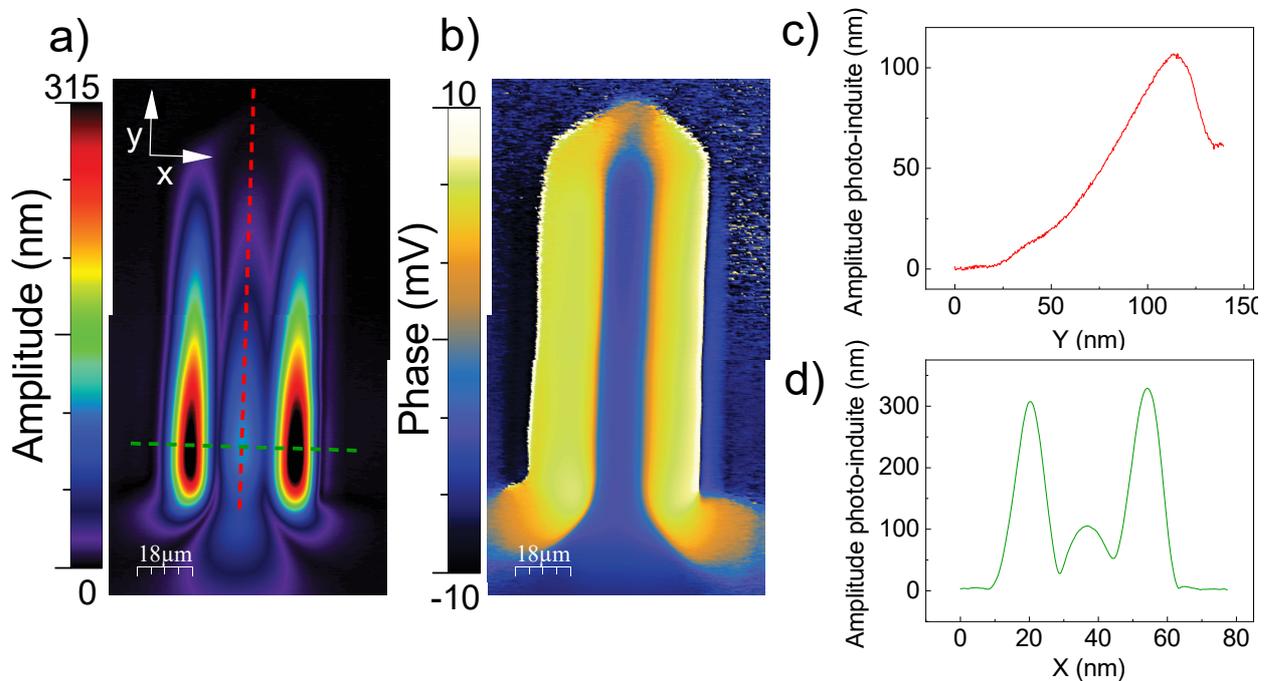


FIGURE 3.12 – La position du point focal balaie le plan (x,y) et altère la dynamique du levier. Il est ainsi possible de relever les cartographies de l'amplitude (a) et de la phase (b) photo-induite d'un levier d'AFM. Un profil longitudinal (c) ou transverse (d) de la cartographie de l'amplitude permettent de comparer nos mesures à la littérature. $\lambda = 550$ nm.

En réalisant un profil dans la cartographie de l'amplitude photo-induite sur différents axes, il est possible de retrouver des comportements décrits par la littérature. En particulier la Figure 3.12 (c) montre l'évolution de l'amplitude photo-induite lorsque le point de focalisation est déplacé le long du levier, selon l'axe y . Les résultats obtenus sont similaires à une étude de Vassalli et al., que ce soit

pour le premier ou le second monde de résonance [83, 84]. Une étude de Kiracofe et al. s'intéresse également à l'évolution de l'amplitude photo-induite lorsque le point de focalisation est déplacé de manière transversale sur le levier, et nous pouvons retrouver un comportement similaire avec nos mesures, présentées dans la Figure 3.12 (d) [82]. De plus, cette étude permet de relier l'allure de la courbe au diamètre de focalisation du faisceau lumineux. Dans notre cas, lorsque nous modifions la longueur d'onde, nous pouvons observer un changement de comportement de ces courbes, témoin d'une modification du diamètre du point focal due aux aberrations chromatiques du montage.

L'arrêt de la modulation en intensité du laser, et l'excitation mécanique du levier via le cristal piézoélectrique permet de mesurer les modifications d'amplitudes et de phases dues à un décalage de résonance, en fonction de la position du laser. La Figure 3.13 (a) et (b) présentent ces signaux, respectivement. Ceci permet de visualiser la quantité d'énergie radiative absorbée par le levier, puis convertie chaleur, ce qui impacte le module d'élasticité du levier. La constante de raideur k est ainsi modifiée, et la fréquence de résonance f_0 subit un décalage fréquentiel. Il est possible de distinguer sur ces images la position de la pointe sur le levier, visible par la tache sombre à l'extrémité triangulaire du levier. Mis à part cette observation, le signal apparaît homogène sur le corps du levier, contrastant avec les signaux obtenus dans la Figure 3.12.

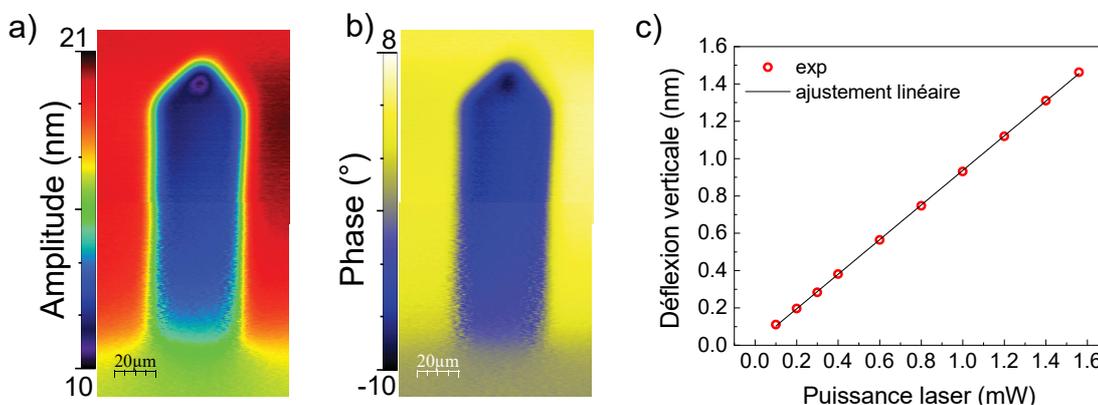


FIGURE 3.13 – Cartographies de l'amplitude (a) et de la phase (b) d'oscillation d'un levier excité mécaniquement via le cristal piézoélectrique. Le laser non-modulé balaie le plan (x,y) et entraîne un décalage de f_0 , ce qui modifie l'amplitude et la phase mesurées. (c) Évolution de la déflexion verticale en fonction de la puissance du laser incident.

De nombreuses propriétés du levier peuvent être cartographiés par cette méthode de mesure. Nous avons ainsi pu étudier des effets induits par différentes longueurs d'ondes, différents modes de résonances, différents recouvrement de leviers ou encore différentes puissances lasers. Également, nous avons quantifié la déflexion verticale statique induite par une illumination non modulée en fonction de la puissance de l'onde incidente. La Figure 3.13 (c) montre cette évolution, qui adopte un comportement linéaire, observation que nous retrouverons dans la Figure 4.8, et qui est en accord avec une étude de Stahl et al. [85].

Dans ce chapitre, nous avons pu caractériser les effets photo-thermiques subis par le levier de l'AFM, lors d'une illumination directe. nous avons également étudié l'importance de la nature du levier, en particulier des matériaux pouvant le recouvrir. Il a été possible d'observer une forte dépendance des effets photo-thermiques envers l'absorption optique du levier de l'AFM. Nous avons également pu observer une persistance de ces effets photo-thermiques dans un domaine proche du contact pouvant perturber les mesures PiFM, comme nous le verrons dans la partie 5.4.2.

Chapitre 4

Interactions électrostatiques

Après avoir étudié l'effet de la lumière sur les forces non-locales ressenties par le levier, il est essentiel de s'intéresser aux forces locales, et d'étudier l'incidence de la lumière sur celles-ci. En effet, si nous avons discuté de la présence de forces locales de nature optique dans les chapitres précédents (1.2.1), il aussi est important de connaître le comportement des forces de surface lorsque le milieu est illuminé. Nous nous sommes focalisés dans cette étude sur les forces électrostatiques car celles-ci dominent les forces locales sur une plage spatiale importante [86, 87, 88], et sont attendues à être influencées par la lumière. Notre problématique ici va être de caractériser l'effet de la lumière sur les forces électrostatiques intrinsèques au système. Nous présenterons dans ce chapitre le potentiel de contact existant nativement dans un système AFM, et la modification de ce dernier lors d'une illumination, donnant lieu à des effets photovoltaïques. Enfin, nous présenterons des asymétries dans la dynamique du levier dues à des phénomènes de phototensions.

4.1 Potentiel de contact, paraboles électrostatiques

Les leviers d'AFM utilisés sont constitués de silicium fortement dopé n qui présentent une bonne circulation des charges libres. Une configuration pointe-surface peut être considérée comme un condensateur, même si le levier n'est pas métallisé. L'énergie stockée en présence d'une différence de potentiel peut s'exprimer ainsi [89] :

$$U = \frac{1}{2}CV_{tot}^2 \quad (4.1)$$

avec U l'énergie stockée, C la valeur de la capacité du système et V_{tot} la différence de potentiel totale existant entre la pointe et la surface.

L'application d'une tension entre la pointe de l'AFM et une surface conductrice entraîne l'apparition d'une force électrostatique F_E . Il est donc possible de remonter à l'expression de la force électrostatique suivante [29] :

$$F_E = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V_{tot}^2 \quad (4.2)$$

Par définition, F_E a toujours un comportement attractif. Également, il est intéressant de noter la forme quadratique de l'expression 4.2, qui nous indique que F_E a un comportement parabolique vis à vis de la différence de potentiel.

Le gradient de cette force électrostatique attractive F_E , modifie la fréquence de résonance f_0 du levier, comme vu dans l'équation 1.6, qui se retrouve décalée vers des fréquences plus faibles en fonction de la tension appliquée. Notre première approche a été de visualiser ce décalage en enregistrant le signal fréquentiel de l'amplitude du levier pour différentes tensions appliquées. La Figure 4.1 fait apparaître ces spectres fréquentiels d'amplitude rangés les uns à côté des autres, pour différentes différences de potentiel appliquées sur la pointe. Le levier utilisé est recouvert d'un film d'or et est placé à une distance $z = 1500$ nm d'une surface d'ITO. Sur chacun de ces spectres, le cristal piézoélectrique balaie le domaine fréquentiel en gardant une force excitatrice constante. Le maximum de chaque spectre représente le pic de résonance mécanique, qui apparaît également avec une couleur jaune. Nous retrouvons la forme parabolique discutée précédemment en suivant l'évolution de f_0 , en fonction de la différence de potentiel appliquée [90].

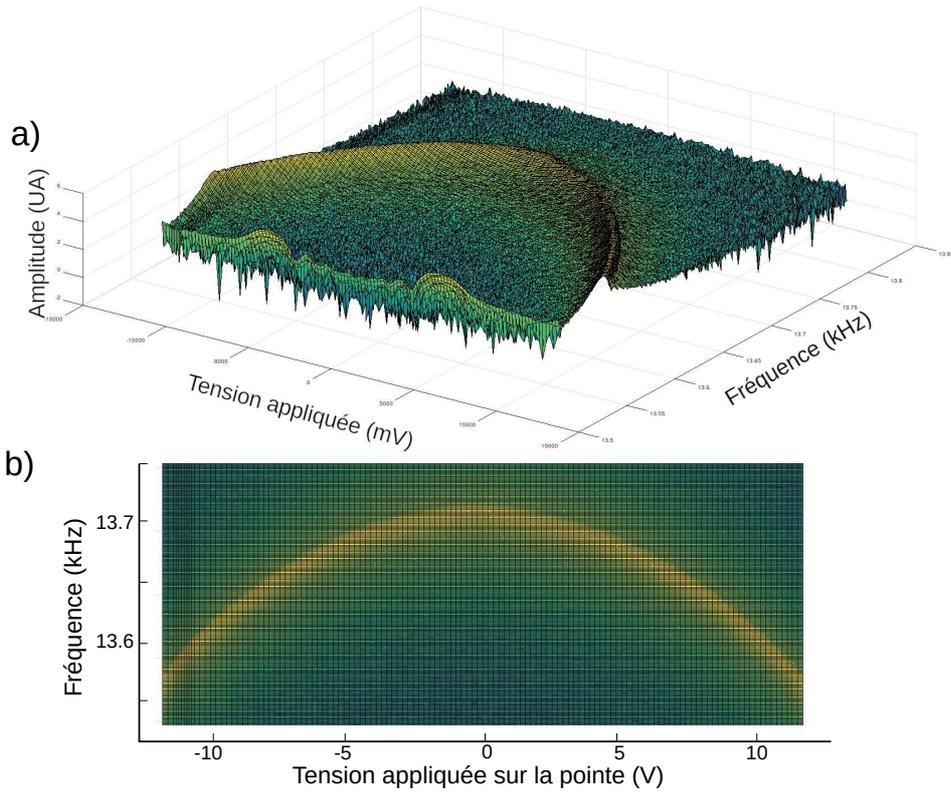


FIGURE 4.1 – Plusieurs signaux fréquentiels de l’amplitude d’oscillation du levier aux alentours de la fréquence de résonance. Évolution du pic de résonance en fonction de la différence de potentielle extérieure appliquée. (a) Visualisation de tout les axes. (b) Évolution de f_0 en fonction de la tension extérieure appliquée, montrant un comportement parabolique. $z = 1500$ nm.

Ce décalage de résonance dû au gradient des forces électrostatiques peut également être détecté en regardant le signal de phase du levier, selon la relation suivante :

$$\Delta\phi = -\frac{Q}{k} \frac{dF_E}{dz} \quad (4.3)$$

Une chute de phase est donc attendue lorsqu’un gradient de force attractive agit sur le levier. La Figure 4.2 présente l’évolution de la phase lorsqu’une différence de potentiel extérieure est appliquée au système. Il est important de noter que l’aspect parabolique de l’interaction électrostatique n’est visible que lorsque la phase évolue sur la partie linéaire de son signal fréquentiel [Figure 4.2 (b)].

Afin de suivre la dépendance spatiale de ces interactions électrostatiques, plusieurs distances pointe-surfaces ont été mesurées, et sont représentées via les différentes couleurs de courbes, avec en violet $z = 10$ nm et en rouge $z = 1$ μ m. Il est possible de voir un élargissement des paraboles quand la pointe s'éloigne de la surface, observation attendue qui témoigne la diminution de l'interaction électrostatique avec la distance. Néanmoins, il faut remarquer que cette interaction reste importante pour des distances conséquentes, persistant jusqu'à des hauteurs de plusieurs centaines de nanomètres.

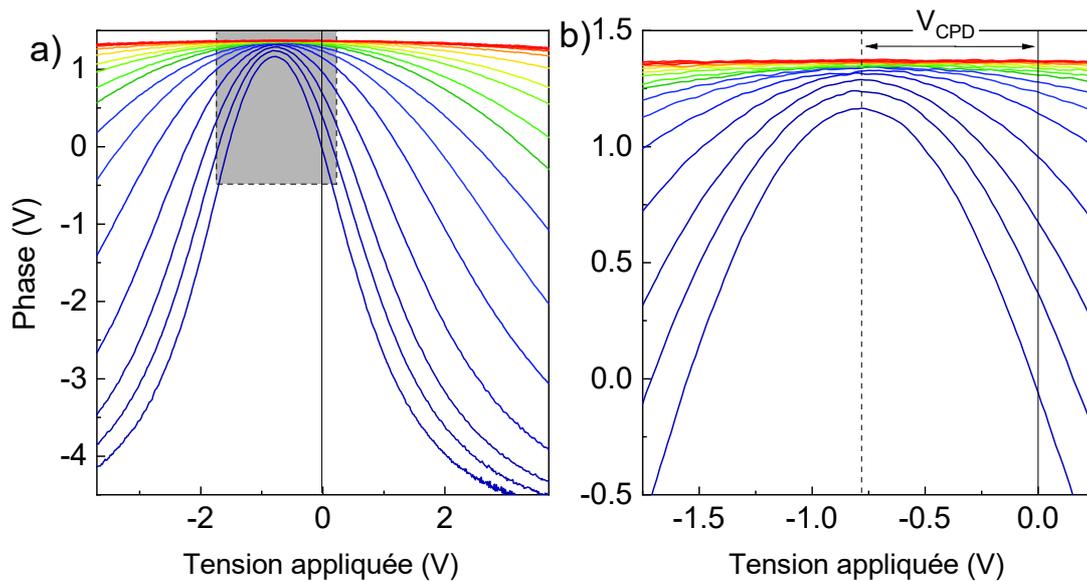


FIGURE 4.2 – (a) Signal de phase en fonction de la tension extérieure. (b) Agrandissement de l'évolution parabolique de la phase. Chaque couleur représente différentes distances pointe-échantillon, avec en violet $z = 10$ nm et en rouge $z = 1000$ nm. Il est possible de voir que le maximum de ces courbes est décalé par rapport au zéro d'une valeur notée V_{CPD} .

La position du maximum de ces courbes peut être interprété comme la tension à laquelle les forces électrostatiques s'annulent. Il est important de remarquer que ceci se produit lorsque la tension extérieure appliquée est non-nulle, donc lorsqu'il existe une différence de potentiel intrinsèque entre la pointe et la surface. Cette observation s'explique par une différence entre le travail d'extraction de la pointe et celui de l'échantillon, qui mène à une différence de potentiel intrinsèque appelée le potentiel de contact (noté CPD pour Contact Potential Difference) [91, 92, 93]. Dans un cas simple, cette différence s'exprime comme :

$$CPD = V_{pointe} - V_{surface} = \frac{W_{pointe} - W_{surface}}{q} \quad (4.4)$$

avec q la valeur de la charge de l'électron, W_{pointe} et $W_{surface}$ le travail d'extraction de la pointe et de l'échantillon, respectivement. Il est à noter que cette expression a été développée dans le cas de deux métaux. Cependant, elle reste suffisamment correcte lorsque l'une des électrodes est un semi-conducteur.

Il est possible d'annuler la tension totale V_{tot} en appliquant une tension extérieure V_{ext} qui compense le potentiel de contact. Nous pouvons noter cette tension de compensation V_{CPD} .

$$V_{tot} = CPD + V_{CPD} = 0$$

La Figure 4.3 schématise les bandes d'énergies d'une configuration pointe surface constitués de deux matériaux différents. En particulier dans notre cas, la surface est considérée comme conductrice et la pointe comme semi conductrice fortement dopée n . Son travail de sortie W_{pointe} est plus faible que celui de l'ITO W_{ITO} [94, 95].

La Figure 4.3 (a) fait apparaître la condition où la pointe et la surface d'ITO ne sont pas contactées électriquement. La pointe, grâce à son dopage n , présente une courbure de bande spécifique due à la zone de déplétion. Le travail de sortie à la surface de la pointe est donc différent de son travail de sortie de volume.

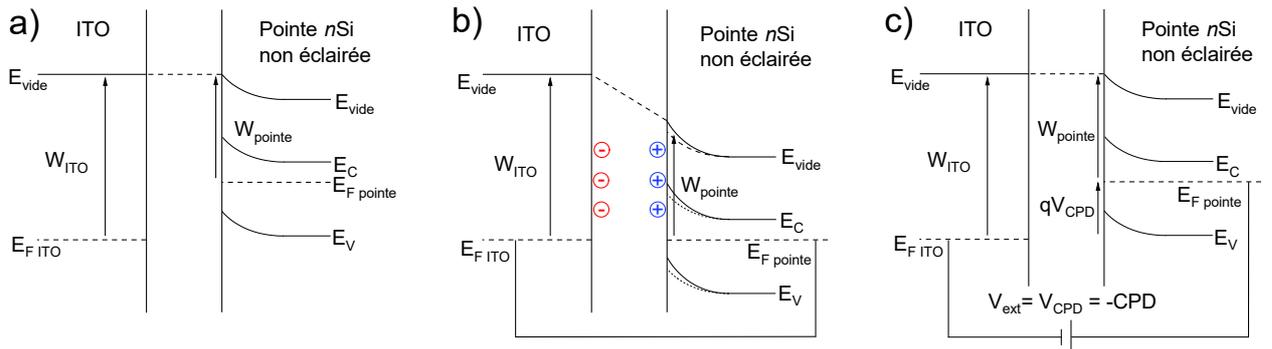


FIGURE 4.3 – Diagrammes de bandes d'énergie d'un système pointe-surface non connecté électriquement (a), à l'équilibre (b) et lors de l'application d'une différence de potentiel extérieur compensant le CPD (c)

La Figure 4.3 (b) montre le cas où les électrodes sont reliées électriquement, ce qui équilibre leurs niveaux de Fermi E_F . Il y a donc une accumulation de charges à leur surface, positives à la surface de la pointe et négatives à la surface de l'ITO. Ceci engendre une différence de potentiel, le CPD. La présence de ces charges à la surface du semi conducteur modifie également la courbure des bandes d'énergies. Dans notre cas, la courbure est accentuée du fait que $W_{ITO} > W_{pointe}$.

La Figure 4.3 (c) montre enfin le cas où une tension V_{ext} est appliquée entre les deux électrodes afin de supprimer la différence de potentiel, ce qui compense le CPD. Avec la disparition des charges de surface, la courbure de bande du semi conducteur revient à sa forme initiale.

En effet, la compensation du CPD via l'application d'une tension négative sur la pointe va remonter son niveau de Fermi, ce qui va décharger les surfaces et annuler la différence de potentiel totale V_{tot} [96], comme illustré dans la Figure 4.3 (c). Nous notons également que la tension V_{ext} , appliquée sur la pointe, doit être négative pour relever le niveau de Fermi $E_{F_{pointe}}$, car $E = qV$, avec la charge $q < 0$. Cette remarque est en accord avec nos mesures, présentées dans la Figure 4.2 (b) qui montre un $V_{CPD} = -0,77$ V.

4.2 Effets photovoltaïques

Le comportement de différents paramètres mesurés par l'AFM en présence d'une différence de potentiel peut renseigner sur l'évolution des interactions électrostatiques lors de l'illumination. Le montage utilisé, présenté dans la Figure 4.4 (a), est similaire à ceux décrits précédemment. La sonde de l'AFM est éclairée par le laser en transmission, à travers l'échantillon d'ITO. Le microlevier et la surface sont reliés électriquement afin de permettre l'introduction d'une différence de potentiel externe.

L'effet du laser sur la dynamique du levier peut être détecté via les variations de la phase en fonction d'une tension externe appliquée entre la pointe et la surface, comme le montre la Figure 4.4 (b). Pour des variations de tension faibles, le signal fréquentiel de la phase reste dans son régime linéaire, et la phase suit un comportement parabolique lorsque la tension extérieure varie. L'ajout du laser impacte cette parabole de deux manières différentes. La première répercussion est un décalage vertical (sur l'axe de la phase) de la parabole, indiquant une diminution du signal de phase, induite par la lumière. L'effet photo-thermique est ici mis en cause, comme le montre la Figure 3.3. L'illumination

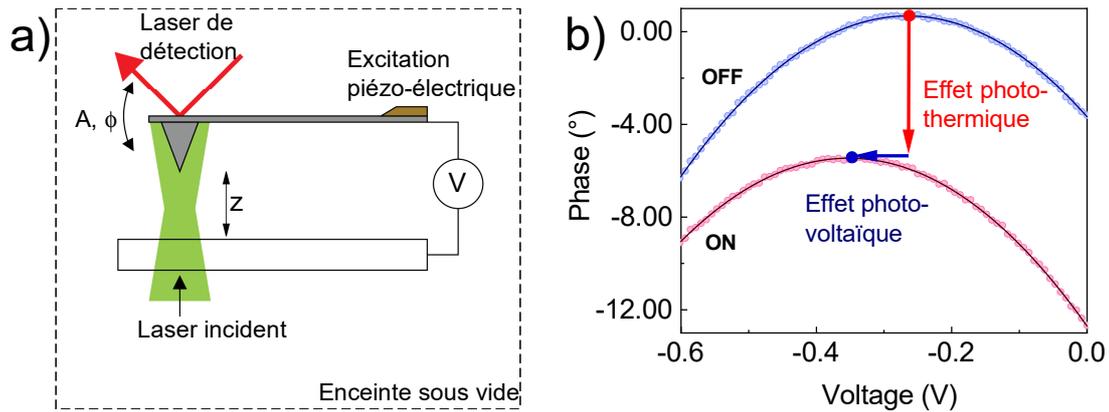


FIGURE 4.4 – (a) Schéma du montage utilisé pour les mesures des forces photo-induites. (b) Exemple de l'effet qu'a l'illumination du système sur les paraboles électrostatiques, mettant en évidence la contribution photo-thermique et la contribution photovoltaïque. Une pointe en silicium a été utilisée. $\lambda = 530$ nm.

du système va aussi décaler la parabole horizontalement (sur l'axe de la tension appliquée), indiquant une modification du CPD, donc un effet photovoltaïque. La différence entre le CPD sous illumination ou sans illumination est le photovoltage de surface, noté SPV (Surface PhotoVoltage) [32, 97].

$$SPV = CPD_{OFF} - CPD_{ON}$$

La Figure 4.5 montre une visualisation de la structure de bande du système sous illumination. L'absorption du rayonnement incident par le semi-conducteur génère des paires électrons-trous qui sont influencées par la courbure de bande dans la zone de déplétion. Dans notre cas, les charges négatives vont être attirées vers la surface, initialement peuplée en majorité par des charges positives. Cette séparation et migration des charges modifie la courbure de bande vers une nouvelle position d'équilibre [98]. Il apparaît naturel que ce phénomène ait un point de saturation : lorsque les charges photo-induites auront compensé les charges majoritaires en surface, la courbure de bande sera trop faible pour influencer d'autres charges libres présentes dans le volume.

La Figure 4.5 (a) montre une jonction qui ne présente pas de différence de potentiel entre les électrodes, dans lequel $V_{ext} = -CPD$. Le fait d'illuminer la jonction crée des paires électrons-trous qui se dissocient sous l'effet de la courbure de bande du matériau semi-conducteur (ici la pointe du levier) [33]. Cette modification de la courbure de bandes du semi-conducteur, est schématisée par les courbes rouges. Ceci engendre un nouveau décalage des niveaux de vide, noté $qSPV$ [Figure 4.5 (a)],

des charges s'accroissent sur les surfaces des électrodes et une différence de potentiel apparaît. Celle-ci peut alors être compensée par une tension externe supplémentaire.

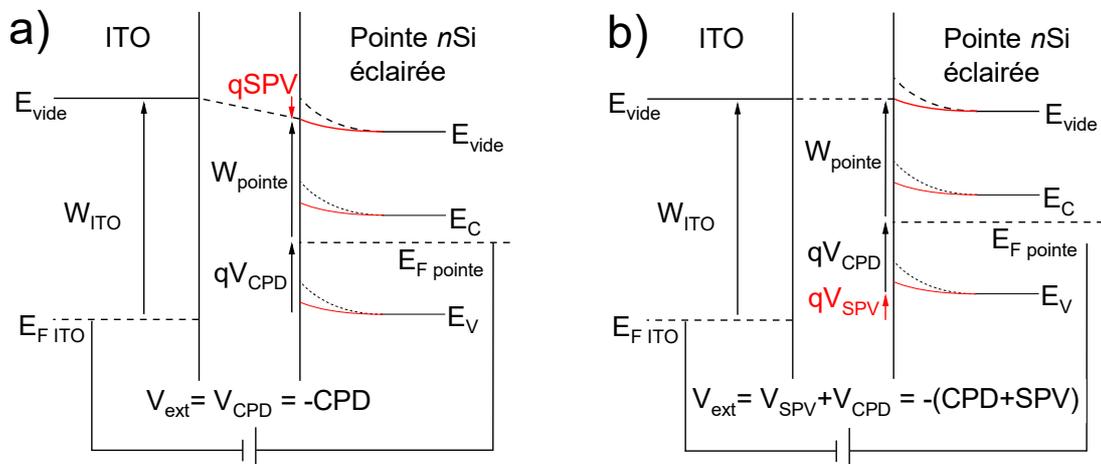


FIGURE 4.5 – Diagrammes de bandes d'énergie d'un système pointe-surface illuminé lors de l'application d'une différence de potentiel extérieur compensant uniquement le CPD (a) et lorsque V_{ext} compense le CPD et le SPV

La Figure 4.5 (b) montre la condition dans laquelle la tension externe V_{ext} compense à la fois le CPD et l'effet induit par le SPV. La tension de compensation est alors $V_{ext} = -(CPD_{OFF} + SPV)$. La différence de potentiel V_{tot} , ainsi que la force électrostatique F_E sont alors nulles. Nous remarquons également que V_{ext} doit prendre une valeur encore plus négative afin de compenser la tension induite par le SPV, ce qui est en accord avec nos observations, présentées notamment dans la Figure 4.4 (b).

Afin d'étudier de manière approfondie l'effet du laser sur le CPD, des mesures en fonction de la tension externe et de la puissance lumineuse ont été réalisées. Nous présenterons ici trois configurations différentes, montrées dans la Figure 4.6. Le premier cas concerne une pointe en silicium, éclairée précisément sur la pointe, puis un second cas où l'illumination est réalisée sur la base du même levier. Enfin le laser est focalisé sur une pointe en silicium recouverte d'un film d'or de 50 nm d'épaisseur. Les Figures 4.6 (a, c et e) affichent l'évolution de la phase en fonction de la différence de potentiel externe appliquée sur la pointe. Différentes puissances d'illumination sont représentées par les différentes couleurs, du violet (0 mW) au rouge (1,8 mW). L'allure générale de ces courbes est similaire à celle présentée dans les Figures 4.2 (a) et (b). Comme attendu, un comportement parabolique est observé pour les faibles tensions, car la variation de phase reste dans un régime linéaire. Les Figures 4.6 (b, d

et f) sont des agrandissements de la partie parabolique représentées par le rectangle en (a, b et c). Les données expérimentales sont ajustées par une fonction quadratique inversée, dont la valeur maximale est représentée par un point noir sur chaque courbe, afin de visualiser plus facilement les décalages induits par la variation de la puissance laser.

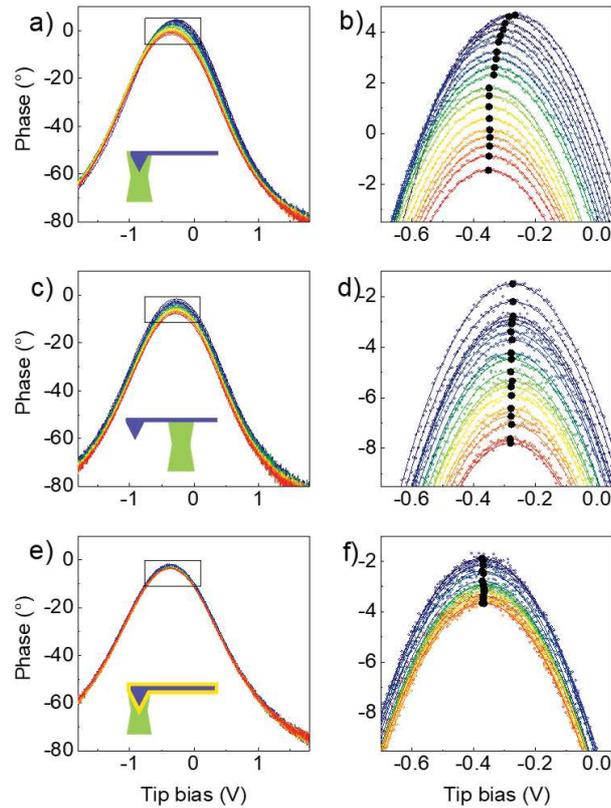


FIGURE 4.6 – Variation du signal de phase en fonction de la tension appliquée sur le levier avec un laser focalisé sur la pointe en silicium (a) et (b), sur le corps du levier en silicium (c) et (d), et sur une pointe recouverte d’une couche d’or (e) et (f). Les tracés (b), (d) et (f) représentent un agrandissement de la partie parabolique de la phase, proche de son sommet (voir les rectangles en (a), (c) et (e)). L’intensité du laser varie de 0 mW pour les courbes bleues à 1,8 mW pour les courbes rouges.

Pour toutes ces configurations, la distance pointe-échantillon est fixée à 15 nm, ce qui confère à la phase une grande sensibilité vis à vis de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes. Il est possible de voir une stabilisation de la phase pour des valeurs de $|V_{ext}| > 1$ V, témoignant de la sensibilité et rejoignant le constat fait envers la hauteur z sur la Figure 4.2.

Dans la première configuration, où un levier en silicium est éclairé précisément sur la pointe,

un net décalage horizontal (vers la gauche) des paraboles est observé lorsque la puissance laser augmente, traduisant une modification du CPD. Également, un décalage vertical (vers le bas) apparaît avec l'intensité lumineuse.

Pour la seconde configuration qui concerne le même levier en silicium éclairé cette fois ci sur sa base, la pointe ne recevant aucune intensité lumineuse, les paraboles ne sont maintenant décalées que verticalement (effet photo-thermique). Le décalage latéral n'est plus observé, indiquant que le CPD n'est pas perturbé par la lumière en contraste avec les Figures 4.6 (a) et (b). Comme la différence entre ces deux configurations est uniquement la position du laser incident (voir les petits schémas dans la Figure 4.6), nous pouvons en conclure que les interactions électrostatiques à l'origine des paraboles de phase ont des composantes dominantes localisées entre la pointe et la surface, pour les distances considérées, et que le potentiel électrostatique pointe-surface peut être modifié par une excitation lumineuse.

Dans la troisième configuration, concernant le levier en silicium recouvert d'une couche d'or éclairé sur sa pointe, les paraboles ne subissent aucun décalage latéral, indiquant également un CPD constant lorsque la pointe est illuminée. C'est un comportement attendu car les deux électrodes sont conductrices. Une modification verticale des paraboles est encore une fois observée, toutefois sur une échelle de grandeur différente des deux autres configurations, ce dont nous discuterons plus en détail dans la Figure 4.8 (b).

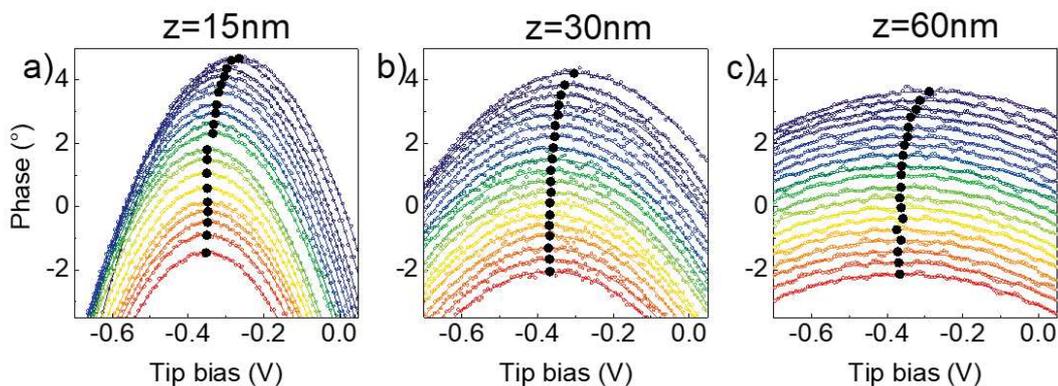


FIGURE 4.7 – Évolution spatiale des paraboles de phases en fonction de la distance pointe-échantillon. Le même levier en silicium, éclairé sur la pointe, est utilisé dans ces courbes. L'intensité est progressivement variée de 0 mW pour les courbes bleues à 1,8 mW pour les courbes rouges.

Le déplacement latéral de la position des paraboles en fonction de la tension appliquée peut donc être mis en relation avec une modification de la différence de potentiel totale entre la pointe et la surface, lors d'une illumination. Dans le but d'affiner cette étude, nous avons effectué des mesures supplémentaires avec le laser focalisé sur la pointe en silicium. La Figure 4.7 fait apparaître les paraboles relevées à différentes intensités lumineuses, et ce pour différentes distances pointe-surface. De même que précédemment, les courbes rouges représentent l'intensité maximale et les courbes violettes une intensité nulle. Comme discuté pour la Figure 4.2, il est possible de voir que la courbure de ces paraboles diminue lorsque la distance entre les électrodes augmente.

La méthode utilisée pour déterminer le potentiel de contact est d'ajuster les points expérimentaux avec des modèles analytiques paraboliques afin d'en déterminer la valeur maximale, qui correspond à V_{CPD} . Il est ainsi possible d'évaluer avec précision la différence $CPD_{ON} - CPD_{OFF} = SPV$ pour chaque puissance laser et chaque distance pointe-surface.

La Figure 4.8 (a) présente l'évolution du photo-voltage en fonction de l'intensité lumineuse incidente pour tout les cas de figures considérés. Il est possible de remarquer que dans les configurations où la pointe n'est pas illuminée (courbe violette) et lorsque la pointe est métallisée (courbe orange), aucun photo-voltage n'est détecté. Le SPV n'apparaît que pour des leviers en silicium illuminés sur la pointe, comme discuté dans la Figure 4.6. Dans ces cas ci, le signal SPV suit une évolution logarithmique lorsque la puissance laser augmente, se stabilisant autour d'une valeur de 80 mV. Il n'y a pas de différences significatives entre ces trois courbes, correspondant à trois distances pointe-surface, laissant penser que le SPV est un phénomène peu dépendant de la distance pointe-échantillon, sur le domaine spatial étudié. Ce comportement logarithmique est attendu par la littérature, qui décrit le SPV de la manière suivante [99] :

$$V_{SPV} = \eta k_B T \ln \left(\frac{cP}{R} + 1 \right) \quad (4.5)$$

avec η un facteur phénoménologique décrivant la capture des charges libres par des états de surface, $k_B T$ l'énergie thermique, $c = e^{-\alpha_0}(e^{\alpha W} - 1)$ un coefficient qui dépend de α_0 et αW , qui sont les coefficients d'absorption optique du silicium à la surface et derrière la zone de déplétion, respectivement. R est le flux d'électrons libres du massif vers la surface du silicium sans illumination.

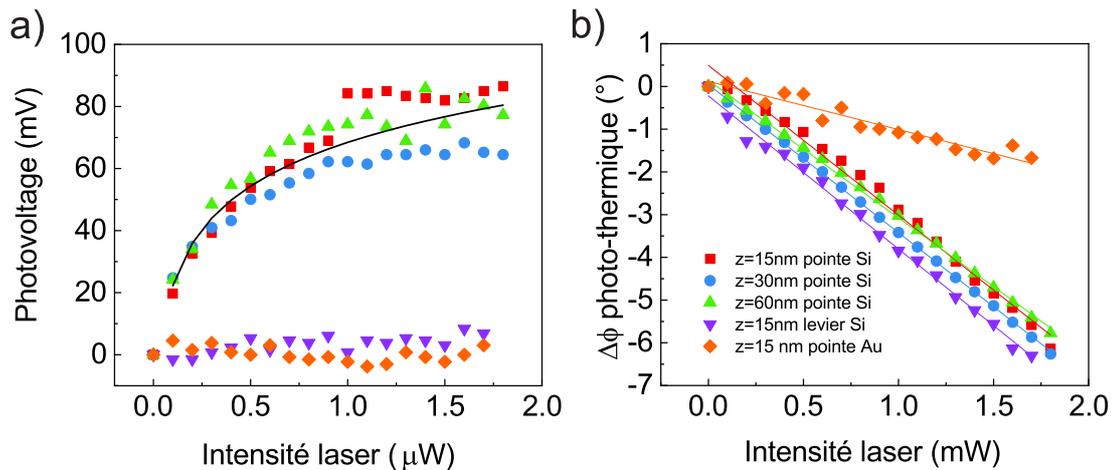


FIGURE 4.8 – (a) Dépendance du photovoltage envers l'intensité du laser incident pour différentes configurations. L'évolution du signal aborde une allure logarithmique. (b) Dépendance de l'effet photo-thermique en fonction de l'intensité du laser. Un comportement linéaire est obtenu pour toutes les situations. Les points rouges, bleus et verts correspondent à une pointe en silicium illuminée à 15, 30 et 60 nm de la surface, respectivement. Les points violets et oranges correspondent à un levier en silicium éclairé sur le corps et une sonde recouverte d'un film d'or illuminée sur la pointe. On remarque que ce comportement linéaire est en accord avec notre étude précédente sur l'effet photo-thermique [Figure 3.1.3]

Les décalages verticaux des paraboles, dû aux effets photo-thermiques, apparaissent dans la Figure 4.8 (b). Ils montrent un comportement linéaire vis à vis de l'intensité laser, ce qui renforce les observations faites dans la Figure 3.1.3 (c). Nous remarquons que tous les leviers en silicium ont un comportement similaire (environ $3,3^{\circ}/\text{mW}$), indiquant que la position du laser sur le levier influe peu sur sa capacité à convertir l'énergie radiative absorbée en chaleur. Cette observation est par ailleurs en accord avec celle présentée dans la Figure 3.1.3 (a), qui montre une absorption optique homogène sur tout le corps du levier.

Le levier métallisé, quand à lui, présente un comportement différent des leviers non recouverts. Le coefficient directeur de la droite est moins important que dans les autres cas, indiquant un effet photo-thermique moins efficace. Cela peut s'expliquer par le fait que les 50 nm d'or recouvrant le levier réfléchissent mieux la lumière incidente, laissant seulement une portion réduite de l'énergie radiative à se convertir en chaleur. Également, ce dernier levier présente une métallisation sur sa face supérieure ainsi que sur sa face inférieure, les effets bimorphes ont alors tendance à se compenser.

4.3 Effets photovoltaïques et photo-thermiques

L'étude précédente sur le SPV a été faite avec des illuminations non modulées. Nous avons également caractérisé les effets décrits ci-dessus lorsque le rayon laser est modulé en intensité à une fréquence proche de la fréquence de résonance du levier. Ceci afin de se mettre dans les mêmes conditions que lors d'une mesure PiFM. Le montage utilisé est similaire à celui présenté dans la Figure 4.4 (a). Nous discuterons ci-dessous du cas d'un levier en silicium en face d'une surface conductrice laissant passer le laser en transmission (une fine couche métallique déposée sur du verre). Le faisceau lumineux a été focalisé sur la pointe à un diamètre de 8 μm . Un modulateur électro-optique, présent sur le parcours du faisceau, permet d'exciter le levier à sa fréquence de résonance via une combinaison entre des effets photo-thermiques et des interactions électrostatiques photo-induites (SPV).

Nous nous proposons d'étudier ici l'amplitude photo-induite résultant du couplage de cette excitation optique avec la fréquence de résonance du levier. Le cristal piézoélectrique est ici au repos, et les amplitudes mesurées sont donc uniquement de nature optique via l'excitation laser, ou thermique (l'énergie thermique du levier engendre un pic d'amplitude à la fréquence de résonance). Un exemple de la densité spectrale de puissance (PSD) apparaît dans la Figure 4.10 (b) et (c), pour une modulation en sub-résonance avec $\Delta f = f_{mod} - f_0 = -18$ Hz. Chaque PSD est obtenu via acquisition de 16 s pour une distance pointe-surface $z = 2000$ nm. Une telle excitation optique dans la réponse mécanique du levier montre le couplage opto-mécanique du système avec le faisceau lumineux incident. La Figure 4.9 (a) montre l'influence de Δf sur la PSD. Comme attendu, lorsque $|\Delta f|$ augmente, l'intensité du pic d'excitation optique diminue car la résonance l'amplifie de moins en moins.

En appliquant une différence de potentiel entre la pointe et la surface, nous introduisons des forces électrostatiques dans le système. La Figure 4.9 (b) montre l'évolution de la PSD en fonction de la différence de potentiel extérieure appliquée sur la pointe, tout en gardant une fréquence d'excitation optique fixe $f_{mod} = f_0 - 15$ Hz lorsque $V_{ext} = 0$. Cette excitation optique apparaît donc comme une ligne horizontale dans le diagramme tandis que la résonance décrit un comportement parabolique, similaire à ce que nous avons vu précédemment avec la Figure 4.1.

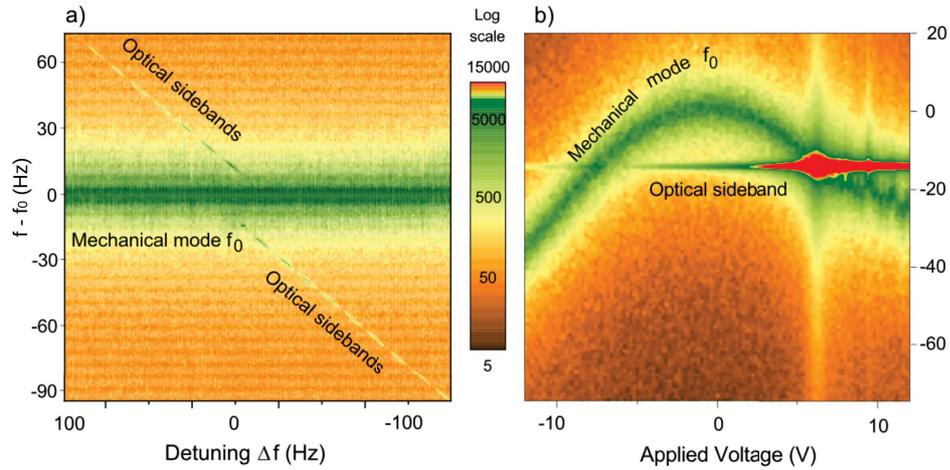


FIGURE 4.9 – (a) Empilements de densités spectrales de puissances (PSD) avec $V_{ext} = 0$ et f_{mod} qui varie. puis avec une évolution de V_{ext} en régime sub-résonance ($\Delta f < 0$) (b). La parabole obtenue peut être mise en relation avec la Figure 4.1. L'échelle de couleur est logarithmique.

Il est important de remarquer ici l'asymétrie du couplage entre l'excitation optique et la résonance mécanique [100]. En effet, lorsque f_0 croise f_{mod} , l'amplitude augmente si $V_{ext} > 0$, alors que si $V_{ext} < 0$, un couplage différent est observé. De plus pour des tensions $V_{ext} > 0$, il est possible de voir que l'amplitude de l'excitation optique augmente progressivement avant même d'atteindre f_{mod} , aux alentours de 6 V. Pour des tensions supérieures à 7 V, la fréquence de résonance semble perturbée par l'excitation optique. L'échelle de couleur est ici logarithmique, ce qui souligne le contraste des amplitudes atteintes.

Les Figures 4.10 (b) et (c) montrent le signal fréquentiel de l'amplitude pour des tensions V_{ext} de +2,3 et -2,3 V, respectivement. Il est possible de voir le pic induit par le bruit thermique, apparaissant comme une fonction lorentzienne large centrée sur f_0 et dont l'amplitude n'est pas influencée par V_{ext} . À l'inverse, le pic d'excitation optique, plus fin, voit son amplitude dépendre grandement de V_{ext} .

Une possibilité pour expliquer cette asymétrie, est de considérer le mouvement du levier comme un oscillateur harmonique, mais que le changement de signe de V_{ext} modifie l'excitation optique. Le levier utilisé n'est pas métallisé sur sa face inférieure. Suite à nos précédentes discussions, nous nous attendons à l'apparition d'effets photovoltaïques lorsque la pointe en silicium est illuminée. Le changement du CPD de la pointe peut être alors déterminé. Nous trouvons qu'une variation de charge totale d'un électron unique e^- est suffisante pour expliquer la différence de force excitatrice. Dans ce cas, le

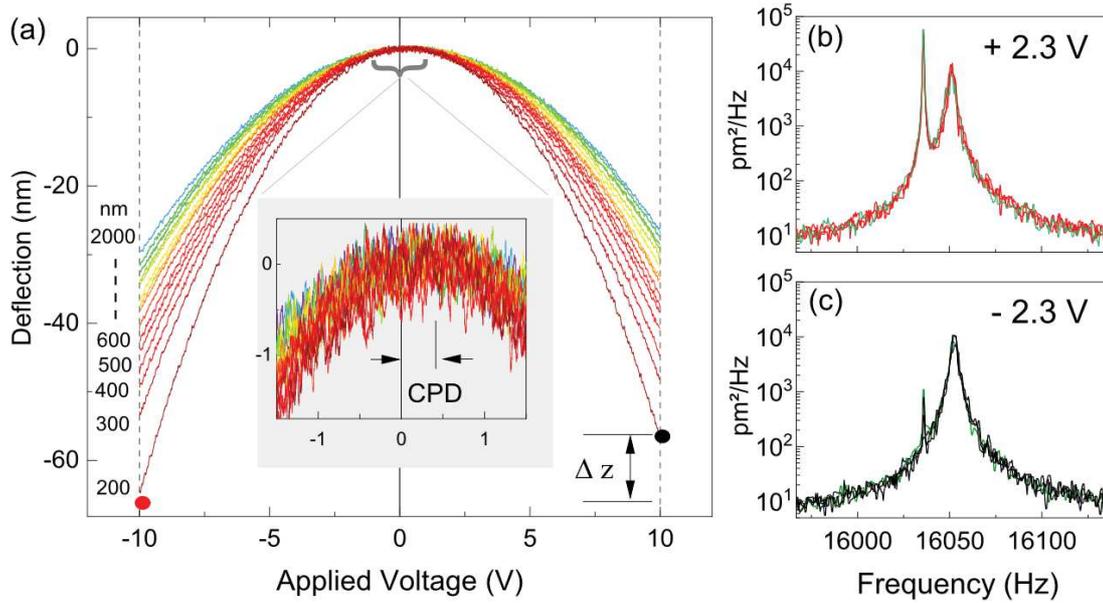


FIGURE 4.10 – (a) Déflexion statique verticale du levier en fonction de la tension externe appliquée, prises à plusieurs distances pointe-surface de 200 nm pour les courbes rouges à 2 μm pour les courbes bleues, sans excitation laser. (b) et (c) affichent les signaux de PSD obtenus pour des tensions appliquées de +2,3 V et -2,3 V, respectivement, en gardant la même excitation optique. Le pic central correspond au bruit thermique, localisé à la résonance f_0 . Le pic plus fin correspond à l’excitation optique, avec $\Delta f = -18$ Hz. Il y a trois spectres sur chaque graphique, afin de montrer la reproductibilité.

signe de V_{ext} joue un rôle essentiel car le SPV entraîne un décalage de CPD ayant toujours le même signe. La charge de surface introduite par SPV s’ajoute ou se soustrait à la charge apportée par V_{ext} .

Nous pouvons considérer $V_{OFF} = V_{ext}$ la tension totale ressentie par le levier lors d’une extinction, exerçant une force attractive $F_{OFF} \propto -V_{OFF}^2$. Par ailleurs $V_{ON} = V_{ext} + SPV$ la tension totale lors d’une illumination, exerçant une force attractive $F_{ON} \propto -V_{ON}^2$. Afin de faciliter l’explication, nous considérons un CPD initial nul. Si nous appliquons maintenant $V_{ext} = \pm 2,3$ V au système, il est naturel de remarquer que $V_{ON} = SPV \pm 2,3$ V. La différence de potentiel totale, et donc la force électrostatique ressentie par le levier, se comportera différemment selon le signe de V_{ext} , lors d’une illumination.

La Figure 4.11 (a) schématise l’évolution parabolique de la fréquence de résonance du levier en fonction de V_{ext} , lors d’une extinction et d’une illumination. Comme discuté précédemment, le SPV se manifeste par un décalage latéral de la parabole (ici vers la gauche), lorsque le laser est allumé. Si nous voulons évaluer la résonance lorsque $V_{ext} = -2,3$ V, nous remarquons que l’illumination augmente f_0 ,

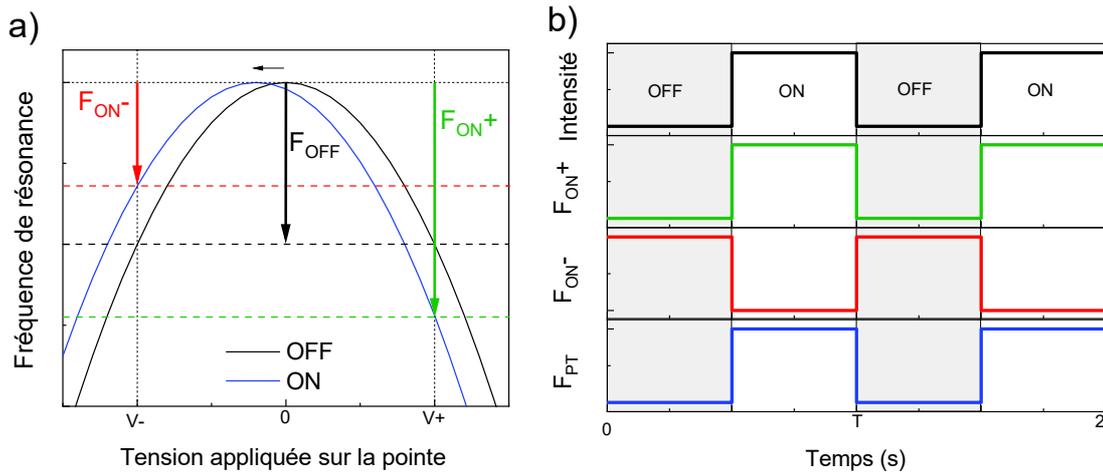


FIGURE 4.11 – (a) Schéma de l'évolution parabolique de la fréquence de résonance en fonction de V_{ext} , pour une illumination (en bleu) et une extinction (en noir). Les flèches indiquent ici la chute de résonance du système lors de l'application d'une tension extérieure $\pm V$. (b) Schémas des signaux temporels de l'intensité lumineuse (noir), F_{PV+} (vert), F_{PV-} (rouge) et F_{PT} (bleu). On remarque ici les différences de phases entre les signaux, expliquant le comportement des interférences entre F_{PV} et F_{PT} .

ce qui traduit une diminution du gradient des forces extérieures d'après la relation 1.6. Nous pouvons donc en conclure que $|F_{ON}| < |F_{OFF}|$ pour des tensions V_{ext} négatives. Similairement, quand $V_{ext} = +2,3$ V, la résonance chute quand la pointe est éclairée, indiquant que $|F_{ON}| > |F_{OFF}|$. Dans le premier cas, la lumière diminue la force électrostatique attractive, ce qui peut se voir comme l'introduction d'une force répulsive lors d'une illumination, tandis que dans le second cas, la lumière renforce le caractère attractif de cette interaction.

La seconde source d'excitation photo-induite du levier est de nature photo-thermique. Celle-ci ne dépend pas de V_{ext} et sera considérée constante lors des variations de ce dernier. L'effet photo-thermique est responsable notamment de la présence d'une amplitude photo-induite lorsque V_{ext} est très faible. Nous avons vu précédemment que cette interaction a une dynamique lente (de l'ordre de la ms) vis à vis de la fréquence de modulation du laser (centaine de kHz), il est donc difficile de déterminer la phase de cette excitation. Néanmoins, la Figure 4.9 (b) nous indique une chute de l'amplitude photo-induite pour des V_{ext} négatifs extrêmes, tendant à annuler le signal. À l'inverse, l'amplitude photo-induite augmente considérablement pour les V_{ext} positifs. Ces observations permettent de conclure que les forces photo-thermiques F_{PT} sont en opposition de phase avec les forces photo-voltaïques F_{PV}

lorsque $V_{ext} < 0$, et que F_{PT} et F_{PV} sont en phase quand $V_{ext} > 0$. Les signaux temporels des forces concernées sont schématisés dans la Figure 4.11 (b).

Il nous est également possible de modéliser le levier comme un oscillateur harmonique soumis à ces deux forces optiques excitatrices : la première causée par l'effet photo-thermique F_{PT} (toujours en phase avec la modulation lumineuse), et la seconde induite par la variation de charge due au SPV (dont la phase dépend du signe de la différence de potentiel appliquée). L'équation du mouvement s'écrit alors :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -kz - \frac{\sqrt{km}}{Q} \frac{dz}{dt} + F_{PT}(t) + F_{PV}(t) + \sqrt{2C} \eta(t) \quad (4.6)$$

où z représente ici la déflexion du levier ayant pour origine la position d'équilibre à $V = 0$, et le dernier terme décrit les effets du bruit thermique. Les forces issues des effets photo-thermiques et photovoltaïques sont définies par :

$$F_{PT} = F_{PT_0} [1 + \cos(2\pi f_{mod} t)] \quad (4.7)$$

$$F_{PV} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{[q_0 + \Delta q(1 + \cos(2\pi f_{mod} t))]^2}{(H + z)^2} \quad (4.8)$$

où H représente ici la hauteur pointe-échantillon à l'équilibre. q_0 est la charge donnée par l'application de V_{ext} , qui varie de Δq comme fonction du temps, dû au photo-voltage. Le terme $1 + \cos(2\pi f_{mod} t)$ est utilisé ici pour décrire la modulation temporelle de l'intensité lumineuse et nous assumons que la pointe se comporte comme une charge ponctuelle pour faciliter les calculs.

Le signe de Δq est défini par la structure de bande du semi-conducteur, le signe de q_0 dépend de V_{ext} . Comme discuté précédemment, les deux forces excitatrices F_{PT} et F_{PV} peuvent interférer de manière constructive ou destructive en fonction du signe de V_{ext} (donc du signe de q_0).

Les Figures 4.12 (a) et (b) font apparaître deux diagrammes de PSD calculés. Une excitation asymétrique est visible dans les deux cas, en accord avec les mesures expérimentales. L'asymétrie plus forte en Figure 4.12 (b) est due à une valeur de Δq plus importante (Tableau 4.3).

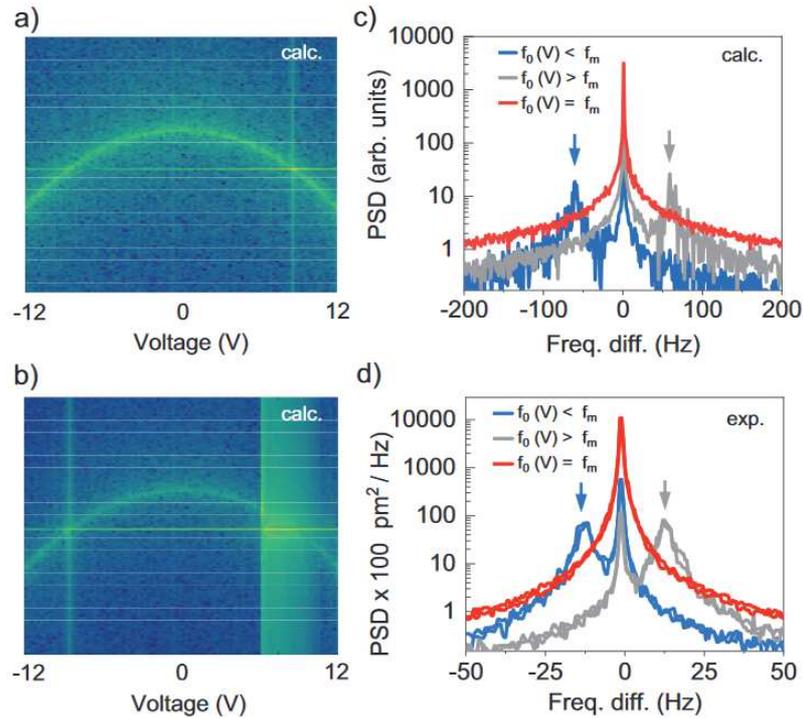


FIGURE 4.12 – (a) et (b) Diagrammes obtenus en faisant une analyse de Fourier sur les simulations de signaux temporels du levier, pour différentes tensions appliquées. La différence entre (a) et (b) est une charge induite via effet photo-voltaïque Δq légèrement plus grande en (b) (voir le Tableau 4.3). PSD calculées (c) et expérimentales (d) pour trois V_{ext} différents, décalant la résonance f_0 à des fréquences plus hautes (en gris), égales (en rouge), ou plus basse (en bleu) que f_{mod} . Les paramètres utilisés apparaissent dans le Tableau 4.3.

k	0,0015	N/m	f_{mod}	$f_0 - 75$	Hz
f_0	13000	Hz	q_0	200	e^-/V
Q	2500	-	F_{PT_0}	0,09 (a) 3,6 (b)	pN
H	2000	nm	Δq	0,5 (a) 15 (b)	e^-
C	$1,35 \cdot 10^{-19}$	N^2			

TABLE 4.1 – Paramètres utilisés pour les simulations numériques de la Figure 4.12

Afin de comparer les résultats expérimentaux à nos simulations numériques, les Figures 4.12 (c) et (d) montrent des exemples de densité spectrale de puissance. Les pics les plus larges représentent le pic dû au bruit thermique du premier mode de résonance f_0 , dont la position fréquentielle varie avec

les forces électrostatiques, et donc avec la tension appliquée V_{ext} . La résonance f_0 coïncide avec la fréquence de modulation f_{mod} pour un Δf nul (courbes rouges).

Cette asymétrie peut également être observée en effectuant des rampes verticales, tout en changeant la tension appliquée sur la pointe, rampe après rampe. La Figure 4.13 montre l'évolution spatiale de l'amplitude photo-induite (a) et de la phase (c). La différence de potentiel appliquée varie de -3 V pour les courbes rouges à +3 V pour les courbes vertes, par pas de 100 mV. Les spectres électrostatiques de l'amplitude (b) et de la phase (d) sont récupérés à différentes hauteurs, en coupant les signaux spatiaux de la Figure 4.13(a) et (c) à différentes hauteurs z , schématisées par des lignes discontinues de couleur correspondantes.

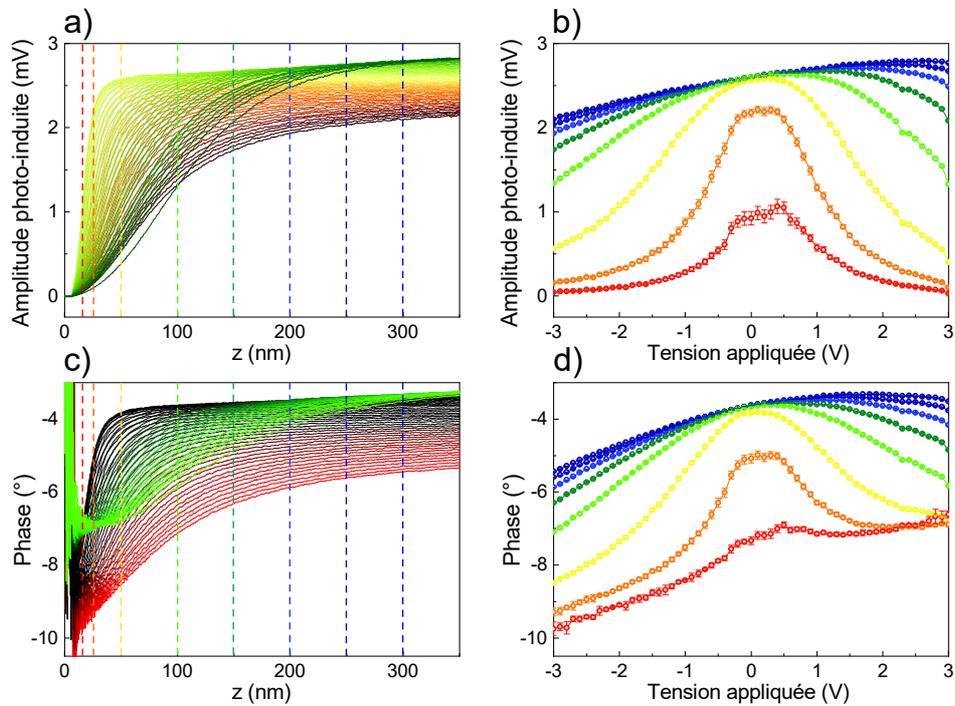


FIGURE 4.13 – Évolution spatiale de l'amplitude photo-induite (a) et de la phase (c) pour différentes tensions appliquées, allant de -3 V (en rouge) à +3 V (en vert). Évolution de l'amplitude photo-induite (b) et de la phase (d) en fonction de V_{ext} à différentes distances pointe-surface, de 30 nm (en bleu) à 15 nm (en rouge). Chaque courbe vient d'une coupe des figures (a) et (b) schématisé par les pointillés de couleurs correspondantes.

De manière similaire à l'expérience précédente réalisée avec des spectres PSD, le montage est ici constitué d'un échantillon d'ITO et d'un levier en silicium, éclairé sur la pointe. La tension extérieure est cette fois-ci appliquée sur l'échantillon, et non pas sur la pointe. L'axe de la tension appliquée est

donc renversé par rapport aux cas de figures étudiés précédemment, et affichent un V_{CPD} et un SPV de signe opposé.

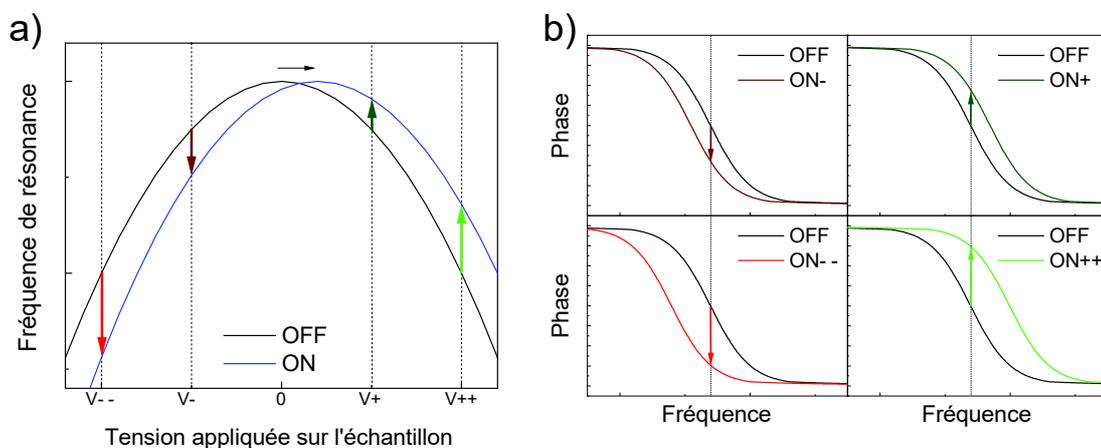


FIGURE 4.14 – (a) Schéma de l'évolution parabolique de la résonance en fonction de V_{ext} lors d'une illumination (en bleu) et d'une extinction (en noir). Les flèches indiquent la diminution ou l'augmentation de f_0 apportée par la présence de la lumière, pour quatre configurations de tensions appliquées. (b) Schémas des signaux fréquentiels de la phase lors d'une illumination, pour quatre V_{ext} différents, mettant en évidence les décalages de résonance induits par la lumière et la chute ou le gain de phase que l'on récupère.

En effet, nous pouvons noter une déformation importante des paraboles [Figure 4.13 (b) et (d)], qui perdent la symétrie apportée par la forme quadratique des forces électrostatiques. Le signal de phase est particulièrement modifié. Ainsi, l'effet photo-voltaïque, qui, en modifiant le potentiel de contact, décale latéralement les paraboles de résonances, comme discuté en 4.2. Cette modification latérale fait que selon le signe de V_{ext} , l'illumination entraîne une augmentation ou une diminution de la fréquence de résonance f_0 . Ce phénomène est schématisé dans la Figure 4.14 (a) où les flèches vertes et rouges montrent l'augmentation ou la diminution de f_0 lorsque le système est irradié, pour des signes de V_{ext} positifs ou négatifs, respectivement. Ce décalage de résonance modifie la phase mesurée, comme schématisée dans la Figure 4.14 (b), où nous pouvons observer que le laser provoque une chute de phase si $V_{ext} < 0$, et un gain de phase si $V_{ext} > 0$, en accord avec les résultats expérimentaux de la Figure 4.13 (d).

Nous avons pu observer que le montage expérimental utilisé est sensible aux effets de phototension pouvant apparaître sur des matériaux semi-conducteurs. Ces effets peuvent jouer un rôle conséquent dans les forces optiques mesurées, et il est nécessaire de les prendre en considération.

Chapitre 5

Mesures PiFM

Les études présentées dans les deux chapitres précédents sont essentielles pour la compréhension des interactions entre le laser et l'AFM. Celles-ci sont des considérations/observations qui se sont initialement révélées lors de mesures d'imagerie et de spectroscopie PiFM. Leur implication dans les mesures PiFM était souvent une source d'incompréhension lors de la variation des certains paramètres, notamment la puissance, la focalisation laser, et le changement de la longueur d'onde. Ce chapitre abordera l'imagerie PiFM que nous avons effectuée sur des échantillons de différentes natures. Nous discuterons de différents paramètres qui influencent le signal obtenu, en particulier la fréquence de modulation de l'intensité lumineuse, ou encore la hauteur z à laquelle la pointe balaie la surface. Enfin, nous présenterons des mesures spectrales, que nous mettrons en relation avec des simulations numériques, réalisées selon le modèle théorique présenté dans la partie 2.2.1.

5.1 La fréquence de modulation

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'un gradient de force modifie la fréquence de résonance d'un levier d'AFM, selon l'équation 1.6. Or, les forces optiques en présence lors d'une absorption, comportent une composante locale, la force de gradient F_{grad} . Celle-ci varie donc selon la distance pointe-surface z , comme discuté en 1.2.1. En balayant une surface illuminée, la pointe peut alors détecter localement les forces optiques, dont le gradient agit sur la fréquence de résonance

du levier f_0 , permettant la détection. Ce phénomène est schématisé par la Figure 2.8 (b) qui montre, pour une hauteur z similaire, une fréquence de résonance différente si la pointe se trouve au dessus d'une surface de verre ou d'un échantillon en or. Ceci est rendu possible par la différence d'absorption optique entre les deux matériaux dans la gamme spectrale considérée.

Plus spécifiquement, lorsque la pointe balaie une surface, la fréquence de résonance f_0 du levier est décalée dès lors que la zone survolée présente une forte force de gradient F_{grad} . Ce décalage est toujours vers des fréquences plus faibles à cause du caractère attractif des forces ressenties. Si f_0 se rapproche ou s'éloigne de f_{mod} , l'amplitude photo-induite détectée par le lock-in sera exaltée ou diminuée. Moduler l'intensité lumineuse en mode sub-résonance avec $f_{mod} < f_0$ ou supra-résonance ($f_{mod} > f_0$) joue un rôle sur le contraste détecté lors d'une mesure effectuée sur un milieu qui comprend deux zones d'absorption différentes.

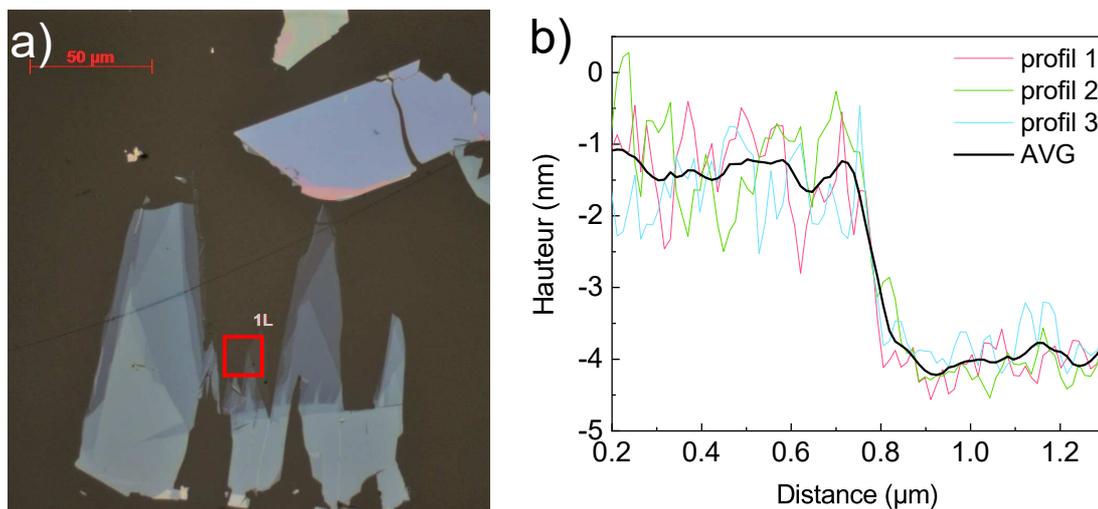


FIGURE 5.1 – (a) Imagerie optique d'un échantillon de MoS₂ étudié, le carré rouge indique la zone étudiée par l'AFM. (b) Profil de topographie mesurant la hauteur d'un dépôt de MoS₂ sur le verre. Ici une hauteur de 3 nm correspond à 2 couches superposées.

Nous avons étudié ce mécanisme de contraste de signal photo-induit dans un premier temps sur un échantillon de disulfure de molybdène (MoS₂), déposé sur un substrat de verre. La Figure 5.1 (a) présente une image optique de l'échantillon étudié, sur laquelle il est possible d'observer l'état du dépôt à grande échelle. Les couches de MoS₂ ont été exfoliées mécaniquement puis déposées sur un substrat de verre de 300 μm d'épaisseur. L'échantillon présente un empilement plusieurs couches

monoatomiques. L'étude a été réalisée sur une zone présentant une bordure de dépôt afin de détecter la différence entre le substrat et l'échantillon de MoS₂. Le MoS₂ est un matériau intéressant à étudier, hormis sa nature semi-conductrice, car il présente des pics d'absorption pour des énergies comprises dans le domaine du visible. La structure de bande d'une bi-couche de MoS₂, montrée dans la Figure 5.2 (b) fait apparaître les transitions inter-bandes responsables de ces absorptions optiques.

Bien qu'il soit possible optiquement de différencier des zones spatiales par le nombre de couches de MoS₂ qui les composent, une topographie à l'aide de l'AFM nous permet de mesurer l'épaisseur de l'échantillon déposé et donc de donner une estimation sur le nombre de couches qui le composent. La Figure 5.1 (b) fait apparaître un profil de topographie pris en bordure d'échantillon. La partie supérieure est donc prise au dessus du MoS₂ tandis que la partie inférieure est mesurée sur le substrat de verre, comme observé sur les profils réalisés sur les deux matériaux. Dans ce cas précis, l'épaisseur de MoS₂ mesure environ 3 nm, ce qui nous laisse prédire un empilement de quelques couches mono-atomiques seulement. La mesure par AFM du nombre exact de couches pour ces systèmes reste un sujet d'étude [101].

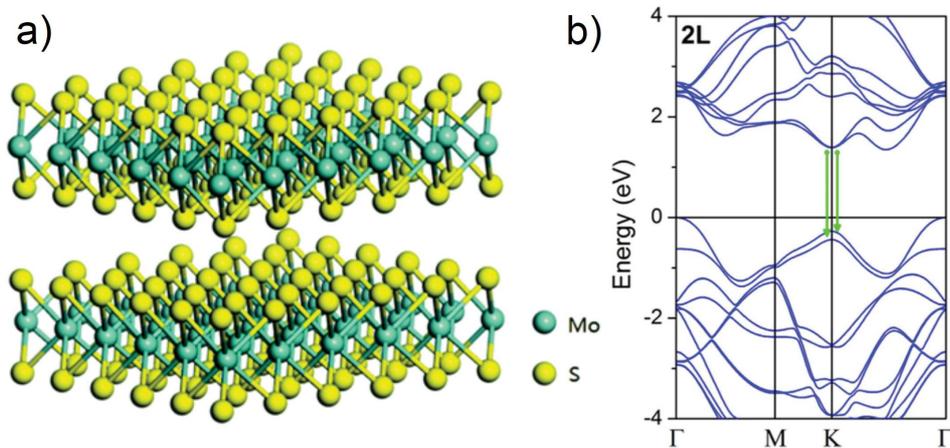


FIGURE 5.2 – (a) Schéma de la structure d'un feuillet de MoS₂. Les sphères vertes et jaunes représentent des atomes de molybdène et de soufre, respectivement [102]. (b) Structure de bande électronique d'une bicouche de MoS₂ obtenue par calcul de DFT [103]. Les transitions inter-bandes directes sont représentées par les flèches vertes.

Les Figures 5.3 (a) et (d) présentent des topographies de la zone étudiée. La nécessité de faire l'étude PiFM en bordure d'échantillon, donc de balayer à la fois le MoS₂ et le substrat de verre, réside dans le fait qu'il est avantageux d'avoir un signal de référence. Le signal obtenu sur le substrat sert

donc de référence. Les Figures 5.3 (b) et (e) font apparaître la cartographie des forces optiques de la même zone, en paramétrant la fréquence de modulation f_{mod} afin d'être en état de supra-résonance (b) et de sub-résonance (e), respectivement. La présence d'un contraste fort entre le MoS₂ et le substrat de verre permet de différencier facilement les deux matériaux, alors que cela est moins évident sur les signaux de topographie. Le PiFM permet donc de discriminer deux matériaux en fonction de leurs propriétés optiques avec une bonne résolution spatiale, grâce à la forte localisation des forces optiques.

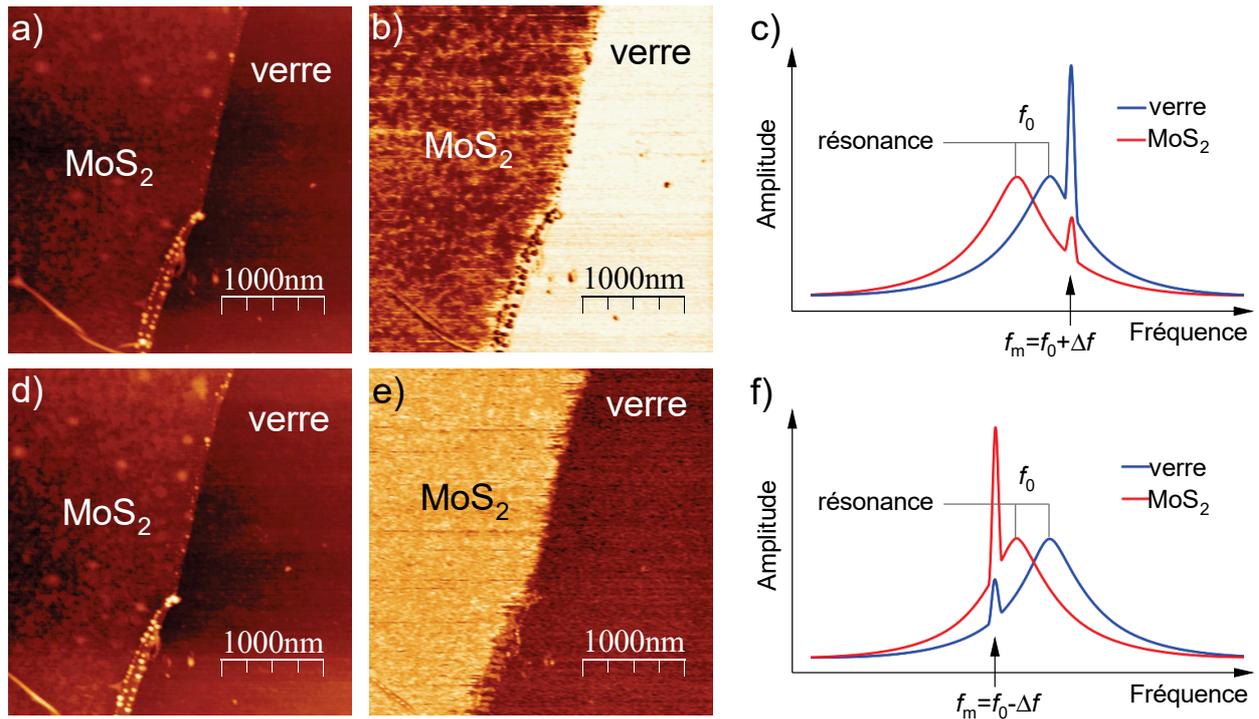


FIGURE 5.3 – (a) et (d) Topographies de la zone de MoS₂ balayée par l'AFM. Cartographies du signal PiFM mesuré pour une modulation en supra-résonance (b) ou en sub-résonance (e), une inversion de contraste est observée selon f_{mod} . Schémas montrant la position fréquentielle de f_0 en fonction de la nature de la surface, ainsi que l'impact qu'a cette position vis à vis de l'amplitude d'excitation choisie en supra-résonance (c) ou en sub-résonance (f). $\lambda = 610$ nm, $z = 16$ nm.

Dans cette étude, la longueur d'onde incidente a été fixée à $\lambda = 610$ nm, proche d'un pic d'absorption optique attendu du MoS₂ [Figure 5.9 (a)]. Le levier utilisé est recouvert d'or sur chacune de ses deux faces. Les effets de photovoltages provenant de la sonde ne sont donc pas attendus. En revanche, la nature semi-conductrice du MoS₂ rend possible l'apparition d'un SPV au niveau de l'échantillon. La fréquence de résonance fondamentale du levier f_0 est de 70 kHz, et est utilisée pour détecter les forces

optiques. La mesure de topographie est effectuée sur le second mode de résonance, $f_1 = 430$ kHz.

Il est possible de remarquer une différence de contraste selon la fréquence de modulation utilisée (sub-résonance ou supra-résonance). Celle-ci est expliquée par une fréquence de résonance f_0 qui est différente lorsque la pointe balaie le MoS₂ ou le substrat de verre. L'excitation optique est alors plus ou moins amplifiée par f_0 . La Figure 5.3 (c) et (f) schématise les positions fréquentielles de la résonance f_0 et l'amplification qu'elle apporte à la modulation optique selon leur éloignement en fréquence $|\Delta f|$. Il est possible d'observer l'évolution de l'amplitude du pic d'excitation en fonction de la position fréquentielle de la résonance, elle-même déterminée par la nature de la surface scannée.

L'observation de ce changement de contraste en fonction du régime sub-résonance ou supra-résonance [Figures 5.3 (b) et (e)] représente une preuve expérimentale que la différence d'amplitude du pic d'excitation optique est due à un décalage en fréquence de la résonance du levier. En particulier dans notre cas, pour une longueur d'onde λ identique et pour une distance pointe-surface inchangée, la résonance est plus fortement décalée vers les basses fréquences si la pointe survole le MoS₂ plutôt que du verre, dû à la différence d'absorption optique.

Également, le comportement semi-conducteur type n du MoS₂ peut entraîner l'apparition d'un photovoltage au sein de l'échantillon, engendrant un mélange de forces photo-induites perçues par l'AFM. Il a été possible de détecter sur ces échantillons un signal PiFM pour des distances pointe-surface allant jusqu'à 80 nm, alors que la force de gradient F_{grad} , engendrée par des interactions dipolaires photo-induites, est attendue à devenir négligeable au delà de 20 nm. En effet, la présence d'interactions pointe-surface induites optiquement pour des distances z aussi importantes indiquerait des effets photovoltaïques, qui génèrent des interactions électrostatiques ayant une plus longue portée ($F_E \propto \frac{1}{z^2}$ tandis que $F_{grad} \propto \frac{1}{z^4}$).

5.2 Sensibilité et résolution

Afin d'étudier plus en détail la résolution latérale, nous avons appliqué notre méthode de mesure sur d'autres échantillons de dimensions nanométriques. Nous avons choisi des nanoparticules d'or sphériques, fonctionnalisées via des ligands organiques. Ces nanoparticules ont été déposées sur des substrats de mica par la méthode de Langmuir-Blodgett [104]. Cette méthode de dépôt permet d'obtenir

des monocouches et bi-couches de nanoparticules présentant une organisation spatiale.

La Figure 5.4 (a) montre une image de topographie toujours réalisée en bordure d'un dépôt composé d'une monocouche de nanoparticules. Le diamètre de ces nanoparticules est de 8 nm, mais la topographie ne permet pas de distinguer individuellement les nanoparticules, qui se trouvent enfouies sous des ligands organiques [105]. Un profil de topographie, présenté dans la Figure 5.5 (a), affiche une hauteur de 12 nm, ce qui confirme l'ensevelissement des particules.

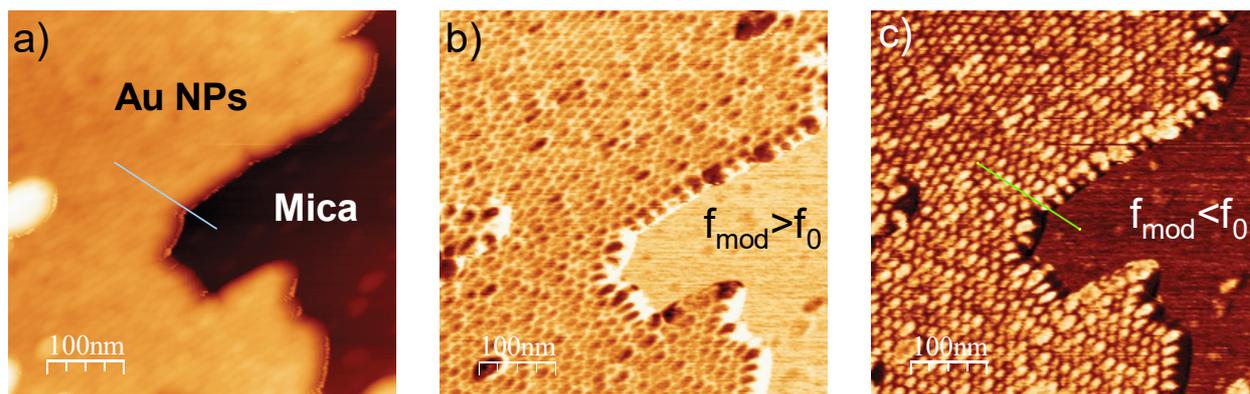


FIGURE 5.4 – (a) Topographie d'une zone présentant une bordure de monocouche de nanoparticules d'or déposée sur un substrat de mica. Les nanoparticules sont enfouies sous une fine couche de ligands organiques, ne permettant pas de dissocier les particules. (b) Cartographie PiFM de la zone en supra-résonance, sur lequel il est possible de distinguer individuellement les NPs. (c) Cartographie PiFM en configuration de sub-résonance, faisant apparaître une inversion du contraste détecté. Hauteur de balayage $z = 9,5$ nm, $\lambda = 530$ nm.

La longueur d'onde incidente est fixée à $\lambda = 530$ nm, avec une largeur de bande spectrale de 10 nm. Le levier utilisé n'est pas métallisé sur la face inférieure, et présente donc un rayon de courbure plus faible ($r < 10$ nm) qu'une pointe métallisée ($r \simeq 50$ nm), afin d'améliorer la résolution. La mesure des forces optiques s'effectue sur le mode de résonance fondamental $f_0 = 162$ kHz, et la topographie se fait sur le second mode $f_1 = 965,6$ kHz. Le balayage s'effectue avec une distance pointe-surface $z = 9,5$ nm.

La Figure 5.4 (b) fait apparaître une cartographie PiFM de la zone étudiée, avec une fréquence de modulation f_{mod} supérieure à f_0 . Un contraste net est visible entre les nanoparticules d'or et la surface de mica, et il est maintenant possible de distinguer individuellement les nanoparticules. La Figure 5.4 (c) montre une cartographie PiFM en sub-résonance de la même zone, faisant apparaître un renver-

sement de contraste. Cet effet, discuté en 5.1, s'applique donc également pour ce type d'échantillon, généralisant la méthode de mesure.

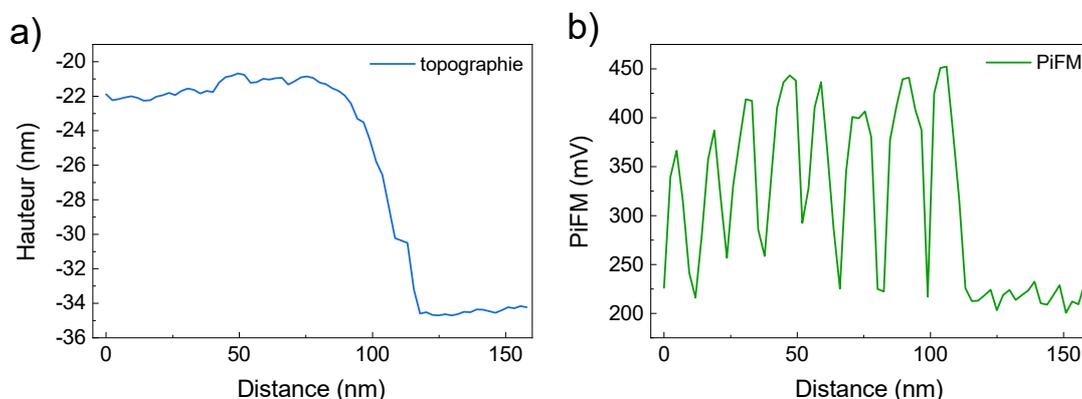


FIGURE 5.5 – (a) Profil de topographie effectué en bordure de la monocouche de nanoparticules d'or de la Figure 5.4. Les ligands organiques sous lesquels sont enfouies les nanoparticules (qui font 8 nm de diamètre) empêche de distinguer celles-ci. (b) Profil du signal PiFM de la même zone, permettant de discerner la présence des nanoparticules de manière individuelle.

La résolution obtenue permet donc d'observer des particules de dimension inférieure à 10 nm. Un autre point important est la possibilité de distinguer individuellement les nanoparticules alors que la topographie ne le permet pas. La Figure 5.5 (a) affiche un profil de topographie sur lequel la rugosité de surface de la monocouche de nanoparticules est d'environ 1 nm. La Figure 5.5 (b) fait apparaître un profil de signal PiFM pris au même endroit. Ce dernier varie de manière importante et permet de discerner les nanoparticules entre elles, ainsi que de mesurer la distance les séparant ($d \simeq 6$ nm). Cette observation démontre que le signal PiFM obtenu dépend des propriétés optiques d'une surface et non d'effets liés à la topographie. La caractère local des forces optiques est déterminant dans ce cas de figure, et il devient intéressant de s'interroger sur la profondeur d'enfouissement à laquelle le système serait capable de ressentir une particule d'or, et donc à la distance pointe-échantillon. Cet aspect reste une perspective intéressante pour des applications futures de la technique PiFM.

5.3 Distance pointe-surface

La méthode de la mesure en deux temps, discutée en 2.1.3, permet de contrôler avec précision la distance pointe surface z lors du balayage. Nous pouvons alors étudier l'évolution spatiale selon l'axe z des forces optiques qui sont ressenties par la pointe.

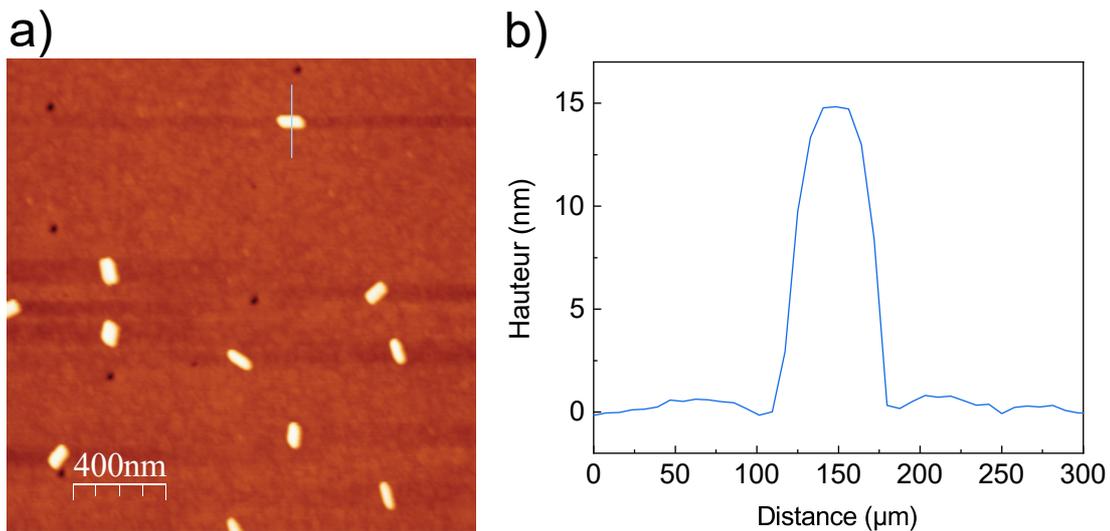


FIGURE 5.6 – (a) Topographie d'un échantillon composé de nanoparticules d'or sous forme de bâtonnets déposés sur un substrat de verre ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$). (b) Profil de topographie montrant une coupe transversale de nanoparticule, récupérée sur le segment vert en (a).

Pour réaliser cette partie, nous avons étudié un échantillon composé de nano-bâtonnets d'or de 15 nm de diamètre et de 80 nm de long, déposés sur un substrat de verre. Les nano-bâtonnets sont fonctionnalisés avec un ligand organique qui empêche leur agrégation (CTAB). Le dépôt sur une lame de verre (lamelle de microscope faisant $170\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) est réalisé par spin-coating. L'excès de ligand organique est nettoyé en plongeant les échantillons dans un bain 50/50 eau-éthanol pendant 15 minutes. Les échantillons sont ensuite rincés à l'acétone puis séchés avec un flux d'argon [106].

La Figure 5.6 (a) donne un exemple de topographie obtenue sur ce type d'échantillon. La densité de nanoparticules est assez élevée pour détecter des nanoparticules facilement, et également suffisamment faible pour pouvoir isoler et étudier des particules uniques. La Figure 5.6 (b) montre un profil tracé sur une nanoparticule, mettant en évidence la rugosité du substrat inférieure à 1 nm et une hauteur de particule de 15 nm.

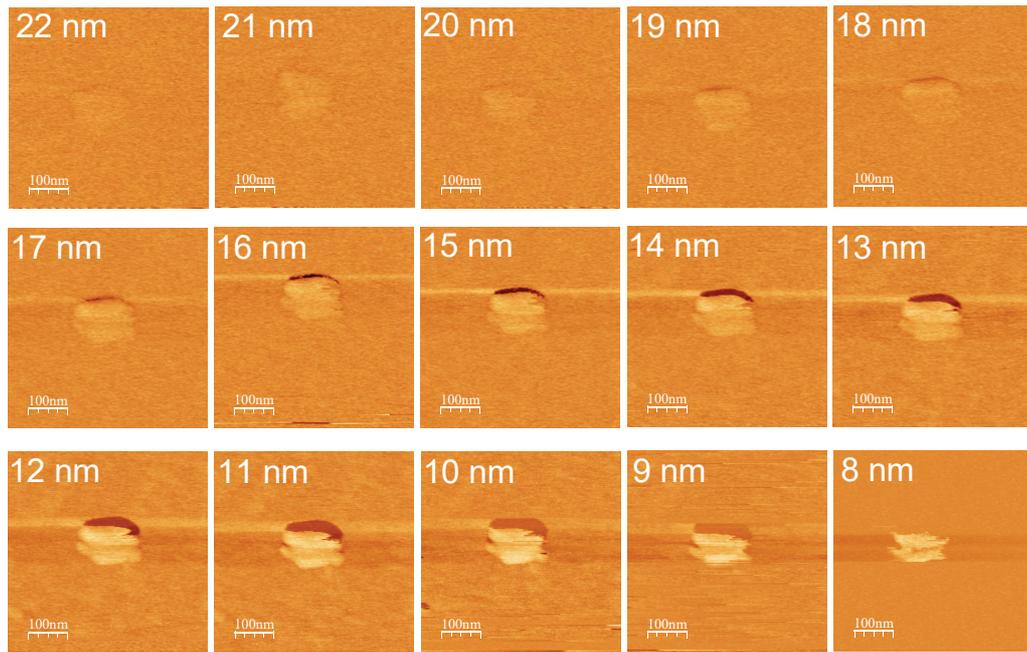


FIGURE 5.7 – Cartographies PiFM prises à différentes hauteurs de vol de la pointe. Une importante évolution de contraste est visible, traduisant une forte localité des forces optiques. La longueur d’onde est fixée à $\lambda = 540$ nm avec une largeur de bande de 10 nm.

La Figure 5.7 montre plusieurs cartographies de signal PiFM prises à des distances pointe-surface différentes. Un contraste permettant de distinguer une nanoparticule se renforce au fur et à mesure que la distance pointe-surface se réduit. Cette observation confirme la forte localisation de la force de gradient F_{grad} , comme attendu lors de nos simulations numériques en 2.2. Il est possible de voir que le contraste est maximisé lorsque $z \simeq 10$ nm, et commence à décroître si la pointe se rapproche d’avantage de la surface, jusqu’à 8 nm. Pour des distances plus faibles, la pointe saute au contact lors du balayage du second passage, du fait des forces de surfaces intrinsèques. À partir de ce point, il devient impossible de mesurer l’état des forces optiques. Cette limitation peut toutefois être contournée par le choix de leviers plus rigides, qui sauteront au contact pour des distances plus faible, permettant d’étendre la plage spatiale pour l’acquisition de données. La courbe de l’évolution du contraste en fonction de la distance est présentée dans la Figure 2.10 (b) et présente un signal qui décroît rapidement, devenant imperceptible pour des distances supérieures à 20 nm. Ceci indiquerait que les forces photo-induites détectées seraient très localisées, provenant donc majoritairement d’interactions dipolaires (qui ont une dispersion en $\frac{1}{z^4}$).

Nous pouvons également remarquer sur la Figure 5.7 que le contraste PiFM sur la particule n'est pas uniforme. En particulier sur ces cartographies, la partie supérieure de la particule présente un contraste sombre qui se renforce quand z diminue. Cette observation peut aussi indiquer des interactions dipolaires avec une symétrie complexe due à une géométrie particulière de la pointe ou de la nanoparticule. Ceci montre aussi la complexité de la formation des images PiFM basées sur des interactions dipolaires photo-induites de courte portée. Dans ce domaine spatial, la forme de la pointe peut jouer un rôle important dans la formation de dipôles images. Cependant, l'information essentielle à retenir de ces images est l'évolution du signal en fonction de la hauteur z de la pointe.

5.4 Spectroscopies

Enfin, le montage expérimental développé permet de modifier la longueur d'onde du faisceau laser incident, afin d'observer l'évolution spectrale des forces optiques. Dans cette étude, la puissance lumineuse arrivant dans le système est maintenue constante pour chaque longueur d'onde utilisée. Cet aspect est essentiel et a représenté un élément déterminant tout au long de ces travaux de développements instrumentaux et d'analyse de résultats. La biréfringence du modulateur électro-optique dépend légèrement de la longueur d'onde et il est également nécessaire de rectifier la modulation de l'intensité lumineuse lorsque λ est modifiée.

5.4.1 MoS₂ - WS₂

Pour réaliser des mesures de spectroscopie locale, une première méthode consiste à stopper les mouvements latéraux de la pointe. Celle-ci balaie alors toujours la même ligne, de manière longitudinale, à travers la bordure du dépôt. La longueur d'onde de la lumière est progressivement modifiée, et le signal est ainsi enregistré ligne par ligne en reconstruisant une image où l'axe des ordonnées est relié à la longueur d'onde.

La Figure 5.8 (a) montre un signal de topographie présentant une marche entre une bi-couche de MoS₂ et le substrat de verre. Nous pouvons voir que le signal est modifié verticalement, ce qui traduit un léger décalage latéral de notre système au cours du temps. Ce décalage reste cependant très

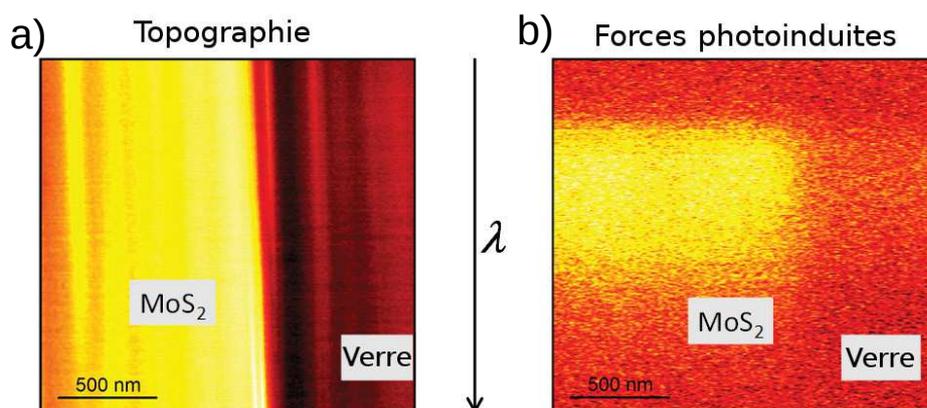


FIGURE 5.8 – (a) Topographie en bordure d’une couche de MoS₂ lorsque le balayage de l’axe y est désactivé. La longueur d’onde d’illumination est progressivement variée lignes après lignes afin de récupérer un spectre. (b) Signal de forces photo-induites acquis selon la variation de λ , qui varie de 1,75 à 2,3 eV.

limité pour les échelles considérées ici. Cette dérive temporelle de la pointe peut s’expliquer par de légères variations des conditions environnementales du système (pression, température), et le temps d’acquisition d’une image. La Figure 5.8 (b) fait apparaître le signal PiFM récupéré, sur lequel une évolution du contraste peut alors se remarquer en fonction de la longueur d’onde incidente. Cette évolution du contraste est marquée sur la couche de MoS₂, pour certaines longueurs d’ondes (zone jaune).

Un profil vertical de la Figure 5.8 (b) permet donc de récupérer l’évolution spectrale du signal PiFM obtenu sur une ligne de balayage. L’avantage de cette méthode de mesure est donc la rapidité d’acquisition d’un spectre de forces optiques, disponible en une seule image. Il est ainsi possible de tracer l’évolution spectrale des forces optiques mesurées sur une ligne de MoS₂, comme le présente la Figure 5.9 (a). De manière similaire, la Figure 5.9 (b) montre l’évolution spectrale du contraste PiFM pris sur un dépôt de disulfure de tungstène (WS₂) sur une lame de verre.

La Figure 5.9 (c) fait apparaître le spectre d’absorption de l’échantillon de MoS₂ étudié, obtenu par une mesure en UV-vis macroscopique, sur un échantillon présentant des feuillets de MoS₂ déposés sur le même type de substrat. Il est possible de remarquer la présence de deux pics d’absorption, pour des énergies de 1,88 eV (659 nm) et 2,01 eV (616 nm). La décomposition du signal PiFM par un fit gaussien met en évidence la présence deux pics pour des énergies similaires [Figure 5.9 (a)].

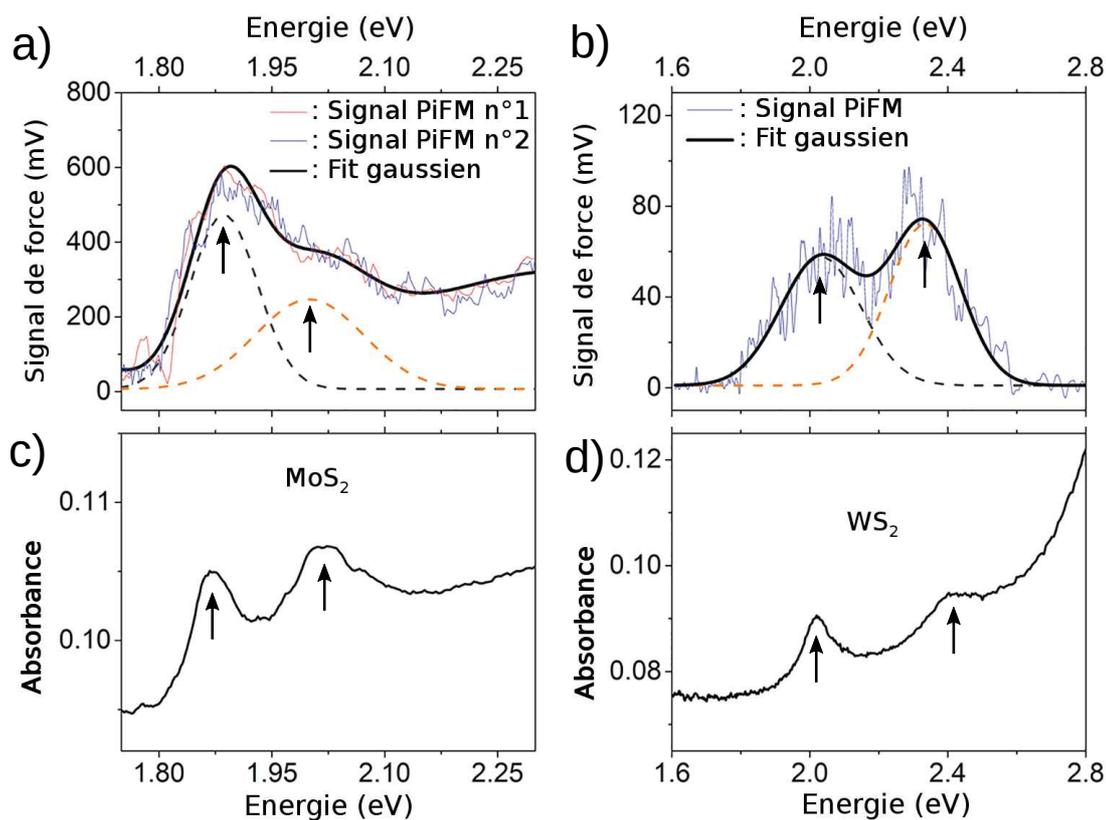


FIGURE 5.9 – Évolution spectrale du contraste PiFM obtenu sur un échantillon de MoS₂ (a) et de WS₂ (b) [107]. La hauteur de balayage est fixée à $z = 16$ nm. (c) et (d) Spectres d'absorption optiques de références obtenus en spectroscopie UV-vis, sur les même échantillons.

Également, la Figure 5.9 (d) montre le spectre d'absorption de l'échantillon de WS₂, obtenu via une mesure similaire en UV-vis. Encore une fois, la décomposition du signal PiFM par un fit gaussien permet de mettre en relation les pics d'amplitude observés, avec ceux obtenus en UV-vis [Figure 5.9 (b)]. Néanmoins, les spectres d'évolution de contraste sont obtenus sur des matériaux semi-conducteurs, pouvant présenter un effet photovoltaïque lors d'une illumination. Il est donc probable que des forces électrostatiques induites par un photovoltage se mêlent aux forces dipolaires F_{grad} , ce qui peut compliquer l'interprétation des spectres de contraste obtenus.

Cependant, l'évolution spectrale du SPV est similaire à celle du coefficient d'absorption α_{abs} du matériau [96]. La mise en relation des mesures spectrales de signal de force avec le spectre d'absorption de l'échantillon indique que les forces optiques mesurées sont dominées par un effet photovoltaïque. Nous avons réalisé ce type de mesures sur les couches de MoS₂ et WS₂ qui ont encore révélés une

bonne résolution spatiale, en particulier pour des longueurs d'onde proches des pics excitoniques [107].

Si cette méthode de mesure spectrale présente l'avantage d'une rapidité d'acquisition de spectre, il n'est possible de caractériser optiquement qu'une faible surface de l'échantillon. Il est intéressant de suivre l'évolution du contraste PiFM en fonction de la longueur d'onde, sur toute la surface d'un échantillon au lieu de se limiter à une ligne de balayage.

5.4.2 Nanoparticules d'or

Cette seconde méthode de spectroscopie consiste donc à cartographier les forces optiques de la zone à étudier, pour chaque longueur d'onde que nous souhaitons considérer. Cela revient à faire une image pour chaque λ . C'est donc une méthode qui, contrairement à précédemment, nécessite, un temps d'acquisition important. Néanmoins, cette méthode permet de visualiser l'évolution spectrale des interactions PiFM spatialement.

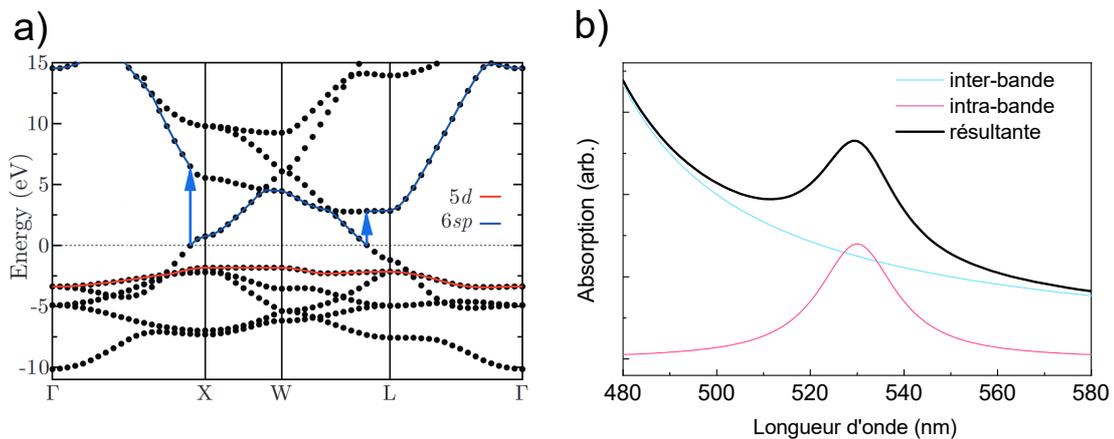


FIGURE 5.10 – (a) Structure de bande de l'or proche du niveau de Fermi, selon différentes directions dans la zone de Brillouin. Les premières transitions inter-bandes disponibles pour l'absorption de la lumière sont représentées par les flèches bleues [108]. (b) Schéma de l'absorption optique d'une nanoparticule d'or (courbe noire), faisant apparaître les composantes d'absorption provenant des transitions inter-bandes (courbe bleue) et intra-bandes plasmoniques (courbe rouge).

Afin d'éviter les effets photovoltaïques provenant de l'échantillon, nous étudions un échantillon composé de nano-bâtonnets d'or déposés sur un substrat de verre. Le levier n'est pas métallisé dans le but de conserver un rayon de courbure de la pointe le plus petit possible. Ceci est nécessaire pour

observer les nanoparticules dans les meilleures conditions. Les effets photovoltaïques provenant du silicium composant le levier et la pointe peuvent être considérés constants sur toute la surface balayée, et ne gênent pas de manière déterminante l'observation d'un contraste PiFM.

Pour faciliter l'interprétation des résultats attendus sur ce type d'échantillon, nous présenterons ci-après une courte description des processus d'absorption de la lumière par des nanoparticules d'or. La Figure 5.10 (a) montre la structure de bande de l'or, faisant apparaître des transitions inter-bandes qui sont schématisées par les flèches bleues. Ces transitions énergétiques expliquent l'allure de l'absorption optique de l'or massif, représentée par la courbe bleue dans la Figure 5.10 (b).

De plus, la dimension des particules d'or est beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. Le champ électrique de l'onde fait alors osciller les charges libres de la NP de manière cohérente. En fonction des dimensions de la nanoparticule, entre autres, certaines longueurs d'ondes rendent ces oscillations résonnantes. L'énergie radiative est alors absorbée par le plasmon de surface localisé, ce qui introduit un pic d'absorption dans le spectre d'absorption du matériau. Ce phénomène, qui tient son origine de transitions intra-bandes, est appelé absorption plasmonique. La Figure 5.10 (b) schématise l'allure d'un spectre d'absorption de nanoparticules d'or (courbe noire). Il est possible de décomposer ce signal en un signal provenant du massif (transitions inter-bandes, en bleu) et un signal provenant des résonances plasmoniques (transition intra-bandes, en rouge).

La Figure 5.11 fait apparaître plusieurs cartographies PiFM de deux nano-bâtonnets déposés sur un substrat de verre, à différentes longueurs d'onde. À l'enregistrement, les signaux comportaient une évolution du signal global (un offset apparaissant sur les particules et le substrat) due aux interactions laser-levier qui varient en fonction de la longueur d'onde, comme discuté en 3.1.2. L'échelle de couleur a ici été ajustée pour permettre de comparer visuellement le contraste entre la nanoparticule d'or et le substrat de verre.

Il devient alors possible d'observer l'évolution du signal PiFM en fonction de la longueur d'onde d'illumination. En particulier, nous pouvons observer une augmentation du contraste de 490 nm à 530 nm, puis une décroissance de ce dernier lorsque la longueur d'onde augmente.

Afin de quantifier les forces mises en jeu, le signal PiFM mesuré sur la nanoparticule est comparé au signal mesuré sur le substrat, qui sert alors de référence. La Figure 5.12 (a) montre une imagerie

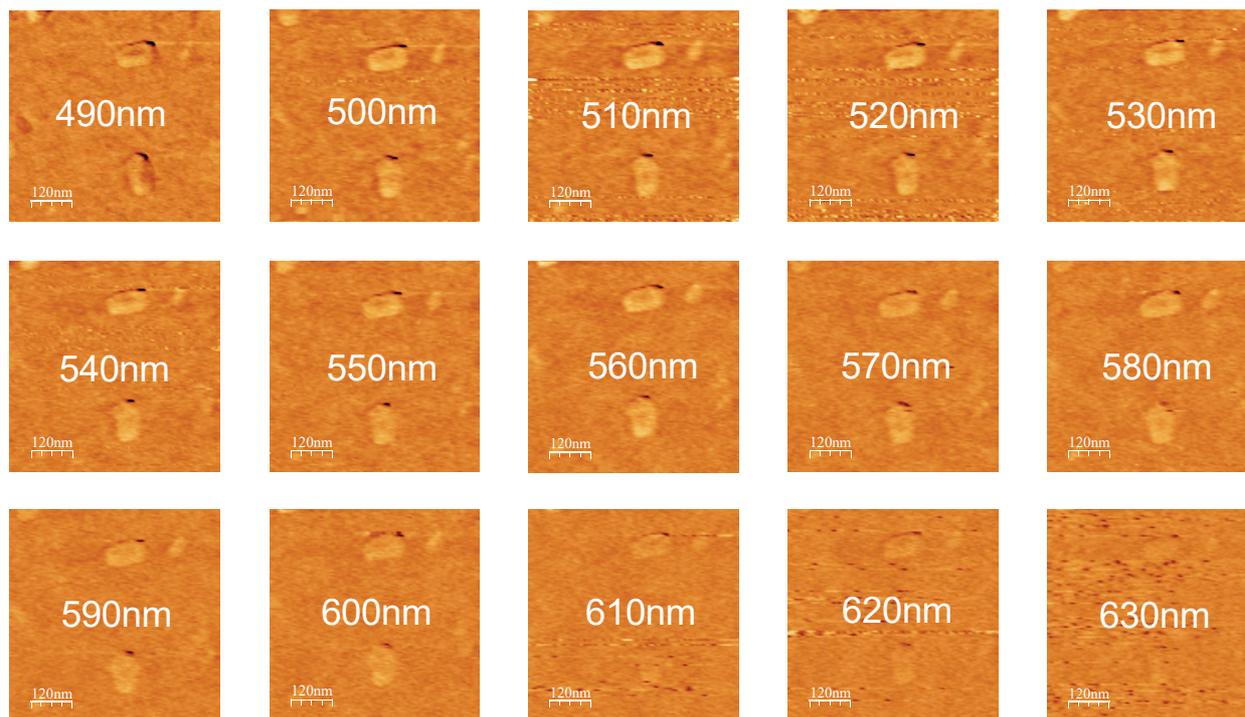


FIGURE 5.11 – Cartographies de signal PiFM pris sur deux nano-bâtonnets d’or déposés sur un substrat de verre. La longueur d’onde d’illumination varie de 490 nm à 630 nm, modifiant le contraste du signal mesuré. La mesure a été effectuée en modulant l’intensité lumineuse en mode supra-résonance. La hauteur de balayage est fixée à $z = 13$ nm, $f_{mod} > f_0$.

PiFM d’une nanoparticule d’or déposée sur un substrat de verre. Les valeurs du signal PiFM sont moyennées sur la surface de la zone à étudier (en bleu) ainsi que sur la surface du substrat (en rouge), qui sert de référence. La différence entre ces deux signaux annule donc les composantes constantes des forces optiques, dont les effets photo-thermiques ou les éventuels effets photovoltaïques provenant du levier. Il est alors possible de quantifier numériquement le contraste, ce qui permet ainsi d’isoler la force optique provenant de la zone étudiée. Il est possible de noter que la particule apparaît comme sombre sur un fond clair, tandis que les autres images présentent un contraste inversé. La particularité de cette mesure est que la pointe utilisée dans ce cas est recouverte d’or tandis qu’une pointe en silicium a été utilisée pour imager les autres nanoparticules.

La Figure 5.12 fait apparaître l’évolution du contraste en fonction de la longueur d’onde d’illumination. La courbe noire est un ajustement polynomial effectué sur la moyenne des données expérimentales, obtenues sur trois nanoparticules différentes (visibles via les courbes bleues, rouges et vertes).

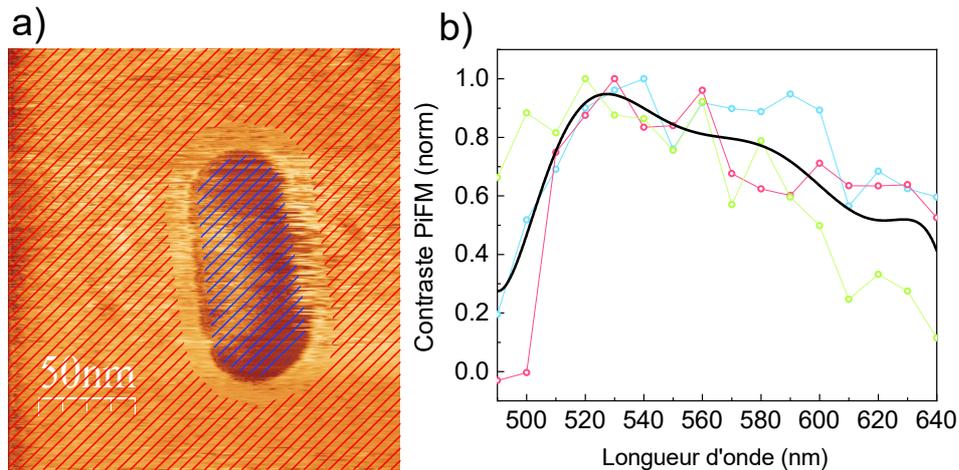


FIGURE 5.12 – (a) Image de contraste PiFM obtenue sur un nano-bâtonnet d’or déposé sur un substrat de verre. Le contraste est calculé numériquement en faisant une différence entre le signal obtenu sur la surface du substrat (hachuré en rouge), et celui obtenu sur la nanoparticule (hachuré en bleu). (b) Évolution spectrale du contraste PiFM de trois nano-bâtonnets d’or différents (courbes rouge, verte et bleue). La courbe noire affiche un ajustement de la moyenne de ces trois signaux. $z = 13$ nm, $f_{mod} > f_0$.

Il est important de rappeler que, contrairement aux signaux obtenus sur des semi-conducteurs comme le MoS₂ et le WS₂, le signal PiFM mesuré ici ne dépend pas linéairement du coefficient d’absorption α_{abs} , comme vu en 1.2.1. Une ressemblance entre un spectre d’absorption de nanoparticules d’or et le spectre de contraste que nous récupérons n’est pas attendue, car le signal obtenu ne dépend pas d’effets photovoltaïques, mais d’interactions dipolaires. Néanmoins, il peut être intéressant de comparer nos mesures expérimentales au modèle théorique vu en 2.2.1.

Les simulations offrent une grande liberté sur les paramètres utilisés. Nous avons vu dans la Figure 2.6 que nous avons accès à l’évolution de l’indice de réfraction complexe \tilde{n} sur une large gamme d’énergie, et ce pour chaque matériaux composant le système. Il est donc possible de réitérer les calculs de force effectués dans la partie 2.2.1, pour différentes longueurs d’onde.

Ainsi, nous sommes en mesure de tracer l’évolution spatiale des amplitudes photo-induites pour différentes longueurs, comme présenté dans la Figure 5.13. Nous pouvons voir dans cette dernière l’impact important de λ sur la dynamique du levier, en particulier sur le régime lointain, régit par les forces non-locales. La force de diffusion (répulsive) est remplacée par une composante non-locale

attractive qui mime le comportement des effets photo-thermiques.

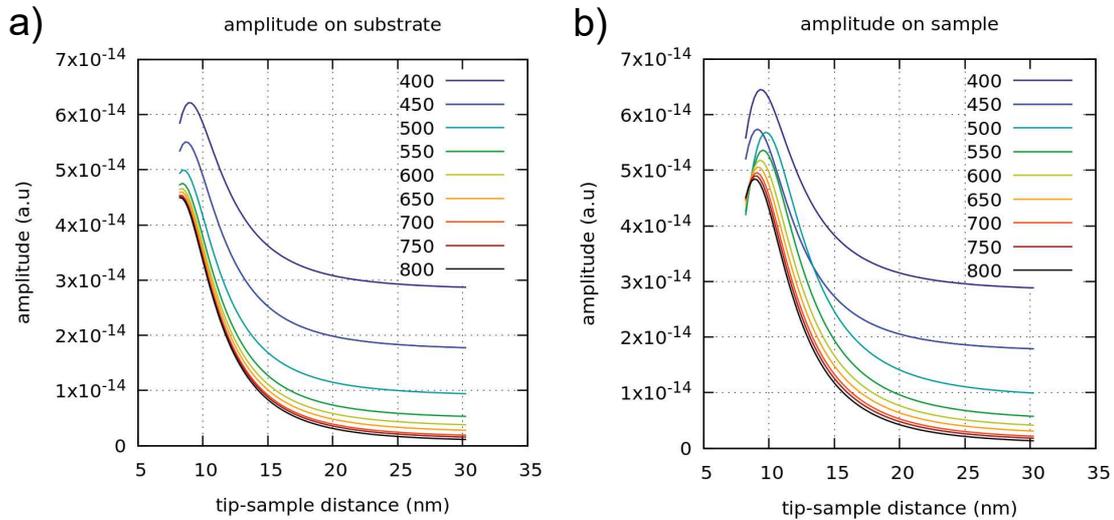


FIGURE 5.13 – Évolution spatiale de l’amplitude photo-induite attendue, pour différentes longueurs d’ondes, lorsque la pointe survole du verre (a) ou de l’or (b). $f_{mod} > f_0$

La différence entre l’amplitude photo-induite au dessus du substrat et au dessus de l’échantillon permet de déterminer l’évolution spatiale du contraste attendu, et ce pour différentes longueurs d’ondes. La Figure 5.14 (a), fait apparaître ce contraste, qui varie de manière significative en fonction de λ .

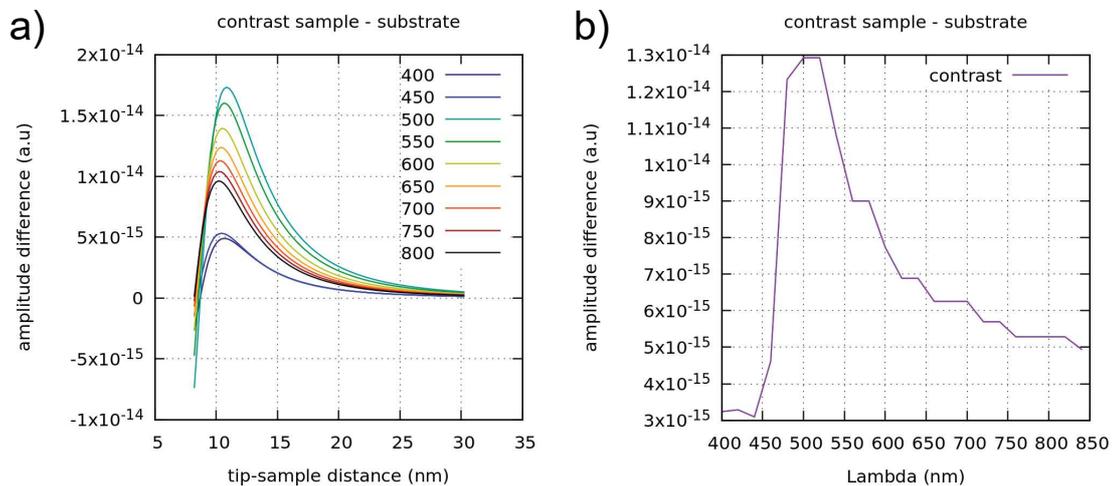


FIGURE 5.14 – (a) Évolution spatiale du contraste attendu, pour plusieurs longueurs d’ondes. (b) Évolution spectrale du contraste attendu pour une distance de mesure de $z = 13$ nm. $f_{mod} > f_0$

Enfin, le spectre de contraste attendu pour une distance pointe-surface fixée à $z = 13$ nm apparaît

dans la Figure 5.14 (b). Il est possible de mettre en relation l'évolution spectrale attendue par le modèle théorique, avec l'évolution spectrale du signal PiFM de la Figure 5.12 (b), obtenue expérimentalement.

Au terme de ces mesures, nous avons pu effectuer des images PiFM en cartographiant les propriétés optiques d'un échantillon. Il a été possible d'étudier le rôle joué par différents paramètres, comme la fréquence de modulation f_{mod} ou encore la hauteur de balayage z . Enfin, des études spectrales ont été réalisées sur des échantillons de différentes natures. Les résultats obtenus permettent de conclure que les forces optiques sont dominées par les effets photovoltaïques si les échantillons sont semi-conducteurs, tandis que les interactions dipolaires dictent le signal photo-induit pour des échantillons métalliques.

Conclusion

Au terme de ces travaux, nous avons mis en place un montage permettant des mesures PiFM, tout en apportant des modifications expérimentales par rapport aux montages exposés dans la littérature. Cela nous a permis de nous affranchir de certaines limitations de la technique. Dans un premier temps, travailler dans un environnement sous vide, tout en défocalisant l'illumination optique nous a permis de limiter les erreurs dues à l'aberration chromatique lors de la modification de la longueur d'onde. Ainsi, le champ électrique de l'onde incidente est également réparti de manière plus homogène sur la surface d'un échantillon, alors qu'une composante verticale difficilement contrôlable, agissant sur les interactions photo-induites, apparaît si la focalisation est trop importante. De plus, nous avons pu repenser la méthode de mesure en utilisant une mesure en deux passages. Cela nous a permis de dissocier la mesure de topographie de la mesure PiFM. Il a donc été possible d'arrêter l'illumination lors de la mesure de topographie et ainsi éviter plusieurs problèmes de mesure, mais aussi de couper l'excitation piézoélectrique du levier lors de la mesure de forces optiques. Ce dernier point nous a permis d'effectuer des images PiFM à des distances pointe-surfaces contrôlées.

Nous avons également pu comparer nos résultats expérimentaux aux modèles théoriques tirés de la littérature, en adaptant les paramètres à nos caractéristiques expérimentales (échantillons, longueur d'onde, etc). Plusieurs simulations numériques ont pu ainsi être réalisées, ce qui a permis une analyse et une compréhension plus adéquate des interactions étudiées. Cela nous a également permis de prendre conscience que les forces optiques non-locales sont dominées par des effets photo-thermiques, dans notre cas. Nous avons pu par la suite caractériser la dynamique des effets photo-thermiques, ainsi que la dépendance de la nature du levier et de la couche le recouvrant.

Les interactions électrostatiques ont également été étudiées, en particulier le potentiel de contact, ainsi que l'effet d'une illumination sur ce dernier. Nous avons pu caractériser les phénomènes de pho-

tovoltage de surface provenant d'une pointe AFM semi-conductrice. Il a alors été possible d'observer le couplage des effets photovoltaïques avec d'autres interactions induites optiquement. L'application d'une différence de potentiel externe permet d'accentuer les effets de SPV, qui peuvent alors compenser les effets photo-thermiques, ou alors s'y ajouter, selon le signe de V_{ext} .

En nous appuyant sur les études précédentes, nous avons appliqué la méthode de mesure PiFM sur différents échantillons afin d'imager leurs propriétés optiques. Nous avons dans un premier temps étudié l'importance de la fréquence de modulation f_{mod} par rapport à la résonance mécanique de la sonde AFM f_0 , qui joue un rôle dominant sur le signal observé. Il a ensuite été possible de caractériser l'évolution du contraste PiFM en fonction de la distance pointe-surface z . Une étude PiFM nous a permis de distinguer individuellement des nanoparticules d'or enfouies sous une couche de ligand organique alors que le signal de topographie ne le permettait pas. La résolution spatiale obtenue est suffisamment fine pour imager des particules de 8 nm de diamètre, séparées les unes des autres par une distance inter-particules d'environ 6 nm.

Enfin, nous avons fait varier la longueur d'onde d'illumination afin de sonder les propriétés spectroscopiques des échantillons. Les spectres de signal de force optique obtenus sur des échantillons semi-conducteurs comme le MoS₂ et le WS₂ varient de manière similaire à leur spectres d'absorption optique respectifs. Nous en avons conclu que les forces induites optiquement sur ce type d'échantillon sont dominées par les interactions photovoltaïques. En appliquant la méthode de mesure sur des nanoparticules métalliques, l'évolution spectrale du signal PiFM a pu être mise en relation avec le modèle théorique des interactions dipolaires, via des simulations numériques. Le montage effectué permet donc de sonder mécaniquement des forces photo-induites, de manière spectrale.

Ces résultats sont encourageants et ouvrent la voie à plusieurs études futures. Par exemple, il a été possible d'observer que le signal optique obtenu sur des échantillons semi-conducteurs dépend à la fois d'effets photovoltaïques et d'interactions dipolaires. Ce mélange de forces photo-induites F_E et F_{grad} rend difficile l'interprétation spectrale des mesures de par leur dépendances différentes vis à vis du coefficient d'absorption. Afin de s'affranchir de cette contrainte, il serait possible d'appliquer la méthode PiFM sur un AFM opérant en mode KPFM. En effet, la différence de potentiel entre la pointe et la surface serait alors compensée à tout moment, ce qui annulerait les forces électrostatiques F_E et permettrait d'isoler les interactions dipolaires.

Également, le montage peut être modifié en remplaçant le filtre analyseur de la Figure 2.4 (b) par une lame à retard $\lambda/4$, qui transforme les ondes périodiquement polarisées rectilignes S et P en sortie de modulateur, en ondes périodiquement polarisées circulaires droites et gauches. Plonger l'environnement pointe-surface dans un champ magnétique permettrait alors la séparation de niveaux d'énergie par effet Zeeman. Le montage serait en mesure de détecter cette séparation grâce au dichroïsme magnétique circulaire (MCD), comme déjà observé à une échelle macroscopique [109]. Cette direction de recherche est actuellement en cours d'exploration car elle pourrait ouvrir la porte à toute une série des mesures de dichroïsme magnétique circulaire sur des nanoparticules uniques. Cela permettrait d'étudier la relation entre la distribution des niveaux électroniques à une échelle énergétique très fine, et l'émergence des propriétés magnétiques.

Bibliographie

- [1] I Chambouleyron, JM Martinez, AC Moretti, and M Mulato. Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra. *Applied Optics*, 36(31) :8238–8247, 1997.
- [2] Kebin Shi, Peng Li, Shizhuo Yin, and Zhiwen Liu. Chromatic confocal microscopy using supercontinuum light. *Optics Express*, 12(10) :2096–2101, 2004.
- [3] Tobias Müller, Christian Schumann, and Annette Kraegeloh. Sted microscopy and its applications : new insights into cellular processes on the nanoscale. *ChemPhysChem*, 13(8) :1986–2000, 2012.
- [4] Gerd Binnig, Calvin F Quate, and Ch Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9) :930, 1986.
- [5] G Binnig, Ch Gerber, E. Stoll, TR Albrecht, and CF Quate. Atomic resolution with atomic force microscope. *EPL (Europhysics Letters)*, 3(12) :1281, 1987.
- [6] Jerry Tersoff and Donald R Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 50(25) :1998, 1983.
- [7] Jerry Tersoff and Donald R Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2) :805, 1985.
- [8] D Rugar, HJ Mamin, P Guethner, SE Lambert, JE Stern, I McFadyen, and T Yogi. Magnetic force microscopy : General principles and application to longitudinal recording media. *Journal of Applied Physics*, 68(3) :1169–1183, 1990.
- [9] Paul Girard. Electrostatic force microscopy : principles and some applications to semiconductors. *Nanotechnology*, 12(4) :485, 2001.

- [10] Elisabeth Soergel. Piezoresponse force microscopy (pfm). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(46) :464003, 2011.
- [11] Manuel Nonnenmacher, MP o’Boyle, and H Kumar Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied physics letters*, 58(25) :2921–2923, 1991.
- [12] Alexandre Dazzi, Craig B Prater, Qichi Hu, D Bruce Chase, John F Rabolt, and Curtis Marcott. Afm–ir : combining atomic force microscopy and infrared spectroscopy for nanoscale chemical characterization. *Applied spectroscopy*, 66(12) :1365–1384, 2012.
- [13] Christian Frétygny and Marie-Claire Boisset. Contact afm on soft surfaces : Elasticity and friction effects. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 5(4-6) :447–453, 1994.
- [14] Martin Benoit and Hermann E Gaub. Measuring cell adhesion forces with the atomic force microscope at the molecular level. *Cells Tissues Organs*, 172(3) :174–189, 2002.
- [15] Yongho Seo and Wonho Jhe. Atomic force microscopy and spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, 71(1) :016101, 2007.
- [16] John E Sader and Suzanne P Jarvis. Interpretation of frequency modulation atomic force microscopy in terms of fractional calculus. *Physical Review B*, 70(1) :012303, 2004.
- [17] Sascha Sadewasser, Philippe Carl, Thilo Glatzel, and Martha Ch Lux-Steiner. Influence of uncompensated electrostatic force on height measurements in non-contact atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 15(2) :S14, 2003.
- [18] Thomas R Albrecht and Calvin F Quate. Atomic resolution with the atomic force microscope on conductors and nonconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 6(2) :271–274, 1988.
- [19] Franz J Giessibl. Afm’s path to atomic resolution. *Materials Today*, 8(5) :32–41, 2005.
- [20] R Lüthi, E Meyer, M Bammerlin, A Baratoff, L Howald, Ch Gerber, and H-J Güntherodt. Ultrahigh vacuum atomic force microscopy : True atomic resolution. *Surface review and letters*, 4(05) :1025–1029, 1997.
- [21] O Kazakova, R Puttock, C Barton, H Corte-León, M Jaafar, V Neu, and A Asenjo. Frontiers of magnetic force microscopy. *Journal of applied Physics*, 125(6) :060901, 2019.
- [22] U Hartmann. Magnetic force microscopy. *Annual review of materials science*, 29(1) :53–87, 1999.

- [23] Wilhelm Melitz, Jian Shen, Andrew C Kummel, and Sangyeob Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface science reports*, 66(1) :1–27, 2011.
- [24] JA Christman, H Maiwa, S-H Kim, AI Kingon, and RJ Nemanich. Piezoelectric measurements with atomic force microscopy. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 541, 1998.
- [25] Tim Burnett, Rositza Yakimova, and Olga Kazakova. Mapping of local electrical properties in epitaxial graphene using electrostatic force microscopy. *Nano letters*, 11(6) :2324–2328, 2011.
- [26] Haojie Lang, Yitian Peng, Xing’an Cao, and Kun Zou. Atomic-scale friction characteristics of graphene under conductive afm with applied voltages. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(22) :25503–25511, 2020.
- [27] S Saraf, R Shikler, J Yang, and Y Rosenwaks. Microscopic surface photovoltage spectroscopy. *Applied physics letters*, 80(14) :2586–2588, 2002.
- [28] Vincenzo Palermo, Matteo Palma, and Paolo Samorì. Electronic characterization of organic thin films by kelvin probe force microscopy. *Advanced materials*, 18(2) :145–164, 2006.
- [29] Ulrich Zerweck, Christian Loppacher, Tobias Otto, Stefan Grafström, and Lukas M Eng. Accuracy and resolution limits of kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 71(12) :125424, 2005.
- [30] Lord Kelvin. V. contact electricity of metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 46(278) :82–120, 1898.
- [31] WA Zisman. A new method of measuring contact potential differences in metals. *Review of Scientific Instruments*, 3(7) :367–370, 1932.
- [32] Zeno Schumacher, Yoichi Miyahara, Andreas Spielhofer, and Peter Grutter. Measurement of surface photovoltage by atomic force microscopy under pulsed illumination. *Physical Review Applied*, 5(4) :044018, 2016.
- [33] JMR Weaver and HK Wickramasinghe. Semiconductor characterization by scanning force microscope surface photovoltage microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 9(3) :1562–1565, 1991.
- [34] V Donchev. Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor materials for optoelectronic applications. *Materials Research Express*, 6(10) :103001, 2019.

- [35] Yann Almadori, Nedjma Bendiab, and Benjamin Grevin. Multimodal kelvin probe force microscopy investigations of a photovoltaic wse₂/mos₂ type-ii interface. *ACS applied materials & interfaces*, 10(1) :1363–1373, 2018.
- [36] Dieter W Pohl, Winfried Denk, and Mark Lanz. Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied physics letters*, 44(7) :651–653, 1984.
- [37] DW Pohl, U Ch Fischer, and UT Dürig. Scanning near-field optical microscopy (snom). *Journal of Microscopy*, 152(3) :853–861, 1988.
- [38] Marjolein Koopman, Alessandra Cambi, Bärbel I de Bakker, Ben Joosten, Carl G Figdor, Niek F van Hulst, and Maria F Garcia-Parajo. Near-field scanning optical microscopy in liquid for high resolution single molecule detection on dendritic cells. *FEBS letters*, 573(1-3) :6–10, 2004.
- [39] Haomin Wang, Le Wang, and Xiaoji G Xu. Scattering-type scanning near-field optical microscopy with low-repetition-rate pulsed light source through phase-domain sampling. *Nature communications*, 7(1) :1–8, 2016.
- [40] Xuezhi Ma, Qiushi Liu, Ning Yu, Da Xu, Sanggon Kim, Zebin Liu, Kaili Jiang, Bryan M Wong, Ruoxue Yan, and Ming Liu. 6 nm super-resolution optical transmission and scattering spectroscopic imaging of carbon nanotubes using a nanometer-scale white light source. *Nature communications*, 12(1) :1–7, 2021.
- [41] A Dazzi, R Prazeres, F Glotin, and JM Ortega. Local infrared microspectroscopy with subwavelength spatial resolution with an atomic force microscope tip used as a photothermal sensor. *Optics letters*, 30(18) :2388–2390, 2005.
- [42] Alexandre Dazzi, F Glotin, and R Carminati. Theory of infrared nanospectroscopy by photothermal induced resonance. *Journal of Applied Physics*, 107(12) :124519, 2010.
- [43] Andrea Centrone. Infrared imaging and spectroscopy beyond the diffraction limit. *Annual review of analytical chemistry*, 8 :101–126, 2015.
- [44] Alexandre Dazzi and Craig B Prater. Afm-ir : Technology and applications in nanoscale infrared spectroscopy and chemical imaging. *Chemical reviews*, 117(7) :5146–5173, 2017.
- [45] Venkatesh Chenniappan, Gilberto A Umana-Membreno, KKMB Dilusha Silva, Hemendra Kala, Adrian J Keating, Mariusz Martyniuk, John M Dell, and Lorenzo Faraone. Characterization and

- modeling of photostriction in silicon cantilevers fabricated on silicon-on-insulator substrates. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 24(1) :182–191, 2014.
- [46] Chen Chen and Zhiguo Yi. Photostrictive effect : Characterization techniques, materials, and applications. *Advanced Functional Materials*, 31(22) :2010706, 2021.
- [47] M Raghu Ramaiah, K Prabakar, and S Tripura Sundari. Role of photostriction and photothermal effects in photon induced deflection of si microcantilevers. *Ultramicroscopy*, 194 :215–220, 2018.
- [48] Glenn C Ratcliff, Dorothy A Erie, and Richard Superfine. Photothermal modulation for oscillating mode atomic force microscopy in solution. *Applied physics letters*, 72(15) :1911–1913, 1998.
- [49] Aleksander Labuda, Kei Kobayashi, Yoichi Miyahara, and Peter Grütter. Retrofitting an atomic force microscope with photothermal excitation for a clean cantilever response in low q environments. *Review of Scientific Instruments*, 83(5) :053703, 2012.
- [50] Yaqin Song, Dragan M Todorovic, Bernard Cretin, Pascal Vairac, Jie Xu, and Jintao Bai. Bending of semiconducting cantilevers under photothermal excitation. *International Journal of Thermophysics*, 35(2) :305–319, 2014.
- [51] FL Degertekin, B Hadimioglu, T Sulchek, and CF Quate. Actuation and characterization of atomic force microscope cantilevers in fluids by acoustic radiation pressure. *Applied Physics Letters*, 78(11) :1628–1630, 2001.
- [52] A Guclu Onaran, F Levent Degertekin, Babur Hadimioglu, Todd Sulchek, and CF Quate. Actuation of atomic force microscope cantilevers in fluids using acoustic radiation pressure. In *Technical Digest. MEMS 2002 IEEE International Conference. Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No. 02CH37266)*, pages 356–359. IEEE, 2002.
- [53] Nobuo Satoh, Jimin Oh, and Takashi Hikiyara. Photo radiation pressure at resonance of frequency modulated micro cantilever. *Nonlinear Theory and Its Applications, IEICE*, 12(4) :718–725, 2021.

- [54] Dakang Ma, Joseph L Garrett, and Jeremy N Munday. Quantitative measurement of radiation pressure on a microcantilever in ambient environment. *Applied Physics Letters*, 106(9) :091107, 2015.
- [55] Dakang Ma and Jeremy N Munday. Measurement of wavelength-dependent radiation pressure from photon reflection and absorption due to thin film interference. *Scientific reports*, 8(1) :1–6, 2018.
- [56] M Raghu Ramaiah and K Prabakar. Effect of bimaterial microcantilever physical dimensions on photothermal sensing characteristics. *Sensors and Actuators A : Physical*, 331 :113039, 2021.
- [57] I Rajapaksa, K Uenal, and H Kumar Wickramasinghe. Image force microscopy of molecular resonance : A microscope principle. *Applied physics letters*, 97(7) :073121, 2010.
- [58] Junghoon Jahng, Eric O Potma, and Eun Seong Lee. Nanoscale spectroscopic origins of photoinduced tip–sample force in the midinfrared. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(52) :26359–26366, 2019.
- [59] Junghoon Jahng, Faezeh Tork Ladani, Ryan Muhammad Khan, and Eric Olaf Potma. Photo-induced force for spectroscopic imaging at the nanoscale. In *Complex Light and Optical Forces X*, volume 9764, pages 168–175. SPIE, 2016.
- [60] Mohammad Almajhadi and H Kumar Wickramasinghe. Contrast and imaging performance in photo induced force microscopy. *Optics Express*, 25(22) :26923–26938, 2017.
- [61] Junghoon Jahng, Jordan Brocious, Dmitry A Fishman, Fei Huang, Xiaowei Li, Venkata Ananth Tamma, H Kumar Wickramasinghe, and Eric Olaf Potma. Gradient and scattering forces in photoinduced force microscopy. *Physical Review B*, 90(15) :155417, 2014.
- [62] Junghoon Jahng, Dmitry A Fishman, Sung Park, Derek B Nowak, Will A Morrison, H Kumar Wickramasinghe, and Eric O Potma. Linear and nonlinear optical spectroscopy at the nanoscale with photoinduced force microscopy. *Accounts of chemical research*, 48(10) :2671–2679, 2015.
- [63] J Yamanishi, Y Naitoh, YJ Li, and Y Sugawara. Heterodyne technique in photoinduced force microscopy with photothermal effect. *Applied Physics Letters*, 110(12) :123102, 2017.
- [64] Junghoon Jahng, Faezeh Tork Ladani, Ryan Muhammad Khan, Xiaowei Li, Eun Seong Lee, and Eric Olaf Potma. Visualizing surface plasmon polaritons by their gradient force. *Optics letters*, 40(21) :5058–5061, 2015.

- [65] Junghoon Jahng, Hyuksang Kwon, and Eun Seong Lee. Photo-induced force microscopy by using quartz tuning-fork sensor. *Sensors*, 19(7) :1530, 2019.
- [66] Dana C Kohlgraf-Owens, Sergey Sukhov, and Aristide Dogariu. Optical-force-induced artifacts in scanning probe microscopy. *Optics letters*, 36(24) :4758–4760, 2011.
- [67] Dana C Kohlgraf-Owens, Sergey Sukhov, Leo Greusard, Yannick De Wilde, and Aristide Dogariu. Optically induced forces in scanning probe microscopy. *Nanophotonics*, 3(1-2) :105–116, 2014.
- [68] Angel Perez-Cruz, Aurelio Dominguez-Gonzalez, Ion Stiharu, and Roque A Osornio-Rios. Optimization of q-factor of afm cantilevers using genetic algorithms. *Ultramicroscopy*, 115 :61–67, 2012.
- [69] Jannis Lübke, Matthias Temmen, Holger Schnieder, and Michael Reichling. Measurement and modelling of non-contact atomic force microscope cantilever properties from ultra-high vacuum to normal pressure conditions. *Measurement Science and Technology*, 22(5) :055501, 2011.
- [70] Masatoshi Yasutake, Takehiro Yamaoka Takehiro Yamaoka, and Yasunori Nagatani Yasunori Nagatani. Instrumentation of the high-vacuum atomic force microscope. *Japanese journal of applied physics*, 35(6S) :3783, 1996.
- [71] Bernard Ouma Alunda and Yong Joong Lee. Cantilever-based sensors for high speed atomic force microscopy. *Sensors*, 20(17) :4784, 2020.
- [72] Ger de Graaf and Reinoud F Wolffenbuttel. Illumination source identification using a cmos optical microsystem. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 53(2) :238–242, 2004.
- [73] Shuhei Nishida, Dai Kobayashi, Hideki Kawakatsu, and Yuki Nishimori. Photothermal excitation of a single-crystalline silicon cantilever for higher vibration modes in liquid. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 27(2) :964–968, 2009.
- [74] M Penedo, A Raman, S Hormeño, I Fernandez-Martinez, M Luna, and F Briones. Enhanced efficiency in the excitation of higher modes for atomic force microscopy and mechanical sensors operated in liquids. *Applied Physics Letters*, 105(17) :173102, 2014.

- [75] FC Nix and D MacNair. The thermal expansion of pure metals : copper, gold, aluminum, nickel, and iron. *Physical Review*, 60(8) :597, 1941.
- [76] Yasumasa Okada and Yozo Tokumaru. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 k. *Journal of applied physics*, 56(2) :314–320, 1984.
- [77] JB Wachtman Jr and DG Lam Jr. Young’s modulus of various refractory materials as a function of temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(5) :254–260, 1959.
- [78] Basile Pottier and Ludovic Bellon. Force microscopy cantilevers locally heated in a fluid : Temperature fields and effects on the dynamics. *Journal of Applied Physics*, 130(12) :124502, 2021.
- [79] Felipe Aguilar Sandoval, Mickael Geitner, Éric Bertin, and Ludovic Bellon. Resonance frequency shift of strongly heated micro-cantilevers. *Journal of Applied Physics*, 117(23) :234503, 2015.
- [80] Seonghwan Kim, Dongkyu Lee, and Thomas Thundat. Photothermal cantilever deflection spectroscopy. *EPJ Techniques and Instrumentation*, 1(1) :7, 2014.
- [81] MD Pichois, MA Hurier, M Vomir, A Barsella, B Donnio, JL Gallani, and MV Rastei. Photothermal plasmonic actuation of micromechanical cantilever beams. *Physical Review Applied*, 15(3) :034020, 2021.
- [82] Daniel Kiracofe, Kei Kobayashi, Aleksander Labuda, Arvind Raman, and Hirofumi Yamada. High efficiency laser photothermal excitation of microcantilever vibrations in air and liquids. *Review of Scientific Instruments*, 82(1) :013702, 2011.
- [83] Massimo Vassalli, Valerio Pini, and Bruno Tiribilli. Role of the driving laser position on atomic force microscopy cantilevers excited by photothermal and radiation pressure effects. *Applied Physics Letters*, 97(14) :143105, 2010.
- [84] D Ramos, J Tamayo, Johann Mertens, and Montserrat Calleja. Photothermal excitation of microcantilevers in liquids. *Journal of applied physics*, 99(12) :124904, 2006.
- [85] Stefan W Stahl, Elias M Puchner, and Hermann E Gaub. Photothermal cantilever actuation for fast single-molecule force spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 80(7) :073702, 2009.

- [86] Hans-Jürgen Butt. Electrostatic interaction in atomic force microscopy. *Biophysical journal*, 60(4) :777–785, 1991.
- [87] S Belaidi, P Girard, and G Leveque. Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy : Modelization and comparison with analytic expressions. *Journal of applied physics*, 81(3) :1023–1030, 1997.
- [88] BM Law and Francois Rieutord. Electrostatic forces in atomic force microscopy. *physical Review B*, 66(3) :035402, 2002.
- [89] Y Rosenwaks, R Shikler, Th Glatzel, and S Sadewasser. Kelvin probe force microscopy of semiconductor surface defects. *Physical Review B*, 70(8) :085320, 2004.
- [90] CH Lei, Arindam Das, Martin Elliott, and John Emyr Macdonald. Quantitative electrostatic force microscopy-phase measurements. *Nanotechnology*, 15(5) :627, 2004.
- [91] K Wandelt. The local work function : Concept and implications. *Applied surface science*, 111 :1–10, 1997.
- [92] Franck Bocquet, Laurent Nony, Christian Loppacher, and Thilo Glatzel. Analytical approach to the local contact potential difference on (001) ionic surfaces : Implications for kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 78(3) :035410, 2008.
- [93] Bert Voigtländer. Work function, contact potential, and kelvin probe afm. In *Atomic Force Microscopy*, pages 149–159. Springer, 2019.
- [94] Alexander Novikov. Experimental measurement of work function in doped silicon surfaces. *Solid-State Electronics*, 54(1) :8–13, 2010.
- [95] L Chkoda, C Heske, M Sokolowski, E Umbach, F Steuber, J Staudigel, M Stöbel, and J Simmerer. Work function of ito substrates and band-offsets at the tpd/ito interface determined by photoelectron spectroscopy. *Synthetic metals*, 111 :315–319, 2000.
- [96] Leeor Kronik and Yoram Shapira. Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures : at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering. *Surface and Interface Analysis : An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 31(10) :954–965, 2001.

- [97] Melinda J Shearer, Ming-Yang Li, Lain-Jong Li, Song Jin, and Robert J Hamers. Nanoscale surface photovoltage mapping of 2d materials and heterostructures by illuminated kelvin probe force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(25) :13564–13571, 2018.
- [98] Christian Loppacher, Ulrich Zerweck, Sebastian Teich, Elke Beyreuther, Tobias Otto, Stefan Grafström, and Lukas M Eng. Fm demodulated kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking. *Nanotechnology*, 16(3) :S1, 2005.
- [99] MA Reshchikov, M Foussekis, and AA Baski. Surface photovoltage in undoped n-type gan. *Journal of Applied Physics*, 107(11) :113535, 2010.
- [100] A. Barsella, M. A. Hurier, M. D. Pichois, M. Vomir, H. Hasan, L. Mager, B. Donnio, J. L. Gallani, and M. V. Rastei. Photonic Excitation of a Micromechanical Cantilever in Electrostatic Fields. *Physical Review Letters*, 125(25) :254301, December 2020. Publisher : American Physical Society.
- [101] Rikke Plougmann, Megan Cowie, Yacine Benkirane, Léonard Schué, Zeno Schumacher, and Peter Grütter. How high is a mose $_2$ monolayer? *arXiv preprint arXiv :2109.05354*, 2021.
- [102] Han Pan, Hongwei Chu, Zhongben Pan, Shengzhi Zhao, Ming Yang, Jianwei Chai, Shijie Wang, Dongzhi Chi, and Dechun Li. Large-scale monolayer molybdenum disulfide (mos $_2$) for mid-infrared photonics. *Nanophotonics*, 9(16) :4703–4710, 2020.
- [103] Jung Gon Kim, Won Seok Yun, Sunghwan Jo, JaeDong Lee, and Chang-Hee Cho. Effect of interlayer interactions on exciton luminescence in atomic-layered mos $_2$ crystals. *Scientific reports*, 6(1) :1–7, 2016.
- [104] Yu Liu, Sylvie Begin-Colin, Benoît P Pichon, Cedric Leuvrey, Dris Ihiawakrim, Mircea Rastei, Guy Schmerber, Mircea Vomir, and Jean Yves Bigot. Two dimensional dipolar coupling in monolayers of silver and gold nanoparticles on a dielectric substrate. *Nanoscale*, 6(20) :12080–12088, 2014.
- [105] Marion A Hurier, Maxime Wieriez-Kien, Cecilia Mzayek, Bertrand Donnio, Jean-Louis Gallani, and Mircea V Rastei. Nonlinear phase imaging of gold nanoparticles embedded in organic thin films. *Langmuir*, 35(52) :16970–16977, 2019.
- [106] AD Craciun, Bertrand Donnio, JL Gallani, and MV Rastei. High-resolution manipulation of gold nanorods with an atomic force microscope. *Nanotechnology*, 31(8) :085302, 2019.

- [107] T.U. Tumkur, M.A. Hurier, M.D. Pichois, M. Vomir, B. Donnio, J.L. Gallani, and M.V. Rastei. Photoinduced Atomic Force Spectroscopy and Imaging of Two-Dimensional Materials. *Physical Review Applied*, 11(4) :044066, April 2019.
- [108] Tonatiuh Rangel, D Kecik, PE Trevisanutto, G-M Rignanese, H Van Swygenhoven, and Valerio Olevano. Band structure of gold from many-body perturbation theory. *Physical Review B*, 86(12) :125125, 2012.
- [109] Oleksander Kovalenko, Mircea Vomir, Bertrand Donnio, Jean-Louis Gallani, and Mircea V Rastei. Chiro-magneto-optics of Au and Ag nanoparticulate systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(39) :21722–21729, 2020.

Développement de la Microscopie à Force Photo-Induite dans le Domaine Spectral du Visible

Les travaux de cette thèse sont consacrés à contribuer à un développement instrumental afin d'améliorer une technique récente de microscopie en champ proche : la microscopie à force photo- induite (PiFM). La technique consiste à détecter à l'aide d'une pointe AFM, les forces résultant des interactions dipolaires induites optiquement. Il est alors possible de cartographier, avec la résolution spatiale de l'AFM, la polarisabilité d'une surface, et donc les propriétés optiques de cette dernière. L'introduction d'un laser à longueur d'onde accordable dans le montage permet de suivre l'évolution spectrale de ces forces optiques, s'approchant d'une spectroscopie optique à l'échelle nanométrique. Le développement d'une telle technique offre ainsi des perspectives révolutionnaires en termes de caractérisations des propriétés opto-électroniques.

Mots clés : Microscopie, AFM, PiFM, optique, opto-électronique, nano-physique, physique, spectroscopie

Photo-induced Force Microscopy Developments in the Visible Spectral Domain

This work proposes an instrumental contribution aiming to ameliorate a near field microscopy technique : the photo-induced force microscopy (PiFM). This technique detects, with an AFM tip, the total force resulting of all dipolar interactions optically induced. It is then possible to map, with the spatial resolution of the AFM, the polarizability of a surface, which is dependant to the optical properties of a sample. The addition of a tuneable wavelength laser in the experimental setup allows us to follow the spectral evolution of the optical forces, aiming to an optical spectroscopy with nanoscale resolution. The development of such a technique offers new perspectives in terms of opto- electronic properties characterisations.

Keywords : Microscopy, AFM, PiFM, optic, opto-electronics, nano-physics, physics, spectroscopy