UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences et Technologie de l'Information, des Télécommunications et des Systèmes

Laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris (GeePs)

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 29/04/2015

par

Aymeric VECCHIOLA

Développement d'une imagerie de résistance électrique locale par AFM à pointe conductrice en mode contact intermittent

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Frédéric HOUZE	Chargé de Recherche HdR (CNRS)
Rapporteurs :	Jacques COUSTY	Directeur de Recherches (CEA Saclay)
	Brice Gautier	Professeur (INSA Lyon)
Examinateurs :	Damien BARAKEL	Maitre de conférence (Univ. Aix-Marseille)
	Alain BOSSEBOEUF	Directeur de Recherches (CNRS)
Membres invités :	Louis PACHECO	Ingénieur Applications (CSI)

Remerciements

Cette thèse, réalisée au laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris (GeePs), a été menée dans d'excellentes conditions. Je tiens donc à en remercier les personnes y ayant contribuée.

Je remercie M. Frédéric Houzé, directeur de cette thèse, de s'être investi dans ce projet depuis longtemps. Il a su réunir les conditions nécessaires pour me proposer un sujet passionnant et a méticuleusement suivi mon travail tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier particulièrement M. Pascal Chrétien pour tout le travail accompli autour du Résiscope ainsi que pour toutes les discussions stimulantes que nous avons eu. Un grand merci à Olivier Schneegans pour son aide, pour le développement, durant sa thèse, du Résiscope (bien que ce nom n'existât pas encore à l'époque), et pour avoir permis à cette thèse d'être mise en œuvre.

Merci à Frédéric Bouillault, directeur du LGEP, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire durant ma thèse.

Un grand merci également à Didier Pellerin, directeur de Scientec et CSI, de m'avoir fait confiance en me prenant comme doctorant.

Je remercie également Louis Pacheco, de CSI, pour sa part active dans ce projet. Bien qu'il ne fasse plus partie de CSI maintenant, je remercie Philippe Chapet, pour son aide précieuse au début de ma thèse et, plus particulièrement, sur la compatibilité entre les différents appareils utilisés. Merci également à toutes les personnes travaillant au sein de ces entreprises pour les moments conviviaux, notamment au moment de la période de Noël.

Merci également aux membres du jury pour avoir lu le manuscrit, ainsi que pour leurs nombreuses questions lors de la soutenance. Mes remerciements vont à mes deux rapporteurs, M. Jacques Cousty et M. Brice Gautier, à mes examinateurs M. Damien Barakel et M. Alain Bossebœuf, qui a accepté d'être le président du jury, et enfin à Louis Pacheco, qui a accepté d'intégré le jury en tant qu'invité.

Je remercie de même Karim Bouzehouane, de l'unité mixte CNRS/THALES, pour sa collaboration au projet, mais aussi pour les mercredis de travail où nous avons pu, entre autre, observer des échantillons exotiques, ainsi que Sergio Tatay, de l'université de Valence, pour la fabrication des échantillons de SAM. Merci également à Pierre Sénéor, Stéphane Fusil, Richard Mattana.

Je remercie Denis Mencaraglia pour sa collaboration à cette thèse concernant la partie photo-électrique et qui a aussi permis de nous avoir amenés à collaborer avec le LPICM (Bernard Geffroy, Yvan Bonnassieux). Je tiens également à remercier Appan Masillamani du LPICM pour la fabrication des nombreux échantillons de P3HT:PCBM.

Un grand merci à Noëlle Gogneau, du LPN, pour la réalisation de l'échantillon de GaN, ainsi que les caractérisations MEB et EDX.

Merci à David Alamarguy, du GeePs, pour la caractérisation d'échantillons à l'XPS et l'Auger, ainsi qu'à l'interprétation des résultats obtenus. Sa minutie et son perfectionnisme ont été grandement appréciés. Merci à Raphael Weil, du LPS, pour m'avoir initié au MEB.

De même, je remercie Kévin Dalla-Francesca pour la création des échantillons de graphène et Hakim Arezki, pour la réalisation de l'échantillon ayant servi aux mesures XPS.

Merci à Alexandra Christophe, avec qui j'ai été responsable du point K (salle café améliorée du GeePs) durant une année, ainsi que Xavier Galiano et Kevin Dalla-Francesca (encore lui) qui ont repris le flambeau l'année suivante.

Merci également à Sophie, ma femme, qui m'a supporté durant ces trois années (et qui me supportera encore longtemps☺). Et enfin, merci à Sarah, ma fille, née durant la dernière année de thèse. Elle m'a appris qu'un petit sourire ou un petit gazouillis pouvait valoir tout l'or du monde, même à trois heures du matin.

Sommaire de la thèse

Introduction	7
Chapitre 1 : Description de l'AFM et de certains de ses modes	9
Chapitre 2 : Présentation du mode force pulsée	29
Chapitre 3 : Mise en œuvre du Résiscope en mode contact intermittent	57
Chapitre 4 : Application à la caractérisation d'échantillons organiques	109
Chapitre 5 : Croissance d'une couche en conditions extrêmes de contact intermittent	141
Conclusion générale et perspectives	173
Annexe : Principes généraux des méthodes de caractérisation utilisées	177

Introduction

Apparue en 1986, la microscopie à force atomique (en anglais Atomic Force Microscopy, AFM) repose sur l'interaction entre une sonde de taille nanométrique et la surface de l'échantillon. Elle permet, contrairement à la microscopie à effet tunnel inventée quelques années auparavant, de caractériser tous les types de surfaces, y compris non conductrices de l'électricité. Sa simplicité de mise en œuvre et la résolution exceptionnelle qu'elle offre dans les trois dimensions lui ont valu un essor fulgurant. Mais surtout, ses possibilités d'adaptations pour la mesure simultanée de la topographie et d'une grandeur physique auxiliaire l'ont imposée en quelques années comme un outil incontournable et polyvalent de caractérisation des surfaces de matériaux à l'échelle nanométrique.

Depuis le début des années 90, l'essor de modes permettant d'obtenir certaines informations électriques locales a largement contribué aux avancées des micro et nanotechnologies. Dans ce mouvement, l'équipe du LGEP-GeePs, au sein de laquelle j'ai effectué cette thèse, a fait partie des quelques groupes pionniers dans le développement de mesures de résistance électrique locale à partir de l'AFM. Son module dit « Résiscope » se distingue des dispositifs concurrents par sa très large étendue de mesures qui atteint désormais 11 décades (entre 10^2 et 10^{13} Ohms). Une version de cet appareil a été transférée à la PME d'instrumentation Concept Scientifique Instruments (CSI) et est diffusée depuis 2009 par le distributeur ScienTec.

Cependant, ce Résiscope « historique » a été mis au point et fonctionne en mode contact, où la pointe exerce en permanence une force sur l'échantillon. Il s'est avéré bien adapté à différents matériaux durs, mais a montré ses limites sur certains échantillons mous ou fragiles et des objets faiblement ancrés pour lesquels la pointe peut altérer la surface. Pour de tels échantillons, il est en fait plus habituel de recourir, pour l'imagerie topographique, à des modes de contact intermittent, où la pointe vient à intervalles réguliers toucher très brièvement la surface. Ceci permet de réduire notablement les forces de friction, donc les dégradations, mais complique évidemment la réalisation simultanée d'éventuelles mesures de résistance électrique.

C'est pour relever ce défi et franchir une nouvelle étape dans l'évolution du Résiscope que le LGEP a obtenu en 2011 un financement de l'ANR dans le cadre de l'appel P2N. Le projet, baptisé « MELAMIN » (Mesures électriques locales par AFM en mode intermittent), implique également l'Unité Mixte CNRS-Thales et la société CSI, tous deux déjà partenaires d'un précédent projet autour du Résiscope coordonné par le LGEP. Le travail de thèse que j'ai mené dans le cadre d'une convention CIFRE avec CSI s'inscrit dans la dynamique de ce projet et renforce la collaboration entre l'entreprise et le laboratoire. Il a consisté à participer aux évolutions successives de l'instrumentation, à explorer certains phénomènes liés à l'intermittence et à mettre en évidence sur quelques matériaux les potentialités de ce nouvel outil d'imagerie.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à quelques rappels concernant le microscope à force atomique, ses modes de mise en œuvre les plus courants, ainsi que la possibilité de lui adjoindre des modules permettant d'obtenir des informations - notamment électriques - en complément de la topographie. Nous donnerons également quelques formules de base applicables au contact pointe/surface.

Le second chapitre porte sur la présentation du mode force pulsée qui va être utilisé tout au long de la thèse. Après avoir introduit la notion de temps de contact, nous passons en revue l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la qualité des images. Nous terminons le chapitre par une revue synthétique de l'état de l'art, au début de nos travaux, concernant les mesures électriques en mode intermittent.

Le troisième chapitre entre dans le cœur du sujet en abordant le couplage du Résiscope avec le mode force pulsée. Nous présentons le montage réalisé et les principales difficultés rencontrées, qui ont conduit à plusieurs évolutions successives du module. Puis nous passons à nouveau en revue l'influence des différents paramètres expérimentaux, cette fois sur la qualité des images de résistance. Nous nous attardons ensuite sur l'analyse conjointe à l'oscilloscope des signaux de déflexion et de résistance, qui, indépendamment du temps de mesure inhérent à l'instrument, révèle un phénomène de décalage entre contact électrique et contact mécanique. Nous terminons par un premier exemple concret de l'apport du Résiscope en mode intermittent sur des objets faiblement ancrés (nanotubes de carbone), délicats à imager en mode contact.

Le quatrième chapitre est consacré à une présentation plus détaillée de la mise en œuvre de notre technique sur des échantillons fragiles (films organiques) à travers deux études. La première concerne des couches auto-assemblées d'alcanethiols, objets de référence du projet ANR, pour lesquelles nous montrons que les informations fournies par les cartographies Résiscope peuvent être non seulement qualitatives mais quantitatives. La seconde étude porte sur des couches minces organiques formées d'un réseau interpénétré de deux polymères, destinées aux cellules photovoltaïques. Nous avons montré que notre technique permet de bien discriminer les deux constituants et de discerner des différences entre essais à l'obscurité et sous éclairement. Nous avons également pu faire le lien entre les cartographies Résiscope en force pulsée à différentes polarisations et les caractéristiques courant-tension en contact.

Alors que les principales difficultés expérimentales étaient attendues sur les matériaux fragiles, nous avons constaté avec surprise lors des premiers essais sur matériaux durs la formation, dans certaines conditions, d'une substance à caractère isolant sur la zone balayée. Nous présentons dans le cinquième chapitre l'étude annexe réalisée sur ce sujet, pour laquelle différents moyens d'analyse des surfaces ont dû être mobilisés.

En conclusion, nous dressons le bilan des principales avancées obtenues durant la thèse, ainsi que des questions soulevées par nos premiers résultats. Puis nous présentons brièvement la technique d'intermittence mise au point par CSI pour surmonter les difficultés pointées par nos travaux. Enfin nous terminons en indiquant quelques perspectives d'études envisagées.

Chapitre 1 : Description de l'AFM et de certains de ses modes

1.1. **Approche générale de la microscopie AFM** 11
1.1.1. Principe de fonctionnement 11
1.1.2. Types de levier 12
1.1.3. Résolution des images et artefacts 13
1.2. **Les interactions pointe/surface** 14
1.2.1. Les forces attractives de Van der Waals 15
1.2.2. La force de répulsion électronique 15
1.2.3. Le potentiel de Lennard-Jones 15
1.2.4. Les forces de capillarité 17
1.2.5. Les forces de friction 17
1.3. **Les modes d'imagerie topographique les plus courants** 18
1.3.1. Contact 18
1.3.2. Non contact (FM AFM) 19
1.3.3. Intermittent (tapping ou acoustique) 19
1.4. **Mesures de résistance électrique locale en mode contact** 20
1.4.1. Principe 20
1.4.2. Réalisation pratique 21
1.5. **Modes spectroscopiques** 22
1.5.1. Le mode approche/retrait 22
1.5.2. Force d'appui de la pointe sur la surface 23
1.5.3. Courbes I(V) 24
1.6. **Quelques éléments théoriques relatifs au contact pointe/surface** 24
1.6.1. Taille de l'aire de contact (aspect mécanique) 24
1.6.2. Résistance de contact (aspect électrique) 25
1.7. **Conclusion** 26
Références de ce chapitre 27

Ce chapitre commence par une présentation du principe général de fonctionnement de l'AFM à l'atmosphère ambiante, ainsi que quelques considérations sur le choix des sondes et la résolution des images. Dans un second temps, nous passons en revue les principaux types d'interactions entre la pointe et l'échantillon, avant de décrire les modes de balayage les plus courants pour l'imagerie topographique. Puis nous abordons la question de l'acquisition en parallèle de l'image d'une grandeur auxiliaire, en nous focalisant sur l'exemple de la mesure de courant ou de résistance électrique en mode contact. Nous passons ensuite à la description des deux modes spectroscopiques qui nous ont intéressé durant la thèse, le mode approche retrait et les courbes courant-tension. Nous terminons par la présentation de quelques rudiments théoriques pouvant être utilisés en première intention pour des calculs d'ordres de grandeur relatifs au contact pointe/échantillon

1.1. Approche générale de la microscopie AFM

1.1.1. Principe de fonctionnement

Le Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscopy, en anglais, soit AFM) est un appareil qui permet de cartographier la topographie d'un échantillon [1] avec une résolution pouvant atteindre les dimensions atomiques. Pour ce faire, on utilise comme capteur une pointe placée à l'extrémité d'une poutre rectangulaire, généralement en silicium, dont l'autre extrémité est encastrée ; cet élément est appelé cantilever, microlevier ou plus simplement levier. Selon les AFM, c'est soit l'échantillon, soit la pointe qui va être déplacé(e) par la déformation d'éléments piézoélectriques (le scanner). Pour la suite de ce chapitre, je décrirai la configuration de l'AFM utilisé durant ma thèse (un Agilent 5500 [2]) pour lequel c'est la pointe qui est déplacée pour balayer la surface de l'échantillon à analyser. Dans le premier mode développé historiquement, dit de contact, la pointe touche la surface à la manière d'un palpeur, et le levier subit des mouvements de flexion et de torsion qui correspondent aux variations de hauteur de la surface de l'échantillon (*cf.* figure 1-1). La détection de ces mouvements est généralement réalisée par une méthode optique. Un faisceau laser envoyé sur le bout du levier, au-dessus de la pointe, est réfléchi et va frapper un détecteur composé de quatre photodiodes agencées en quadrants. La flexion et/ou la torsion du levier provoquent une déviation du faisceau et par suite une modification de l'éclairement des photodiodes. L'information de déflexion est donnée par la différence d'éclairement entre les photodiodes du haut et celles du bas, l'information de torsion par la différence d'éclairement entre les photodiodes de gauche et celles de droite.

Sur des surfaces de très faible rugosité, il est possible d'utiliser directement les variations de déflexion mesurées pour constituer une image de la topographie : c'est le mode dit à hauteur constante. Cette désignation traduit le fait qu'on n'opère alors aucun actionnement piézo selon

l'axe (Z) perpendiculaire à l'échantillon. Cependant, dans la majorité des cas, le signal de différence d'éclairement entre les photodiodes du haut et celles du bas est utilisé par une boucle d'asservissement pour maintenir la déflexion du levier à une valeur de consigne choisie par l'utilisateur, en ajustant la position verticale de la pointe via le piézo en (Z). On parle alors de mode à déflexion constante, ou plus couramment (mais improprement) à force constante. L'image de topographie est construite dans ce cas à partir des variations de hauteur successives imposées à la pointe.

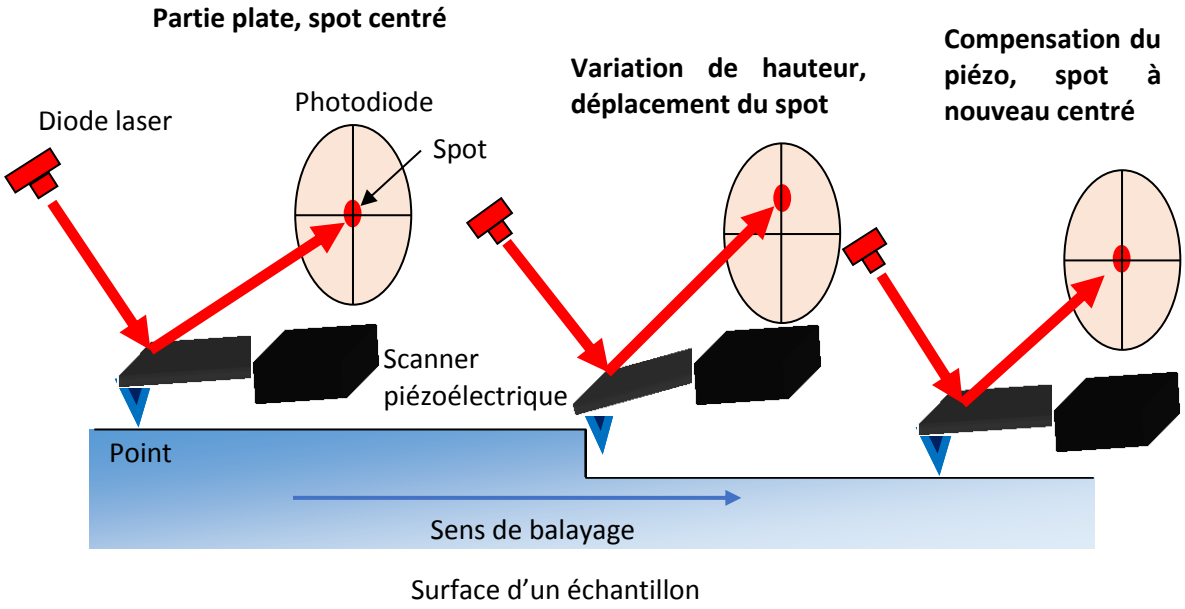


Figure 1-1: principe de fonctionnement d'un AFM

1.1.2. Types de levier

Le levier et la pointe placée à son extrémité sont évidemment des éléments très importants. Issus de procédés complexes de microfabrication, il en existe différents types, de différentes formes et composés de différents matériaux. Nous allons décrire dans ce paragraphe le type de systèmes levier /pointe que nous avons principalement utilisés pour nos travaux.

Il s'agit de leviers formés d'une poutre rectangulaire en silicium avec un revêtement en aluminium, sur la partie supérieure, afin de mieux réfléchir le spot du laser (*cf.* figure 1-2). En fonction des dimensions du levier, différentes valeurs de raideur sont disponibles, modifiant la force d'appui exercée pour une déflexion donnée. Nous avons utilisé des leviers dont les raideurs sont comprises entre 0,2N/m à 40N/m. Les pointes intégrées à ces leviers sont de géométrie tétraédrique.

Notre objectif étant de réaliser des mesures électriques, nous avons principalement utilisé des pointes en silicium dopé avec un revêtement conducteur à base de platine ou de diamant dopé. La résolution spatiale des mesures est liée à la finesse de l'extrémité de la pointe, qui varie sensiblement selon la nature du revêtement. Ainsi, les pointes avec un revêtement à base de platine (Cr-Pt, Pt-Ir-PtSi…) ont un rayon de courbure d'environ une vingtaine de nanomètres [3] tandis que celles avec un revêtement de diamant ont un rayon de courbure pouvant atteindre 150 nm [4].

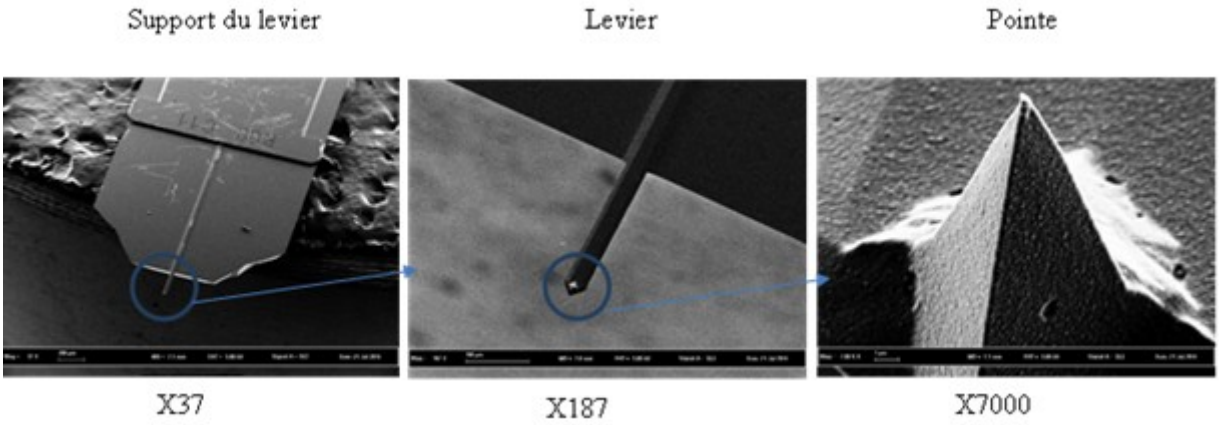


Figure 1-2: Images par Microscopie Electronique à Balayage (SUPRA 55VP du Laboratoire de Physique des Solides) d'un levier et d'une pointe AFM.

1.1.3. Résolution des images et artefacts

La résolution verticale est principalement limitée par la sensibilité de la mesure de déflexion et par la précision de l'actionnement. Elle est donc sur la plupart des AFM de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètre. En revanche, la résolution latérale est largement influencée par les caractéristiques géométriques de la pointe. Ceci est d'autant plus perceptible lorsque la taille de balayage est faible ou que les objets observés sont fins. Cet effet d'encombrement de la pointe est illustré sur la figure 1-3 ci-dessous. Sur le schéma de gauche, on voit qu'un plateau délimité par deux marches a une image élargie et déformée (profil en pointillés), une partie se faisant avec un flanc de la pointe. Sur le schéma de droite, l'objet étudié est cette fois bien plus fin que la pointe. Lors du balayage, la trajectoire suit principalement la géométrie de la pointe. On obtient dans ce cas une image (déformée), non plus de l'échantillon, mais de l'extrémité de la pointe.

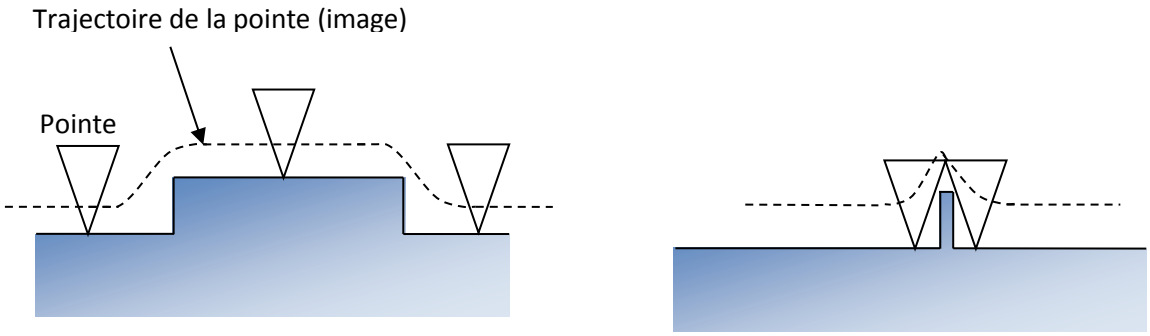


Figure 1-3: Schéma de principe sur la « convolution » pointe/objet mesurée.

Ce type de phénomène s'amplifie lorsque la pointe se casse; ce qui augmente alors la surface de son extrémité. Ceci est illustré sur la figure 1-4, qui présente des images d'un échantillon sur lequel on a fait croître verticalement des nanofils de GaN.

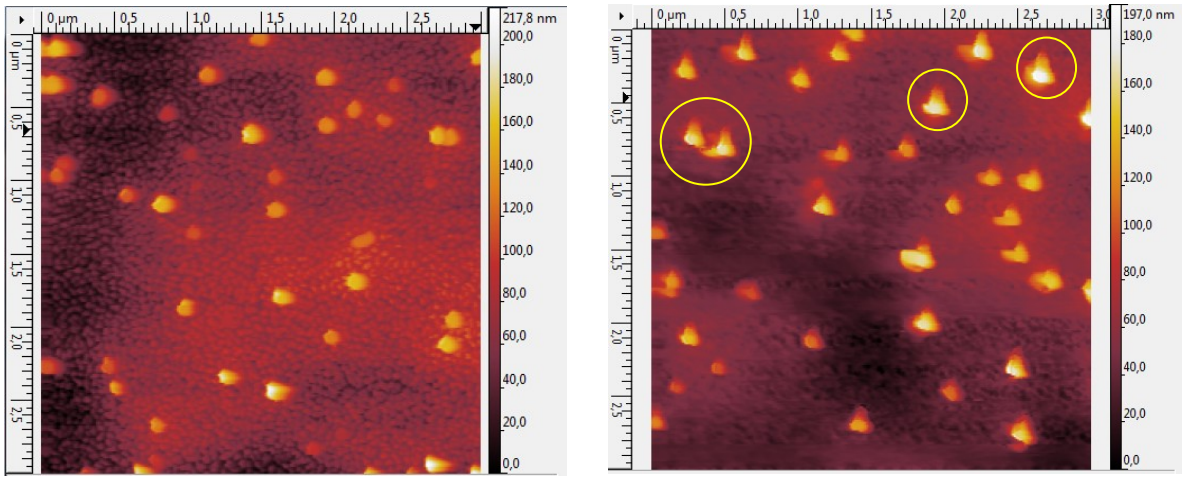


Figure 1-4: Images AFM de la topographie d'un échantillon de nanofils verticaux. A gauche la pointe utilisée est neuve, à droite son extrémité est cassée, ce qui donne lieu à la répétition de motifs triangulaires. (Pointe super sharp NANOSENSORS SSS-NCHR)

Sur l'image de gauche, la pointe est neuve et on distingue pour certains nanofils une forme hexagonale correspondant à la structure attendue [5]. Après quelques balayages, sur une zone différente, les nanofils ont pris une forme triangulaire, comme le montrent nettement les cercles jaunes sur l'image de droite. Les paramètres de balayage étant identiques entre les deux images, l'influence d'une pointe cassée sur les images est ici bien visible.

1.2. Les interactions pointe/surface

Les forces d'interaction entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon sont à la base de la microscopie AFM. Nous rappelons dans ce paragraphe quelles sont les principales à considérer.

1.2.1. Les forces attractives de Van der Waals

Les forces de Van der Waals comprennent trois contributions :

- les forces de Keesom, provenant des interactions intermoléculaires entre dipôles permanents ;
- les forces de Debye, provenant des interactions entre dipôles permanents et dipôles induits ;
- les forces de London, provenant des interactions entre dipôles induits.

Ces forces, importantes à des distances de l'ordre de quelques Angströms, ont une portée moyenne, jusqu'à quelques dizaines de nanomètres [6].

1.2.2. La force de répulsion électronique

Cette force est due au fait que les nuages électroniques des atomes de la surface de l'échantillon et de la pointe se repoussent et ne peuvent s'interpénétrer. Elle ne s'applique que pour de très faibles distances, de l'ordre de l'Angström [7].

1.2.3. Le potentiel de Lennard-Jones

L'interaction globale réunissant les composantes attractive et répulsive présentées ci-dessus peut être commodément décrite par un potentiel comprenant deux termes, de type Lennard-Jones [8] :

$$U = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^{6}} \qquad (1\text{-}1)$$

Le terme en $1/r^{12}$ est un choix empirique pour représenter l'interaction répulsive, dominante à très courte portée, qui correspond au phénomène d'impénétrabilité des nuages électroniques. Le terme en $1/r^{6}$, lui, est prépondérant à plus longue portée et décrit les interactions de Van der Waals. L'évolution du potentiel en fonction de la distance entre atomes est représentée sur la figure 1-5.

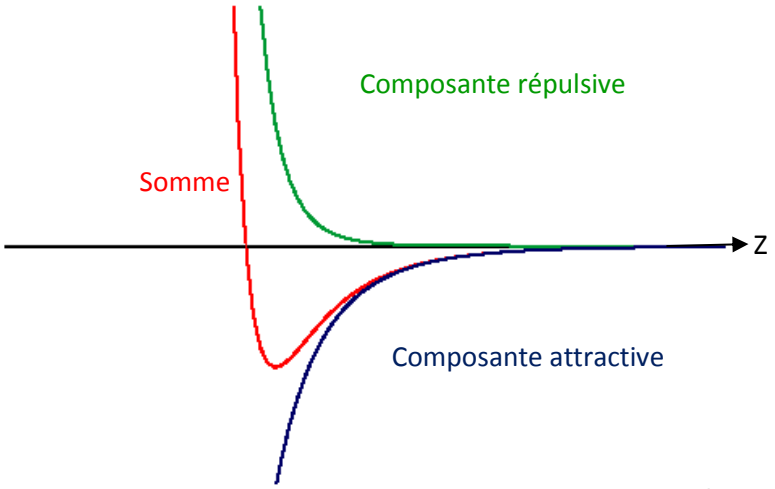


Figure 1-5: Courbe décrivant l'évolution du potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance entre atomes [9].

Pour revenir à l'échelle de la pointe et de l'échantillon, il faut intégrer sur les volumes concernés, donc en réalité les exposants sont moins élevés. Pour la composante attractive, dans un modèle sphère/plan, le potentiel est ainsi en -1/z (z désignant la distance pointe-surface). Pour la partie répulsive, les deux modèles les plus utilisés sont, soit en $1/z^n$ avec $n \geq 9$, soit en exp(-z/c). Dans tous les cas la courbe de la force globale d'interaction en fonction de la distance a l'allure présentée sur la figure 1-6. A longue distance les forces attractives sont prédominantes. Lorsque la distance diminue, le point d'inflexion de la courbe correspond au début de contact entre l'apex de la pointe et la surface de l'échantillon ; il y a alors localement une interaction répulsive mais le reste de la pointe demeure en interaction attractive. En continuant l'approche la composante répulsive prend progressivement le pas sur la composante attractive, jusqu'à devenir prépondérante sur la partie gauche de la courbe. Les principaux modes de fonctionnement de l'AFM sont liés à la distance pointe-surface mise en jeu et correspondent à différents positionnements sur cette courbe d'interaction (*cf.* paragraphe 1.3).

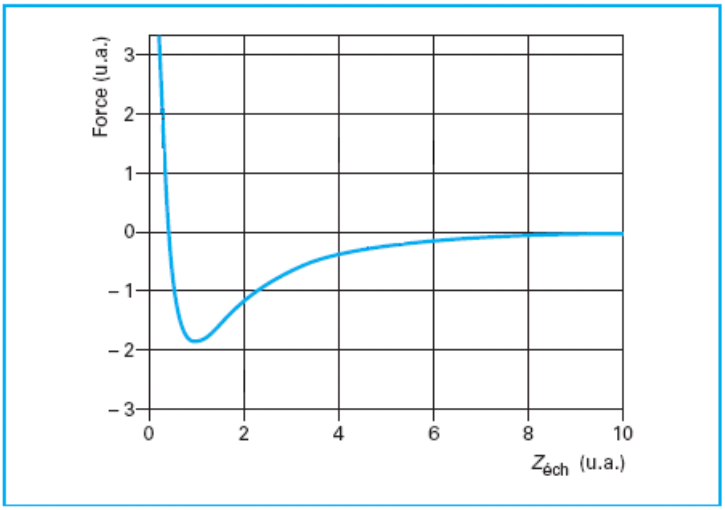


Figure 1-6: Allure générale de la courbe d'interaction pointe-échantillon [10].

1.2.4. Les forces de capillarité

A l'atmosphère ambiante, une couche d'eau de quelques nanomètres [10] est présente sur les échantillons et il y a formation d'un microménisque liquide à l'interface pointe/surface (*cf.* figure 1-7). Il en résulte une force capillaire, de nature attractive, qui peut être visualisée lors du retrait de la pointe : celle-ci est maintenue sur la surface de l'échantillon jusqu'à ce que la force de rappel du microlevier soit supérieure à la force d'adhésion (*cf.* paragraphe 1.5.1). En considérant une géométrie idéale sphère/plan pour le contact pointe/surface, la force adhésive capillaire maximale s'exprime par [10]

$$F_{cap} = 4\pi R\gamma \qquad (1\text{-}2)$$

où γ désigne la tension de surface de l'eau.

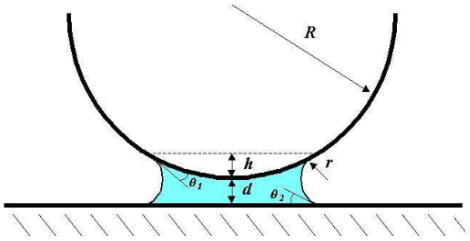


Figure 1-7: Schéma idéalisé en géométrie sphère/plan montrant le ménisque d'eau à l'interface pointe/surface [11]

1.2.5. Les forces de friction

Les forces de friction apparaissent dès lors que la pointe balaye l'échantillon. Lorsque la direction de balayage est perpendiculaire à l'axe principal du levier, celui-ci subit une torsion qui se traduit par un déplacement latéral du faisceau laser sur le photodétecteur (*cf.* paragraphe 1.1.1). Le signal issu de la différence d'éclairement entre les quadrants de gauche et ceux de droite peut permettre d'accéder à la mesure de coefficient de friction local, en tenant compte des effets topographiques. C'est le domaine de la Microscopie à Force Latérale (Lateral Force Microscopy, LFM).

Ces forces de friction jouent également un rôle important et néfaste vis à vis des échantillons fragiles (matériaux mous ou objets faiblement ancrés), et dans une moindre mesure de certains revêtements de pointes (usure). En effet, ce sont principalement elles qui endommagent les surfaces [12]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons précisément cherché à développer une technique permettant de diminuer leur durée d'action.

1.3. Les modes d'imagerie topographique les plus courants

Les principaux modes de fonctionnement de l'AFM sont le mode contact (mode historique sans excitation du levier), et deux modes dynamiques utilisant une excitation du levier pour exploiter les variations d'oscillation liées à l'interaction avec la surface : le mode non-contact ou résonant, et le mode contact intermittent, aussi appelé tapping ou acoustique. Outre leur caractère statique ou dynamique, les trois modes diffèrent par la plus ou moins grande proximité entre la pointe et l'échantillon et donc le type d'interaction mis en jeu (*cf.* figure 1-8). Nous allons maintenant décrire brièvement chacun de ces modes.

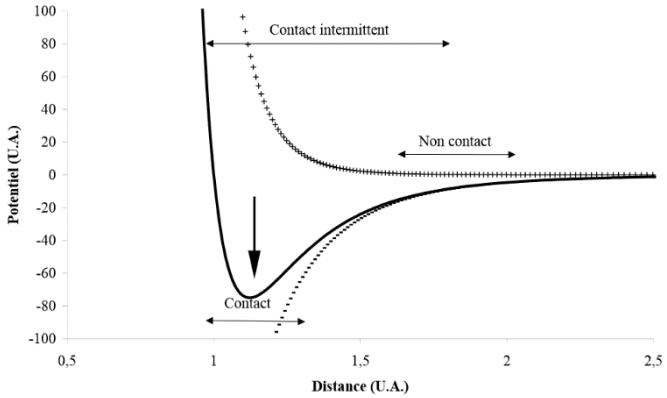


Figure 1-8: Schéma représentant le positionnement des principaux modes utilisés en AFM sur la courbe de potentiel d'interaction en fonction de la distance pointe-échantillon [13]

1.3.1. Contact

Le mode contact a déjà été décrit précédemment dans les parties introductives 1.1.1 et 1.1.2. Il se caractérise par une interaction répulsive permanente entre la pointe et l'échantillon. La pointe 'suit' le relief de la surface à la manière d'un dispositif palpeur (*cf.* figure 1-9). Les principaux avantages de ce mode sont la rapidité, la simplicité de mise en œuvre et la possibilité de réaliser simultanément la mesure d'un autre paramètre, mécanique (friction) ou électrique (résistance). Ses inconvénients notables sont l'endommagement possible des échantillons fragiles, l'usure rapide de certains revêtements de pointes, ainsi que les désagréments liés à la présence de contamination sur les surfaces.

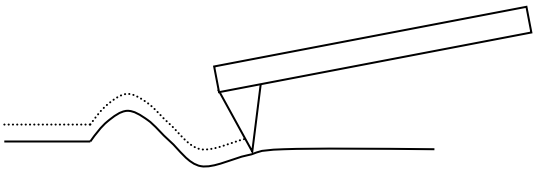


Figure 1-9: Schéma de principe du mode contact

1.3.2. Non contact (ou modulation de fréquence, FM AFM)

Dans ce mode de fonctionnement on fait vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance et à faible amplitude loin de l'échantillon. En s'approchant de celui-ci, les forces attractives et répulsives modifient la fréquence de résonance du levier couplé à la surface. L'asservissement de cette fréquence permet de réguler la distance pointe/échantillon. Il devient alors possible de cartographier la surface de l'échantillon.

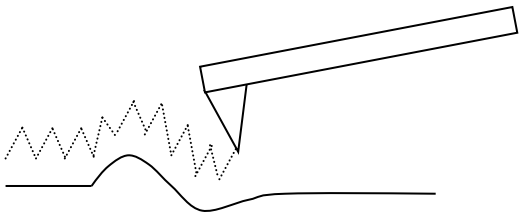


Figure 1-10: Schéma de principe du mode non contact.

L'avantage majeur de cette technique est de ne causer aucune usure de la pointe ni dommage à l'échantillon. Son principal inconvénient est une moins bonne résolution spatiale. A noter qu'en travaillant avec des pointes conductrices ou magnétiques, il est possible d'être sensible à des variations de forces électrostatiques ou magnétiques (techniques d'imagerie Electrostatic Force Microscopy (EFM), et Magnetic Force Microscopy (MFM), utilisant une technique de double passage).

1.3.3. Intermittent ("tapping" ou acoustique ou modulation d'amplitude, AM-AFM)

Ce mode a été développé afin d'améliorer la résolution par rapport au mode non contact. Pour cela, le principe de fonctionnement reste le même, mais avec une amplitude d'oscillation plus importante (*cf.* figure 1-11) de sorte qu'à chaque cycle la pointe traverse le domaine attractif jusqu'à venir frapper l'échantillon en bord de domaine répulsif. Aux fréquences usuelles de cette technique (100-300kHz), elle n'est au contact avec la surface que sur des intervalles de temps très courts, permettant ainsi de minimiser l'effet des forces latérales par rapport au mode contact. Les échantillons mous et /ou fragiles ne sont donc pas abîmés et les objets faiblement ancrés à la surface de l'échantillon ne se déplacent pas. De plus, la pointe s'use moins rapidement.

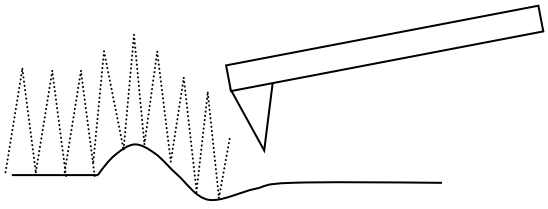


Figure 1-11: Schéma de principe du mode tapping

En pratique, la fréquence est fixée, proche de la fréquence de résonance, loin de l'échantillon. En s'approchant de celui-ci, les forces attractives et répulsives modifient alors l'amplitude d'oscillation du levier. L'asservissement de cette amplitude permet de réguler la distance pointe/échantillon et de constituer une image topographique.

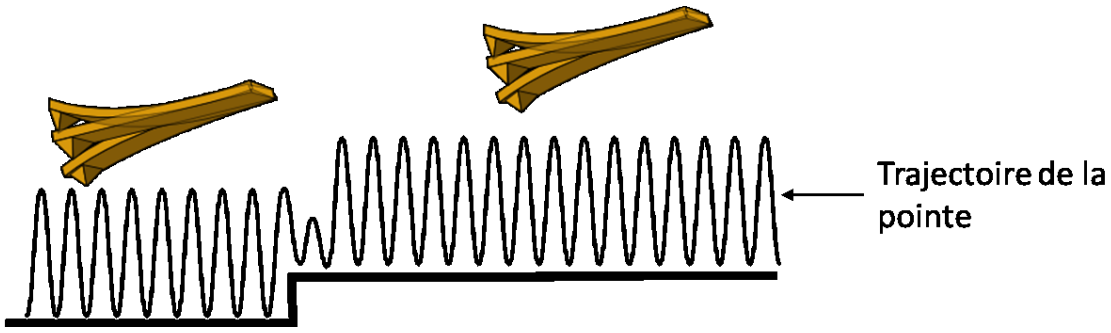


Figure 1-12: Schéma montrant la variation d'amplitude liée à une variation de hauteur de l'échantillon en mode tapping, puis la régulation de cette amplitude [14].

Le principal avantage de ce mode intermittent est la quasi-absence de forces latérales, et par suite une très faible usure des pointes et une plus grande diversité d'échantillons mesurables. Son inconvénient majeur est que la force exercée, certes réduite par rapport au mode contact, est difficilement contrôlable.

1.4. Mesures de résistance électrique locale en mode contact

L'utilisation de leviers et pointes conducteurs a ouvert la voie à de nombreuses techniques utilisant l'AFM pour accéder, parallèlement à la topographie, à certaines caractéristiques électriques locales. Ainsi la microscopie EFM citée plus haut, permet par exemple en mode non contact la détection de charges électriques. Nous allons nous restreindre dans ce paragraphe aux mesures locales de résistance ou de courant en mode contact. Les techniques correspondantes sont généralement regroupées sous le terme générique 'AFM à pointe conductrice' (Conductive Probe AFM, CP-AFM).

1.4.1. Principe

Le principe général consiste, en mode contact, à appliquer une polarisation DC fixe entre la pointe conductrice et l'échantillon et mesurer le courant résultant. Ce courant est ensuite amplifié et mis en forme, puis envoyé au contrôleur de l'AFM qui va au fur et à mesure du balayage construire une 'image électrique' simultanément avec celle de topographie. (*cf.* figure 1-13). L'information électrique, sensible à l'état physico-chimique des surfaces, peut être traduite en résistance apparente locale. On obtient, avec une échelle de

couleurs spécifique, une visualisation des zones plus ou moins conductrices de la surface explorée.

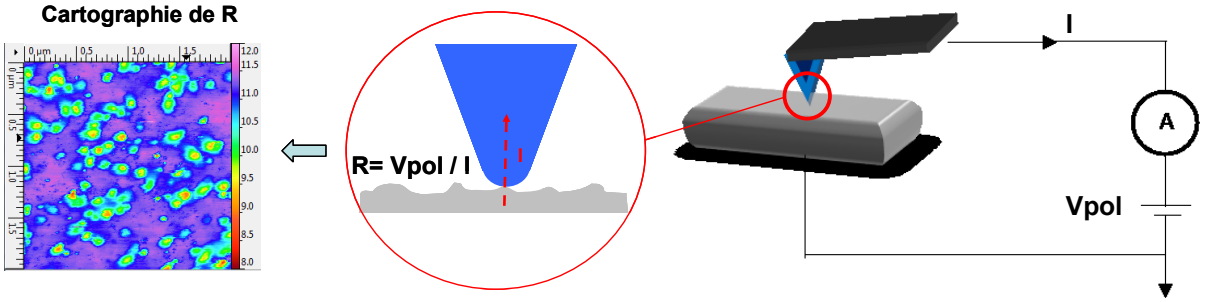


Figure 1-13: Schéma de principe de l'AFM en mode conducteur.

1.4.2. Réalisation pratique

Depuis les années 1990, différentes solutions techniques ont été proposées pour réaliser ce type de mesures. Certaines reposent sur l'utilisation d'un amplificateur logarithmique, qui permet de couvrir une gamme de courant de 6 à 7 ordres de grandeur. C'est le cas de la technique SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy) développée à l'IMEC [15]. Sa gamme de courant, entre 10pA et 0,1mA [16], vise principalement les besoins de caractérisation de la microélectronique, mais sa mise en œuvre se fait dans des conditions très particulières (force d'appui élevée, provoquant localement un changement de phase du silicium). D'autres dispositifs utilisent un amplificateur linéaire permettant d'accéder à des courants plus faibles mais sur une gamme moins étendue. Ainsi le TUNA (Tunneling AFM) permet de mesurer des courants entre 50fA et 120pA [17]. L'accès à des courants plus élevés est possible par commutation sur un autre amplificateur [18].

L'instrumentation développée au LGEP, le Résiscope [19], se distingue de ses concurrentes par une gamme de mesures extrêmement étendue (11 décades sur la version la plus élaborée, de $10^2\Omega$ à $10^{13}\Omega$), accessible avec le même appareil et de manière transparente à l'utilisateur. Les principaux éléments permettant d'obtenir ces performances ont été décrits en 2010 dans un brevet [20]. C'est l'un de ces modules Résiscope du laboratoire qui a été utilisé et modifié durant ma thèse.

1.5. Modes spectroscopiques

1.5.1. Le mode approche/retrait

Le mode approche-retrait consiste à débrayer le balayage en X, Y de l'échantillon et à actionner uniquement le piézo en Z pour étudier de manière détaillée l'établissement puis la rupture du nanocontact pointe/surface. Pour cela on trace des graphes de l'évolution de la déflexion du levier en fonction de l'élongation du piézo Z (*cf.* figure 1-14).

Dans un premier temps, le levier est loin de la surface (étape 1), donc les interactions pointe-surface sont négligeables et la courbe du signal de déflexion (en rouge) est horizontale ; autrement dit, cette ligne de base correspond à une force nulle. Puis lorsqu'il se rapproche, les interactions attractives pointe-surface augmentent jusqu'au moment où elles deviennent suffisamment importantes (*cf.* § 1.2.1 sur les forces de Van der Waals) pour faire fléchir le levier. La pointe saute alors au contact de la surface (étape 2). La pointe étant attirée, la force est alors négative. En poursuivant l'approche, on entre en régime répulsif et on passe alors d'une force négative à une force positive (*cf.* § 1.2.2 sur la force de répulsion) jusqu'à une limite définie par l'utilisateur.

La phase de retrait de la pointe est engagée en inversant le sens du déplacement imposé par le piézo. La déflexion du levier diminue alors (courbe bleue, étape 4), passe par la valeur nulle, puis continue à décroître jusqu'à une valeur bien inférieure au minimum atteint à l'approche, sous l'effet d'une force d'adhésion dont l'origine est souvent la capillarité (*cf.* partie 1.2.3). Quand la force de rappel du levier est supérieure à la force d'adhésion, la pointe s'arrache de la surface (étape 5) et la déflexion du levier revient à zéro.

L'allure de la courbe présentée sur la figure 1-14 est typique d'une expérience réalisée à l'air, sur un échantillon infiniment rigide. Mais selon les situations, cette allure peut changer. Ainsi, sur un échantillon peu rigide il est possible que la pointe indente l'échantillon ; dans ce cas la déflexion mesurée pour une élongation donnée du piézo sera moindre et les parties 3 et 4 de la courbe ne seront plus parallèles. De même, si d'autres substances que de l'eau sont présentes sur la surface, l'étape de rupture peut se faire moins brutalement, voire par paliers.

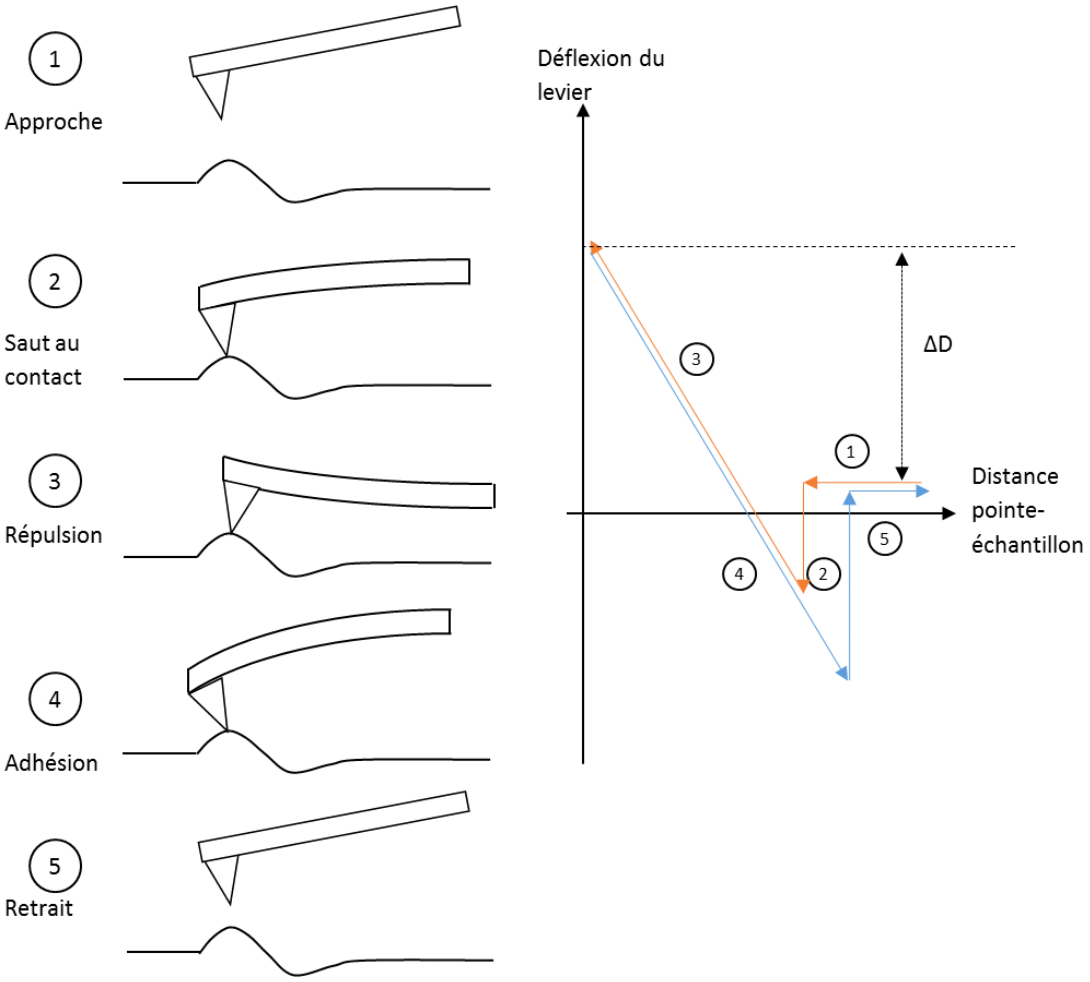


Figure 1-14: Schéma de principe de fonctionnement du mode approche/retrait. A gauche sont figurées les différentes situations de déflexion du levier en fonction des étapes de l'approche/retrait. A droite est représenté le graphe idéal de l'évolution de la déflexion en fonction du déplacement vertical imposé.

1.5.2. Force d'appui de la pointe sur la surface

La force d'appui exercée par la pointe sur la surface de l'échantillon lors de l'acquisition d'une image à déflexion constante peut être estimée en reportant sur un graphe approche-retrait le point de fonctionnement (setpoint) correspondant à la consigne maintenue par l'asservissement. En notant ΔD la variation de déflexion du levier entre le point de fonctionnement et le bas du pic d'adhésion, et k la raideur du levier, cette force s'écrit (loi de Hooke) :

$$F = k \cdot \Delta D \qquad (1\text{-}3)$$

Ceci vaut pour les situations proches du cas idéal décrit sur la figure 1-14. L'existence de leviers de raideurs différentes permet d'adapter la force d'appui à la nature de l'échantillon.

1.5.3. Courbes I(V)

En CP-AFM et notamment avec le Résiscope, il est possible de réaliser localement, pour une valeur de déflexion fixée, donc une force donnée, des caractéristiques courant-tension, en imposant avec un pas préalablement défini des valeurs successives de polarisation entre deux valeurs limites choisies. Un exemple de telle courbe est présenté sur la figure 1-15.

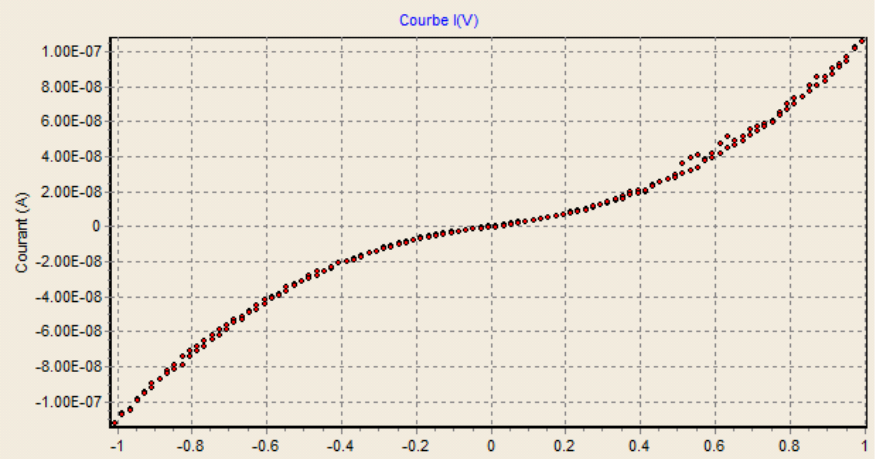


Figure 1-15: Exemple de courbe I(V), avec en abscisse la tension et en ordonnée le courant. (Echantillon P3HT:PCBM non recuit, pointe en PtSi, force : 60nN)

L'allure générale des courbes I(V) est caractéristique de la nature du contact électrique entre la pointe et l'échantillon (contact métallique, jonction Schottky, jonction P-N…).

1.6. Quelques éléments théoriques relatifs au contact pointe/surface

On suppose dans cette partie que l'extrémité de la pointe est assimilable à une sphère et on introduit des modèles analytiques simples permettant des calculs d'ordre de grandeur.

1.6.1. Taille de l'aire de contact (aspect mécanique)

C'est la théorie de Hertz qui est la plus couramment utilisée pour estimer la taille du contact. Elle décrit un régime de déformation purement élastique entre deux solides idéalement lisses, en l'absence d'adhésion et de frottement. Dans ces conditions, le contact mécanique entre une sphère de rayon R et un plan s'effectue sur un disque dont le rayon a est donné par l'expression :

$$a = \left(\frac{3}{4} \frac{F R}{E^*} \right)^{1/3}, \tag{1-4}$$

où F désigne la force exercée et E^* le module d'Young réduit des deux matériaux, défini par

$$\frac{1}{E^*} = \left(\frac{1-\nu_1}{E_1} \right) + \left(\frac{1-\nu_2}{E_2} \right), \tag{1-5}$$

E_1, E_2 et ν_1, ν_2 étant respectivement les modules d'Young et coefficients de Poisson des deux matériaux [21]. La pression est maximale au centre du contact et vaut

$$P_{\max} = \frac{3}{2} \frac{F}{\pi a^2} . \tag{1-6}$$

Il faut vérifier a posteriori que cette pression maximale calculée est effectivement inférieure à la plus faible limite d'élasticité des matériaux considérés. Typiquement, le rayon de contact a est de l'ordre de quelques nm pour une force de l'ordre de quelques dizaines de nN. Par exemple, pour une pointe en silicium (E_1 = 180 GPa, ν_1 = 0,38) de rayon R = 50 nm engagée sur un échantillon de titane (E_2 = 120 GPa, ν_2 = 0,32) avec une force normale F = 50 nN, le rayon donné par la formule de Hertz est a=2,8 nm.

Dans le cas particulier de l'AFM, les forces d'adhésion ne sont généralement pas négligeables et le modèle de Hertz n'est donc pas bien adapté. Des modèles plus élaborés tels que ceux de Derjaguin, Muller et Toporov (DMT), ou Johnson, Kendall et Roberts (JKR) sont plus appropriés car prenant en compte les forces d'adhésion à l'extérieur ou à l'intérieur du contact [21]. Nous ne les aborderons pas dans le cadre de cette étude.

1.6.2. Résistance de contact (aspect électrique)

Nous nous plaçons toujours dans la géométrie modèle sphère/plan précédente, avec une zone de contact circulaire de rayon a. La théorie la plus simple qui vient à l'esprit pour estimer la résistance est celle de Maxwell [22], qui décrit le resserrement des lignes de courant au niveau d'un passage étroit entre deux conducteurs (phénomène de constriction). Selon ce modèle, la résistance de contact s'écrit

$$R = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4a} \tag{1-7}$$

où ρ_1 et ρ_2 représentent les résistivités des matériaux. Toutefois, la théorie de Maxwell suppose que la forme locale de la loi d'Ohm s'applique partout, y compris dans l'interface, ce qui n'est pas le cas au voisinage du contact pointe/échantillon. En effet la taille du passage (*cf.* ordre de grandeur donné au paragraphe précédent) est bien inférieure au libre parcours moyen

ℓ des électrons, qui est de l'ordre de quelques dizaines de nm pour les métaux. D'autres théories ont été élaborées pour décrire cette situation. La plus utilisée, due à Sharvin [23], conduit à l'expression

$$R = \frac{4\rho\ell}{3\pi a^2} \tag{1-8}$$

où les matériaux sont supposés avoir la même résistivité ρ. En toute rigueur cette formule ne s'applique que pour les faibles valeurs de polarisation (quelques dixièmes de V) ; pour les polarisations plus élevées, il faut introduire un facteur correctif dépendant de la polarisation [19]. Cette remarque est l'occasion de rappeler qu'il est toujours question avec le Résiscope de résistance *apparente* locale, même si le mot est rarement écrit.

1.7. Conclusion

Nous avons passé en revue les principaux modes de fonctionnement de l'AFM pour l'imagerie topographique. Parmi ceux-ci le mode contact a été de façon naturelle celui utilisé pour réaliser des cartographies auxiliaires de résistance locale avec une pointe conductrice. Cependant ce type d'imagerie trouve ses limites sur certains échantillons fragiles, pour lesquels les forces de friction inhérentes au fonctionnement en contact endommagent la surface. Il est alors logique de se tourner vers un mode intermittent, moins agressif, pour réaliser des images de résistance en préservant les échantillons. Comme le plus usité, dit tapping, met en jeu des fréquences d'oscillation du levier trop élevées pour effectuer de manière satisfaisante les mesures électriques, c'est finalement un autre mode intermittent moins connu, à plus basse fréquence, qui a été retenu et que nous allons détailler maintenant.

Références de ce chapitre

[1] G. Binnig, C. F. Quate, et C. Gerber, « Atomic force microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 9, p. 930, 1986.

[2] « 5500 Atomic Force Microscope (AFM) (N9410S) | Agilent ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.home.agilent.com/en/pd-858475-pn-N9410S/atomic-force-microscope-afm-n9410s?nid=-33986.426382&cc=FR&lc=fre. [Consulté le: 10-juill-2014].

[3] « ElectriMulti75-G AFM Probe ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.nanoandmore.com/AFM-Probe-ElectriMulti75.html. [Consulté le: 11-juill-2014].

[4] « AFM tips DT-FMR - NANOSENSORS ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.nanosensors.com/Diamond-coated-Tip-Force-Modulation-Mode-Reflex-Coating-afm-tip-DT-FMR. [Consulté le: 11-juill-2014].

[5] N. Gogneau, P. Chrétien, E. Galopin, S. Guilet, L. Travers, J.-C. Harmand, et F. Houzé, « Impact of the GaN nanowire polarity on energy harvesting », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 21, p. 213105, mai 2014.

[6] Y. Martin, C. C. Williams, et H. K. Wickramasinghe, « Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale », *J. Appl. Phys.*, vol. 61, n° 10, p. 4723‑4729, mai 1987.

[7] R. Wiesendanger, H.-J. Guntherodt, et W. Baumeister, *Scanning Tunneling Microscopy II*. Springer My Copy UK, 1992.

[8] J E Lennard-Jones, *Cohesion* - Proceedings of the Physical Society -1931.

[9] « Zwischenmolekulare Wechselwirkungen - Chemgapedia ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/1/pc/pc_01/pc_01_02/pc_01_02_01.vlu/Page/vsc/de/ch/1/pc/pc_01/pc_01_02/pc_01_02_05.vscml.html. [Consulté le: 03-déc-2014].

[10] J.-C. Rivoal, C. Frétigny, “Microscopie à force atomique”, Techniques de l’Ingénieur R1394, 2005.

[11] R. Arinero, « AFM-GENERALITES », Université Montpellier II, Microscopie à force atomique, 2005.

[12] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, et V. . Elings, « Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy », n° 290, p. 688‑692, 1993.

[13] P.E. Mazeran, "Microscopie à force atomique et imagerie mécanique", thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, 20/02/1998.

[14] Roduit, C. "AFM figures" 2010, www.freesbi.ch, Creative Commons Attribution.

[15] P. Eyben, M. Xu, N. Duhayon, T. Clarysse, S. Callewaert, et W. Vandervorst, « Scanning spreading resistance microscopy and spectroscopy for routine and quantitative two-dimensional carrier profiling », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, n° 1, p. 471‑478, janv. 2002.

[16] P. Eyben, T. Janssens, et W. Vandervorst, « Scanning spreading resistance microscopy (SSRM) 2d carrier profiling for ultra-shallow junction characterization in deep-submicron technologies », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 124‑125, p. 45‑53, déc. 2005.

[17] P. De Wolf, E. Brazel, et A. Erickson, « Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 4, n° 1‑3, p. 71‑76, févr. 2001.

[18] Y. Rozier, B. Gautier, G. Hyvert, A. Descamps, C. Plossu, C. Dubourdieu, et F. Ducroquet, « Nanoscale leakage current measurements in metal organic chemical vapor deposition crystalline SrTiO3 films », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 6, p. 1868‑1873, janv. 2009.

[19] O. Schneegans, *Développement d'une technique d'imagerie de résistance électrique locale à l'aide d'un microscope à force atomique à pointe conductrice*. 1998.

[20] O. Schneegans, P. Chrétien, et F. Houzé, « Appareil de mesure de la resistance electrique locale d'une surface », EP2567245 A1, 13-mars-2013.

[21] V. M. Muller, B. V. Derjaguin, et Y. P. Toporov, « On two methods of calculation of the force of sticking of an elastic sphere to a rigid plane », *Colloids Surf.*, vol. 7, n° 3, p. 251‑259, août 1983.

[22] J.C. Maxwell, "A treatise on Electricity and Magnetism" (1891), Dover, New-York, 1952

[23] Y.V. Sharvin, Soviet. Physics JETP, vol 21, page 655, 1965

Chapitre 2 : Présentation du mode force pulsée

2.1. **Présentation du mode de force pulsée** 31
2.1.1. Principe de fonctionnement du mode de force pulsée 31
2.1.2. Fonctionnement global du mode PFM sur le plan mécanique 32
2.1.3. Calibration du module PFM 34
2.1.4. Temps de contact 36
2.1.5. Création d'une image topographique 39
2.2. **Influence des différents paramètres sur la qualité des images et des mesures** 39
2.2.1. Choix des matériaux utilisés pour les tests 39
2.2.2. Quantification de l'amplitude d'oscillation de la pointe 40
2.2.3. Influence de la fréquence des intermittences 42
2.2.3.1. Comportement en fréquence du système de mesure; phénomènes de résonance 42
2.2.3.2. Recherche de l'origine des phénomènes de résonance 43
2.2.3.3. Influence de la fréquence de l'intermittence sur la qualité des images 45
2.2.4. Influence de l'amplitude des oscillations 46
2.2.5. Influence de la force d'appui 47
2.2.6. Influence de la vitesse de balayage 48
2.2.7. Influence de la Correction PID sur le comportement du système 49
2.3. **Etat de l'art des mesures électriques intermittentes** 50
2.3.1. Travaux de laboratoires 50
2.3.2. Appareils commerciaux 53
2.3.3. Conclusion 54
Conclusion 55
Références de ce chapitre 56

Dans ce chapitre, nous allons présenter le mode de force pulsée dans son utilisation classique, c'est-à-dire sans mesure électrique. Nous exposerons d'abord le principe de fonctionnement de ce mode, puis la manière dont il est implanté sur notre équipement AFM et comment est créée une image topographique. Puis nous étudierons l'influence des principaux paramètres que sont la fréquence et l'amplitude de l'actionnement, la vitesse de balayage et la force d'appui sur la qualité des images topographiques afin de déterminer les conditions expérimentales à respecter. Enfin, nous ferons une revue de l'état de l'art sur les mesures électriques en mode contact intermittent.

2.1. Présentation du mode de force pulsée

Nous avons introduit au chapitre 1 le mode contact intermittent dit 'tapping' ou 'acoustique', qui permet de réduire considérablement l'effet des forces latérales dommageables pour les échantillons fragiles, en fournissant une imagerie topographique de très bonne résolution. Cependant, avec ce mode, la force normale exercée sur la surface n'est pas contrôlée. Les propriétés mécaniques d'élasticité ou d'adhésion de l'échantillon peuvent, quant à elles, être obtenues par le mode spectroscopique approche-retrait, mais ponctuellement et non sous forme de cartographie. C'est pour combiner les avantages de l'intermittence et de la spectroscopie de force que le mode opératoire dit 'à force pulsée' a été proposé par une équipe du Département de Physique Expérimentale de l'Université de Ulm (Allemagne), qui en a démontré les applications sur divers matériaux [1,2]. La technique a été brevetée quelques années plus tard avec la société WITec [3].

2.1.1. Principe de fonctionnement du mode de force pulsée

Le mode force pulsée (Pulsed Force Mode ou PFM) est obtenu grâce à un module spécifique externe placé entre le contrôleur et la tête du microscope. Ce module, entièrement paramétrable, intervient directement sur les signaux de commande de l'AFM [4].

L'application d'un signal sinusoïdal sur l'entrée de commande du piézo en Z de l'AFM permet, avec notre équipement, de faire osciller le porte-pointe à une fréquence comprise entre 100Hz et 2000Hz avec une amplitude réglable pouvant aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. En conséquence, avec un réglage approprié explicité plus loin, on peut

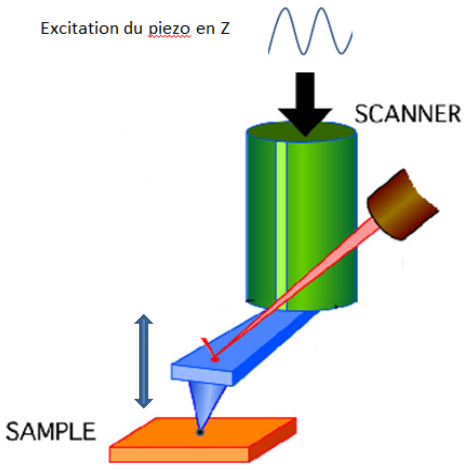


Figure 2-1: Schéma principe de l'actionnement du mode force pulsée

faire en sorte que la pointe balaye la zone délimitée de l'échantillon en « tapotant » régulièrement sa surface, et que l'on récupère au moment de chaque contact mécanique une information de hauteur permettant de construire point par point une image topographique de la surface balayée. L'intermittence du contact pointe/surface qui en résulte présente l'avantage de diminuer grandement les forces de friction rencontrées habituellement en mode contact. Mais surtout, contrairement au mode "tapping" (*cf.* partie 1.3.3), la période d'oscillation de la pointe est suffisamment longue pour permettre à la fois un asservissement de la force maximale de contact de la pointe sur l'échantillon et, comme nous le verrons dans le prochain chapitre, des mesures électriques.

2.1.2. Fonctionnement global du mode PFM sur le plan mécanique

Nous allons maintenant voir comment l'ensemble AFM/force pulsée est agencé pour fonctionner et constituer des images topographiques

La figure 2-2 ci-dessous en illustre le montage:

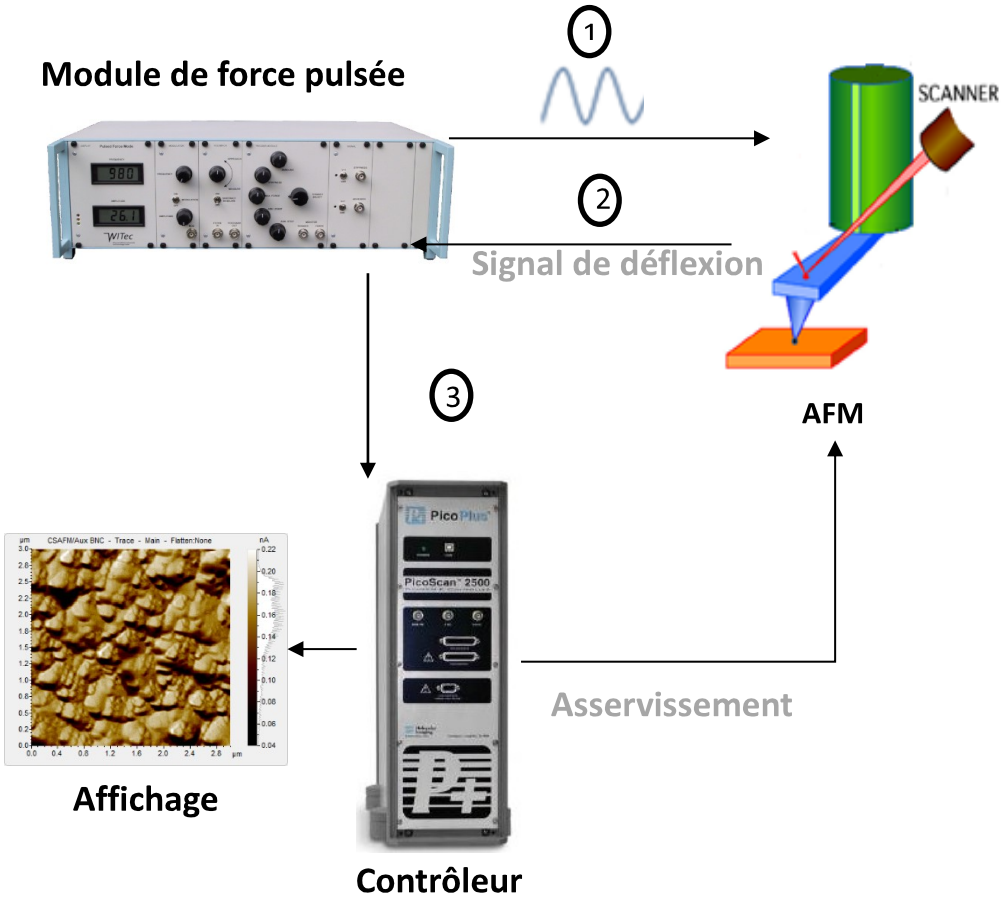


Figure 2-2: Schéma de montage de l'AFM en mode force pulsée.

1) Le module de force pulsée envoie un signal sinusoïdal au piézo en Z de l'AFM, le porte-pointe parcourt ainsi une trajectoire sinusoïdale qui permettra d'assurer, après réglage, un contact intermittent entre la pointe et l'échantillon.
2) Le module de force récupère le signal de déflexion obtenu au niveau de la pointe.
3) Les valeurs issues du signal de déflexion à des instants choisis sont renvoyées par le module PFM au contrôleur de l'AFM afin de permettre un asservissement en force et la construction de l'image topographique.

On retrouve dans ce mode les mêmes étapes que pour le mode approche-retrait (*cf.* figure 2-3).

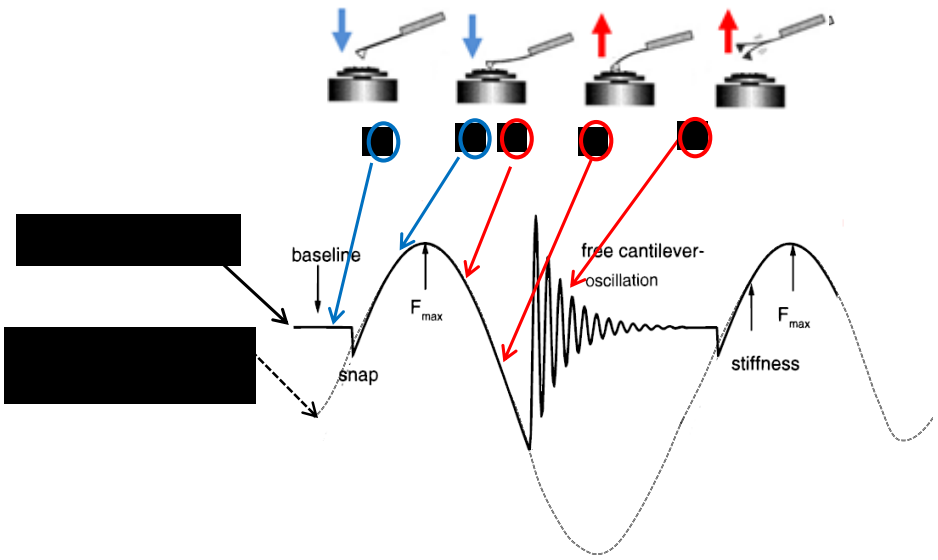


Figure 2-3: Schéma présentant les similarités entre le mode force pulsée et le mode approche-retrait.

1 : La pointe est loin de l'échantillon, le levier ne subit aucune force. Sa déflexion est nulle.
2 : La pointe est proche de l'échantillon. Elle est attirée vers celui-ci par les forces de van der Waals (saut au contact, *cf.* partie 1.2.3). Le scanner continue de descendre, ce qui augmente la déflexion du levier jusqu'à atteindre la déflexion maximale définie par le setpoint.
3 : Le signal sinusoïdal de commande diminue, faisant remonter le porte-pointe et par conséquent, la déflexion du levier devient de moins en moins importante.
4 : Lorsque la déflexion du levier dépasse la valeur nulle, les forces d'adhésion retiennent la pointe à l'échantillon jusqu'au moment où la force de rappel du levier devient supérieure à la force d'adhésion (pic d'adhésion, *cf.* partie 1.2.1).
5 : Dès que la pointe est arrachée de la surface, le levier oscille à sa fréquence propre. L'expérience se faisant dans l'air, les oscillations sont amorties jusqu'au cycle suivant.

Cette correspondance permettra par la suite des comparaisons entre le mode intermittent et le mode approche/retrait.

2.1.3. Calibration du module PFM

Le but du mode Force pulsée étant de provoquer un contact mécanique "furtif" calibré en force et en amplitude, le module doit en conséquence envoyer au contrôleur les informations voulues à des instants biens définis. Pour cela, une procédure de calibration manuelle devra être réalisée immédiatement après la phase d'approche, afin que par la suite, à chaque contact mécanique, la force maximum appliquée par la pointe sur l'échantillon soit corrélée à la valeur du setpoint demandée au niveau du contrôleur.
Lorsque la pointe s'approche de la surface, elle oscille à la fréquence imposée par le module de force pulsée et la force maximale exercée peut être très importante. En effet, lorsque la pointe touche l'échantillon, seul le contrôleur AFM gère le signal de déflexion. Or, celui-ci moyenne pour l'instant l'ensemble du signal de déflexion sur une période de temps donnée. Cela signifie que, par exemple, les pics de force ou d'adhésion se retrouvent alors dissimulés dans une seule valeur moyenne.
Le module PFM est donc paramétré au départ pour permettre à l'utilisateur d'effectuer en toute sécurité, à partir du signal de force obtenu par défaut, une procédure de calibration après la phase d'approche.

Pour la calibration, le module comporte 5 "triggers" réglables que l'utilisateur devra au préalable positionner à des instants précis le long de la période du signal de déflexion (force d'appui). Pour ajuster les triggers, l'utilisateur dispose d'une sortie lui permettant de visualiser à l'oscilloscope la position temporelle de chaque trigger en superposition du signal de force. Nous verrons au chapitre suivant que cette sortie sera également utilisée pour la synchronisation des mesures électriques.

La figure 2-4 ci-dessous présente l'allure typique du signal de force obtenu lorsque le contact intermittent est établi après la phase d'approche, avec les 5 triggers correctement positionnés à l'aide d'un oscilloscope.

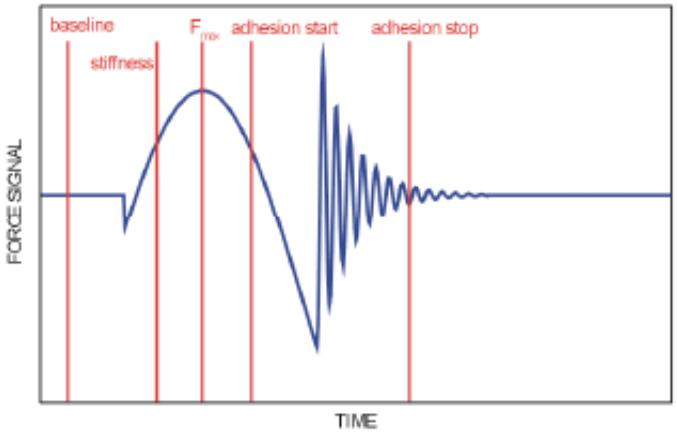


Figure 2-4: Schéma de principe du positionnement des différents triggers par rapport au signal de déflexion.[4]

- Le trigger « baseline » indique le niveau de base de la déflexion, ce qui équivaut à une déflexion nulle lorsque la pointe n'est pas en contact avec l'échantillon.

- Le trigger « F_{max} » indique le niveau de déflexion maximale. Ce trigger est le plus important à régler car il permettra par la suite d'asservir la force maximale sur le setpoint demandé. Après la procédure de calibration, la différence de signal de déflexion entre les triggers « baseline » et « F_{max} » correspondra à la force d'appui maximale imposée (setpoint).
- Le trigger « stiffness » permet de fixer une plage (par rapport au trigger F_{max}) pour déterminer une raideur locale de l'échantillon (en évaluant l'enfoncement produit entre les deux instants). Les données obtenues sont qualitatives.
- Les triggers « adhesion start » et « adhesion stop » fonctionnent ensemble et permettent de déterminer la valeur minimale du signal de déflexion entre ces deux triggers, qui correspond au pic d'adhésion.

Une fois les triggers paramétrés, il est alors possible de demander au système d'appliquer au moment du contact mécanique une force maximale correspondant au setpoint défini par l'utilisateur. Pour cela, le module PFM va détourner le signal de déflexion issu des photodiodes pour n'envoyer au contrôleur que les valeurs capturées aux instants du trigger "Fmax". Un lissage en interne de ces échantillons prélevés permet alors de simuler pour le contrôleur AFM un retour de force continu comme pour le mode "contact".

D'une façon analogue au mode approche/retrait, la pointe effectue donc une succession d'aller/retours à la différence que le signal d'actionnement du scanner est un signal sinusoïdal et non un signal triangulaire et que la pointe balaye l'échantillon. Le signal de déflexion est affiché en fonction du temps et non en fonction de l'élongation du scanner et la force appliquée est asservie sur la valeur de setpoint. Cependant, comme avec les courbes approche-retrait, il est possible d'obtenir des informations sur la raideur et l'adhésion locales.

La figure 2-5 résume les différentes informations pouvant être retirées du signal de déflexion en mode PFM. Parmi celles-ci, le temps de contact, paramètre déterminant pour la pratique de nos mesures électriques, va être discuté plus en détail dans le paragraphe suivant.

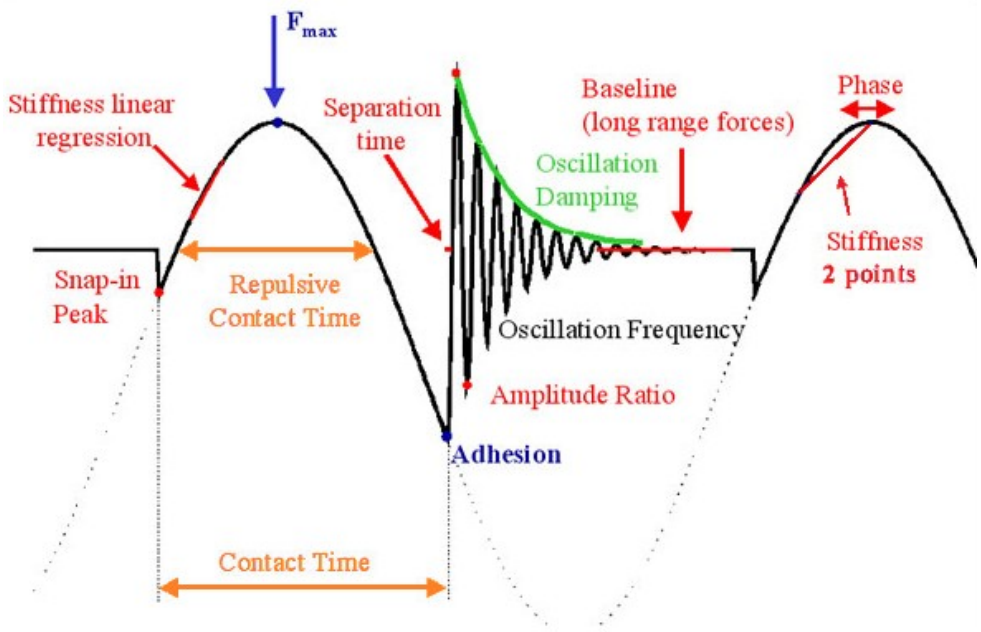


Figure 2-5: Schéma du signal de déflexion résumant les informations pouvant être recueillies [5].

2.1.4. Temps de contact

Durant le mouvement sinusoïdal du levier, la pointe n'est en contact avec l'échantillon que durant une courte période. La figure 2-5 montre que ce temps débute à l'instant du pic de saut au contact et se termine à celui du pic d'adhésion. Cette figure nous montre également qu'intuitivement, pour un matériau, une amplitude et une fréquence donnés, l'application d'une consigne de force d'appui plus importante, donnant lieu à une augmentation du pic de force max, se traduira également par une augmentation du temps de contact. Ce temps de contact sera à considérer pour préserver l'intégrité des échantillons car pendant sa durée vont s'exercer des forces latérales de friction comme en mode contact permanent (à ceci près qu'en PFM la force normale n'est que ponctuellement à sa valeur maximale).

Trois paramètres peuvent en fait jouer sur le temps de contact:
- La force d'appui maximale,
- L'amplitude du signal d'excitation
- La fréquence du signal d'excitation

La figure 2-6 ci-dessous montre par exemple l'influence de l'amplitude sur le temps de contact.

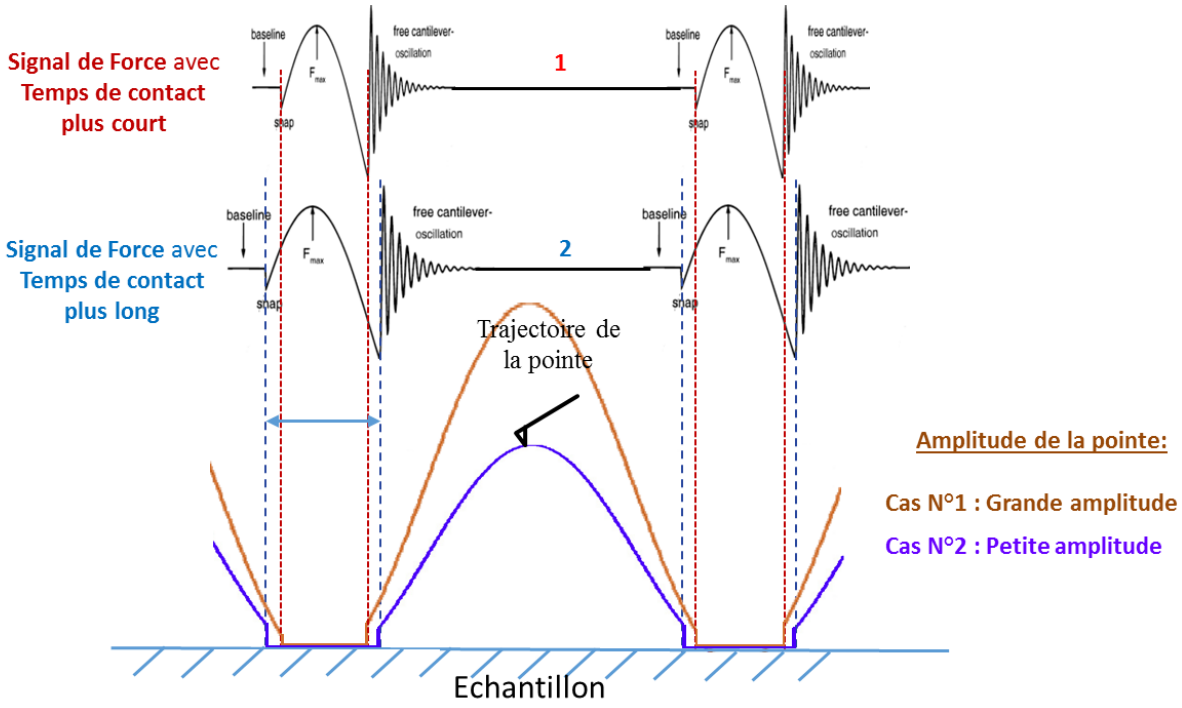


Figure 2-6: Schéma présentant l'influence de l'amplitude d'oscillation sur le temps de contact.

Cette figure représente les trajectoires de la pointe pour deux amplitudes d'oscillation différentes ainsi que les signaux de déflexion qui leur correspondent. Lorsque l'amplitude est élevée (trajectoire brune et déflexion du haut), le temps de contact est moins long que lorsque l'amplitude est plus faible (trajectoire bleue et déflexion du bas).

En fait les influences des trois paramètres sont intimement liées comme le montrent les calculs suivants.

On note *d* la distance pointe/surface, $z(t) = \iota \cos(\pi$ l'oscillation sinusoïdale appliquée par le module PFM. Il y a contact intermittent lorsque d<a.

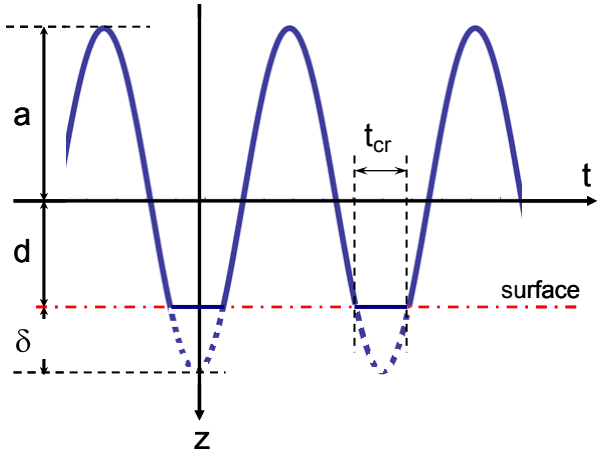


Figure 2-7: Schéma présentant le temps de contact en fonction de l'amplitude et la fréquence d'oscillation, ainsi que de la force d'appui.

Dans le cas où les matériaux sont infiniment rigides, la différence $\delta = d - d_0$ correspond à la déflexion du levier associée à la consigne de force maximale par la relation $F_{max} = k\delta$, où k désigne la raideur du levier. Le temps de contact répulsif t_{cr} vérifie :

$$a\cos\left(2\pi f \frac{t_{cr}}{2}\right) = d_0 \qquad (2\text{-}1)$$

soit

$$t_{cr} = \frac{1}{f}\frac{Arc\cos\left(\frac{d_0}{a}\right)}{\pi} = \frac{1}{f}\frac{Arc\cos\left(1-\frac{\delta}{a}\right)}{\pi} \qquad (2\text{-}2)$$

Cette expression montre que
- à F et a données, le temps de contact diminue quand f augmente,
- à f et a données, le temps de contact augmente quand F augmente,
- à f et F données, le temps de contact diminue quand a augmente.

Quand $\delta << a$, $Arc\cos\left(1-\frac{\delta}{a}\right) \approx \sqrt{\frac{2\delta}{a}}$ dans ce cas t_{cr} varie comme la racine carrée de la force et comme l'inverse de la racine carrée de l'amplitude.

Le graphe suivant montre que le temps de contact répulsif dans les conditions de nos essais va être la plupart du temps de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de µs.
Exemple numérique : F_{max} = 50nN, k=5N/m → δ=10nm ; pour a=100nm (δ/a=0,1) le temps de contact est compris selon la fréquence entre 70µs et 700µs.

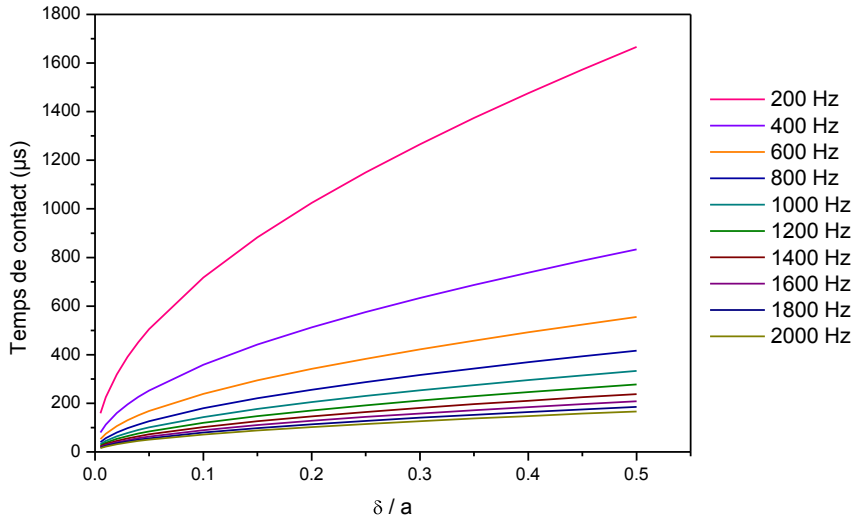


Figure 2-8: Temps de contact répulsif théorique en fonction du paramètre réduit δ/a, pour différentes fréquences.

Sachant que les forces de friction sont étroitement liées au temps de contact, il sera important de jouer, en fonction des circonstances, sur les différents paramètres afin de limiter au mieux ces forces de friction.

2.1.5. Création d'une image topographique

Nous avons vu dans le chapitre 1.1.2 qu'en mode contact la boucle d'asservissement du contrôleur compense le déplacement du spot sur la photodiode par une variation en hauteur de l'échantillon. De même, le module PFM envoie dans la boucle d'asservissement du contrôleur des valeurs prélevées à des instants choisis correspondant aux maximums de force au moment du contact mécanique (chapitre 2.1.1).

Il en découle qu'en mode PFM, le rythme de prise des échantillons, donnant la différence entre la force mesurée à vide (baseline) et la force maximum (Fmax), devra être synchronisé sur le rythme imposé par le contrôleur pour fabriquer point par point l'image. Nous verrons dans la suite, par exemple, que pour fabriquer une bonne image, le rythme de mesure des échantillons de force doit être un multiple de celui imposé par le contrôleur afin que ce dernier moyenne les valeurs de force reçues pour fabriquer un pixel.

2.2. Influence des différents paramètres sur la qualité des images et des mesures

Après avoir précisé quels matériaux ont été choisis pour ces essais et quelle procédure a été utilisée pour calibrer l'amplitude de l'actionnement, nous étudierons successivement l'influence des paramètres suivants:

- Fréquence de l'intermittence
- Amplitude de l'intermittence
- Force d'appui
- Vitesse de balayage
- Réglages du correcteur PID

2.2.1. Choix des matériaux utilisés pour les tests

Les essais présentés dans cette partie ont été systématiquement réalisés avec les matériaux suivants:

- Côté pointe: Silicium avec revêtement de diamant pour sa robustesse, afin de limiter les risques de modification importante de l'apex.
- Côté échantillon: HOPG qui est un matériau rigide mais sensible aux effets de friction puisque la cohésion entre les différents plans de graphite n'est assurée que par des liaisons faibles de type van der Waals [6].

La figure 2-9 présente une image d'une surface de HOPG en mode tapping.

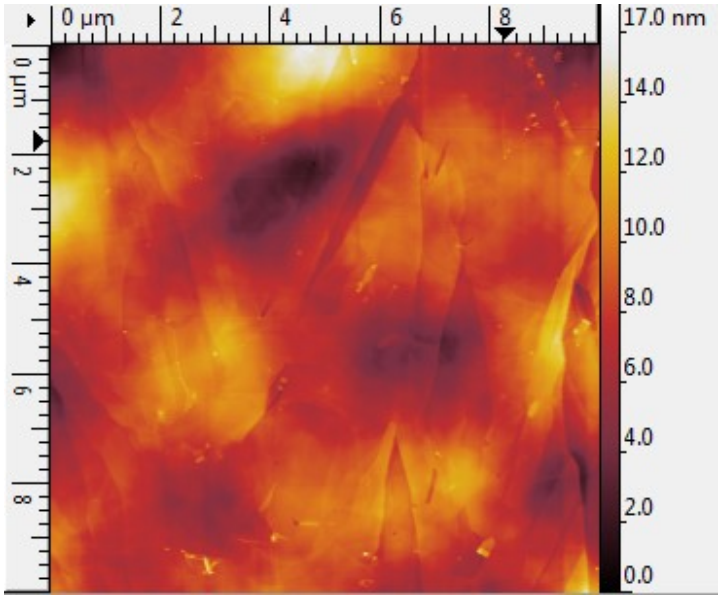


Figure 2-9: Image tapping d'une surface de HOPG (Pointe PtSi, f=357kHz, 256 pixel/ligne, 1 ligne/seconde).

2.2.2. Quantification de l'amplitude d'oscillation de la pointe

Le module de force pulsée que nous utilisons a été construit initialement pour s'adapter à différents types d'AFMs commerciaux. Comme chacun de ces AFM applique sa propre convention d'échelle de tension pour commander ses propres scanners piézo, le module de force pulsée ne peut indiquer, pour un AFM donné, qu'une valeur relative de tension appliquée au piézo en Z par rapport à la valeur donnant l'élongation maximale. En conséquence, les indications d'amplitude fournies par le module PFM sont exprimées en pourcentage. Pour connaitre l'amplitude réelle d'oscillation de la pointe correspondant au pourcentage indiqué, nous avons réalisé une procédure d'étalonnage en utilisant la déflexion du cantilever.

Pour cela, nous devons au préalable connaitre la sensibilité du levier exprimée en nanomètres par volt. En réalisant une courbe d'approche retrait sur un échantillon dur, nous pourrons considérer que seul le levier se déformera. On aura ainsi la sensibilité du levier en nm/V à partir de la pente de la courbe donnant la déflexion du levier en fonction du déplacement.

La sensibilité du levier qui sera utilisée dans la procédure d'étalonnage qui suit est égale à 154nm/V. Elle a été obtenue avec un levier de raideur nominale 2N/m.

La raideur choisie de 2N/m est un bon compromis car avec un levier plus rigide, la variation d'amplitude serait plus faible avec en conséquence une moins bonne précision, tandis qu'un levier plus souple (0,2N/m) serait plus sensible à une dérive en Z provoquée par la désactivation de l'asservissement de force nécessaire à la procédure qui suit.

La pointe est ensuite posée sur la surface de l'échantillon en mode contact intermittent avec un setpoint donné (*cf*. figure. 2-10)

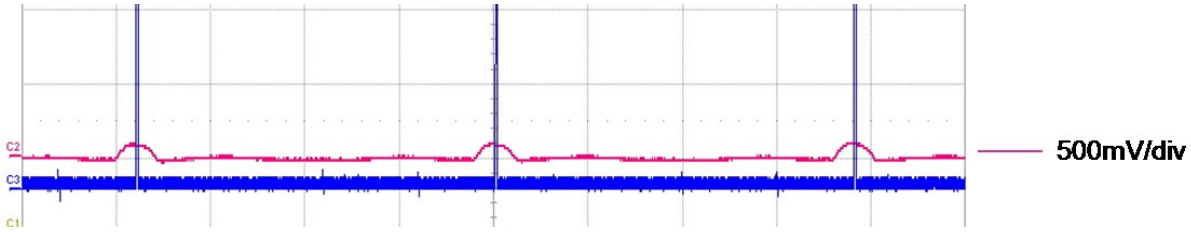


Figure 2-10: Capture d'écran de l'oscilloscope montrant la déflexion du levier en fonction du temps pour une amplitude de 1% (500µs/div)

- On coupe ensuite l'asservissement (option disponible dans le logiciel de l'AFM),
- On repère l'amplitude en pourcent de la tension de commande appliquée
- On augmente l'amplitude du signal d'excitation, ce qui change la hauteur des pics
- On note la nouvelle valeur en pourcent de la tension de commande

Cette expérience doit être réalisée rapidement pour limiter les erreurs et les dérives.

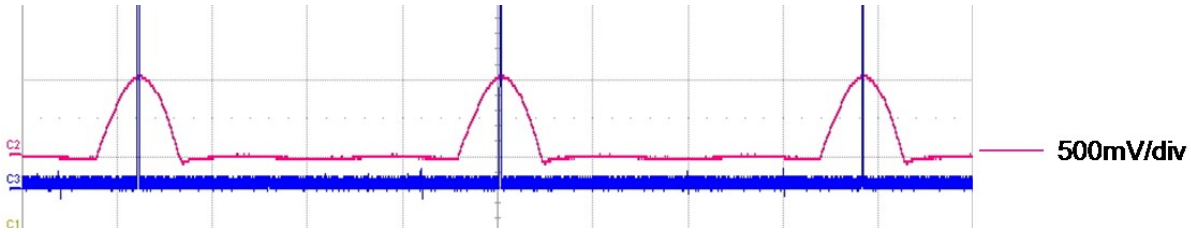


Figure 2-11: Capture d'écran de l'oscilloscope montrant la déflexion du levier en fonction du temps pour une amplitude de 2% (500µs/div).

La différence de déflexion, observée en volt, entre ces deux oscillogrammes, va nous permettre de trouver la correspondance entre l'amplitude de l'oscillation de la pointe en nanomètres et la valeur appliquée par le module PFM au scanner en Z en pourcents.

Les mesures d'amplitudes obtenues à partir des deux oscillogrammes nous donnent une variation de déflexion en tension de 0,4V pour une augmentation d'amplitude de 1%.

En appliquant la relation suivante :

$$Variation\ de\ déflexion\ \ nm\ = \frac{sensibilité\ du\ levier\ \frac{nm}{V} \times variation\ de\ déflexion\ [V]}{variation\ d'amplitude[\%]} \qquad (2\text{-}3)$$

Nous aurons alors une amplitude de 154 × 0,4 = 62nm, correspondant à une variation d'amplitude de 1%.

Les leviers qui seront employés ayant une raideur très variable en fonction des séries et des revêtements, nous emploierons pour les expérimentations d'ordre qualitatif les valeurs

génériques spécifiées sur les boites. Dans les expériences nécessitant des calculs plus rigoureux, nous utiliserons des pointes spécifiques dont la raideur est définie plus précisément par le fabricant.

2.2.3. Influence de la fréquence des intermittences

2.2.3.1. Comportement en fréquence du système de mesure; phénomènes de résonance

Dans cette partie, une série d'essais a été effectuée en faisant simplement vibrer l'ensemble porte-pointe loin de l'échantillon à des fréquences comprises entre 100Hz et 2kHz; le but étant d'observer le comportement mécanique, en sollicitation sinusoïdale, de l'équipage mobile. Le signal de force a donc été observé avec un oscilloscope.

La figure 2-12 nous montre les résultats obtenus. Nous observons que, pour certaines fréquences, des oscillations parasites peuvent apparaître; ce qui révèle la présence de phénomènes de résonance mécanique. De plus, l'amplitude de ces oscillations peut se trouver amplifiée en fonction de l'amplitude choisie par l'utilisateur.

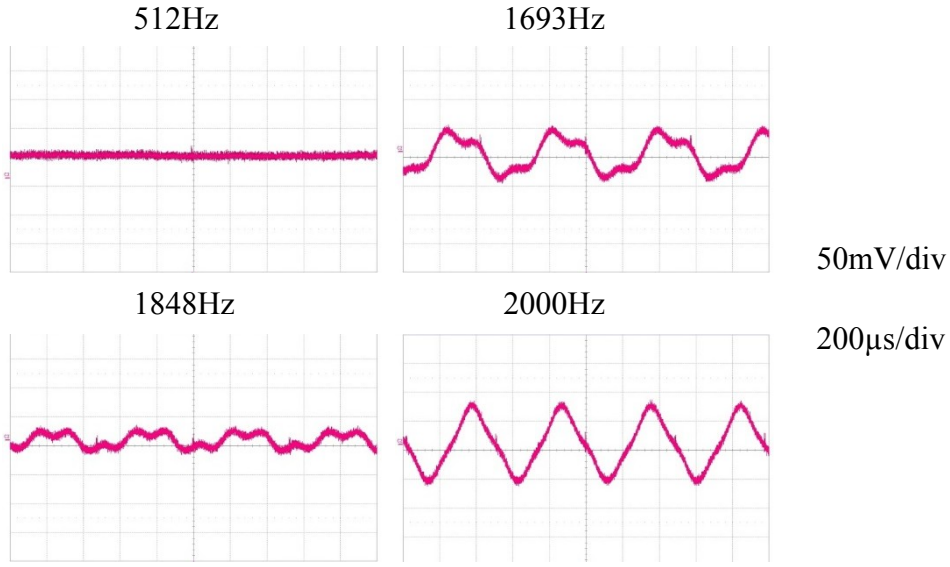


Figure 2-12: Captures d'écran de l'oscilloscope montrant la déflexion de levier pour différentes fréquences d'actionnement du porte-pointe alors que la pointe n'est pas en contact avec un échantillon. L'oscillogramme à 512Hz montre un exemple de signal non perturbé.

Les images de la figure 2-12 ont été réalisées avec une amplitude d'environ 600nm. En diminuant l'amplitude d'oscillation, les perturbations sont bien moins importantes, quelle que soit la fréquence choisie.
Des essais ont ensuite été réalisés lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon. La figure 2-13 montre le signal de déflexion obtenu: à gauche à 500Hz et à droite à 1693Hz. Elle

indique cependant que malgré la perturbation observée à vide, l'évolution du pic de force en contact ne subit pas de perturbations.

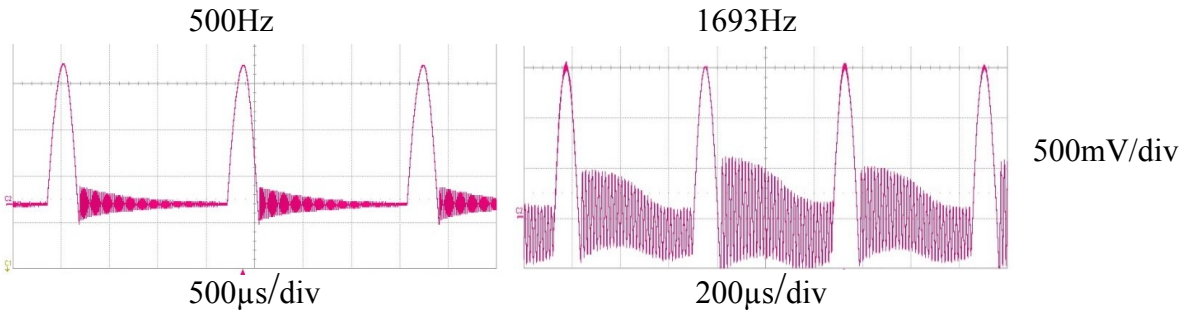


Figure 2-13: Signal de déflexion observé à l'oscilloscope quand la pointe est au contact, pour une fréquence d'excitation de 500Hz (à gauche) et de 1690Hz (à droite).

2.2.3.2. Recherche de l'origine des phénomènes de résonance

Nous avons dans un premier temps supposé que ce phénomène venait du chip puisque celui-ci n'est maintenu que par un ressort au « nez » de l'AFM (*cf.* figure 2-14).

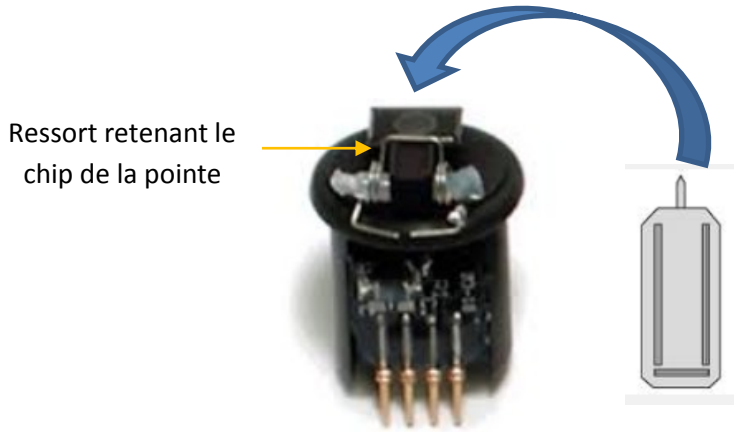


Figure 2-14: Photo du « nez » porte-pointe

Nous avons alors utilisé du scotch double face afin de mieux maintenir la pointe et limiter ses mouvements. De nouveaux essais n'ont révélé aucun changement, que ce soit au niveau des fréquences de survenue des oscillations parasites que de leur amplitude.

L'autre élément pouvant intervenir est le nez lui-même de l'AFM, Cet élément venant se ficher dans le scanner, ce dernier pourrait vibrer sous l'effet de l'excitation du PFM. Nous avons alors testé deux nez de conception différente : l'un, pour le mode contact conventionnel et l'autre plus massif, équipé d'un excitateur piézo pour le mode tapping. Les écarts de masse

de ces deux types de nez devraient en cas de mouvement mal contrôlé, provoquer des fréquences parasites différentes.

Le graphe de la figure 2-15 ci-dessous montre les résultats obtenus.

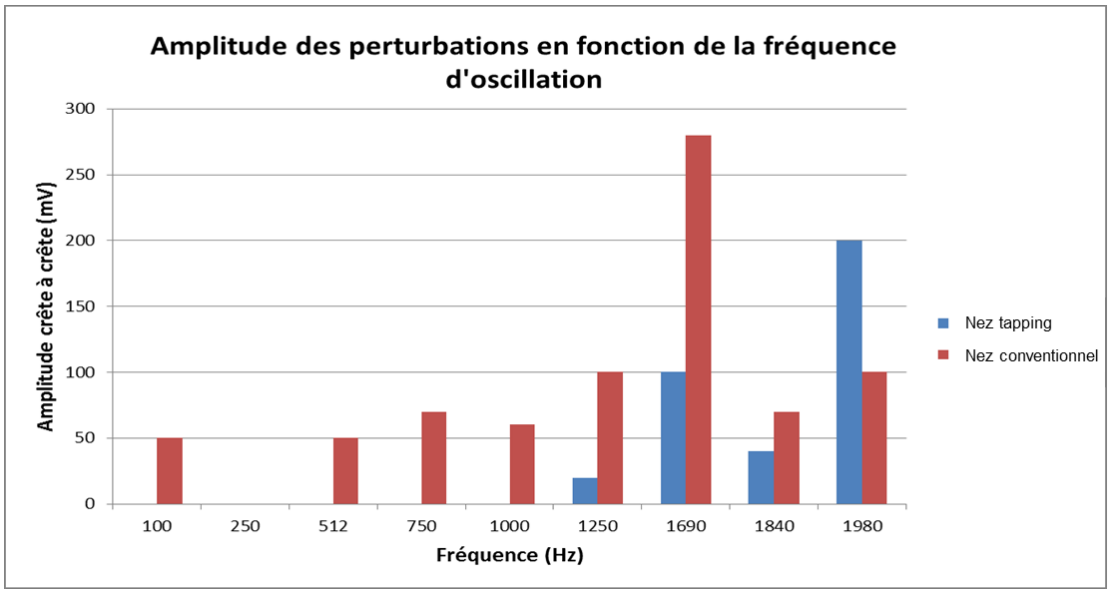


Figure 2-15: graphique représentant l'amplitude des oscillations mécaniques pour différents fréquence d'excitation.

D'après la figure 2-15, le nez avec excitateur piézo permet de diminuer les oscillations mécaniques dans la majorité des cas. Les perturbations apparaissent plutôt pour des fréquences d'oscillation plus élevées et avec des amplitudes plus faibles que pour l'autre nez. Pour aller plus loin, nous avons voulu augmenter la masse du nez conventionnel (plus la masse est importante, plus les fréquences parasites diminuent) avec de la pâte à fixe placée sur les bords. Les expériences n'ont révélé aucune modification, ni des fréquences de vibration, ni de l'amplitude.

Cela signifie que les perturbations parasites observées ne sont pas seulement en relation avec la masse du nez mais avec la répartition de cette masse dans les éléments constitutifs. Il est également probable que les perturbations puissent provenir d'autres éléments de la tête de l'AFM.

L'application de solutions pour supprimer les oscillations parasites demandant beaucoup de temps et sans doute de multiples modifications au niveau de la structure de l'AFM, nous avons préféré opter pour l'utilisation de certaines fréquences précises ne présentant pas de perturbations parasites ainsi que l'application, lorsque cela est possible, de faibles amplitudes d'actionnement.

2.2.3.3. *Influence de la fréquence de l'intermittence sur la qualité des images*

Cette étude a été réalisée en modifiant la fréquence des intermittences en cours de balayage sur une même image (*cf.* figure 2-16).

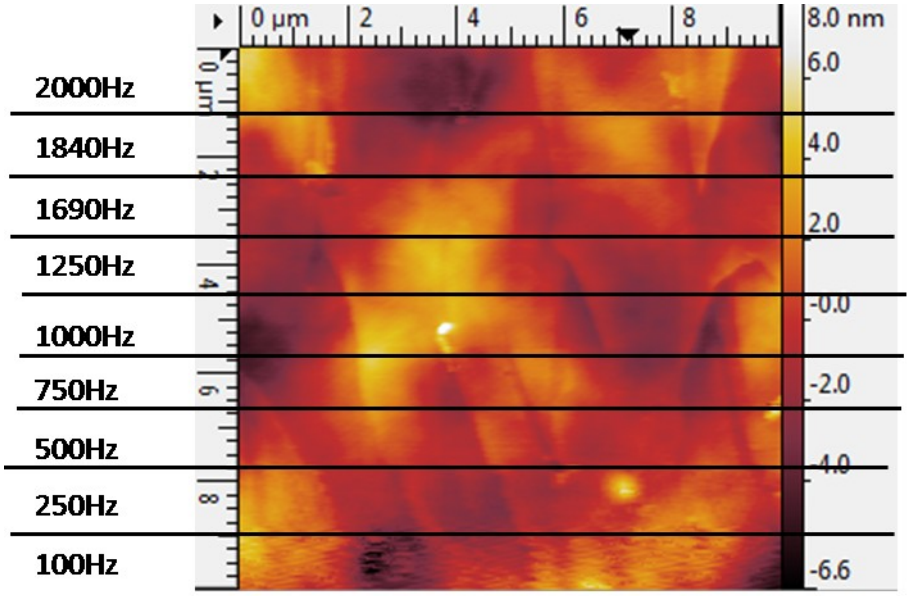


Figure 2-16: Image topographique d'un échantillon de HOPG pour différentes fréquences d'oscillation (entre 100 Hz et 2000 Hz). (Pointe Cr-Pt, 50nN, amplitude de 600nm, 256 pixel/ligne, 1 ligne/seconde)

Nous observons une image très floue pour les fréquences d'intermittence de 100Hz, voire 250Hz.

Pour éviter ce phénomène, il faut faire en sorte que le déplacement de la pointe soit au maximum de un pixel entre deux intermittences, ce qui se traduit par une vitesse maximale donnée par la relation suivante:

$$v_{max}(\mu m/s) = \frac{\text{fréquence (Hz)} \times \text{largeur (µm)}}{\text{résolution (pixel / ligne)}} \qquad (2\text{-}4)$$

Selon cette relation, nous devrions normalement appliquer, pour une fréquence d'oscillation de 100Hz avec les paramètres donnés pour la figure 2-16, une vitesse maximum locale de ≈ 4 µm/s, soit une cadence de balayage de 0,2 Hz. Notre image ayant été réalisée avec une cadence de balayage de 1Hz, soit à une vitesse locale de 20µm/s, nous nous trouvons dans une situation où le système effectue une seule mesure topographique pour cinq pixels affichés.

Nous voyons en conséquence que pour une cadence de scan de 1Hz, il est nécessaire d'exciter la pointe AFM à une fréquence au moins égale à 500Hz pour éviter une dégradation de l'image.

Pour les fréquences appliquées supérieures à 500Hz, seules les fréquences de 1690Hz et 1840Hz ont montré des perturbations aux extrémités de l'image, qui peuvent être mises en

relation avec ce qui avait été observé préalablement à vide (*cf.* figure 2-12). Dans les autres cas, l'image reste nette et sans artefacts apparents.

Dans tous les cas, nous voyons que lorsque le mode pulsée est bien paramétré, les perturbations mécaniques ont une très faible influence sur la qualité de l'image topographique.

2.2.4. Influence de l'amplitude des oscillations

Nous avons déjà vu précédemment que l'amplitude peut avoir une influence sur les oscillations parasites. Nous allons maintenant analyser son influence sur les images topographiques en opérant de la même manière que pour la figure 2-16, c'est-à-dire en modifiant l'amplitude des intermittences en cours de balayage sur une même image (*cf.* figure 2-17).

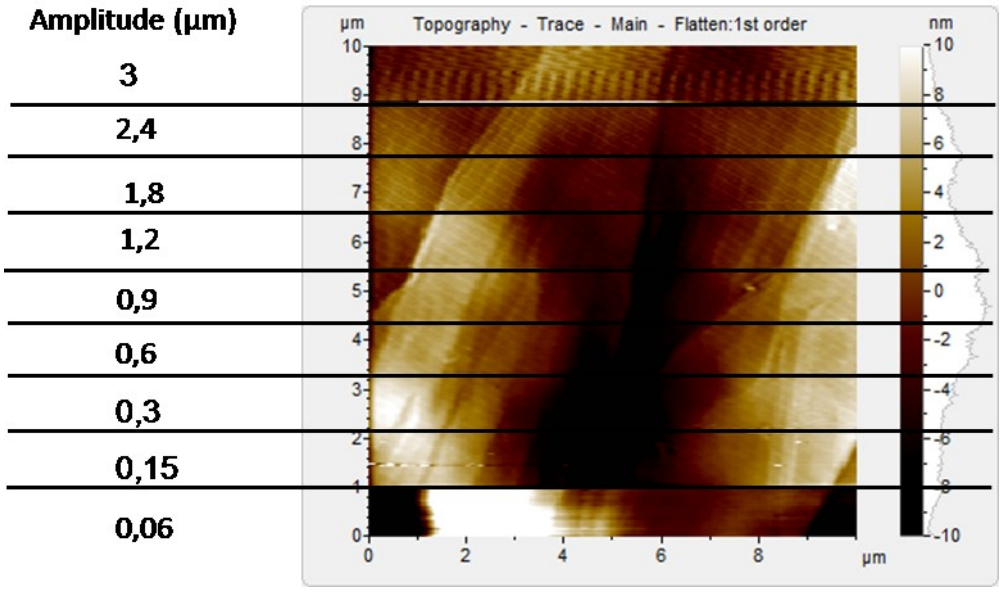


Figure 2-17: Image topographique d'un échantillon de HOPG pour différentes amplitudes d'oscillation (entre 0,03 µm et 1,5 µm). (Pointe diamant, 300nN, fréquence de 512Hz, 256 pixel/ligne, 1 ligne/seconde)

Pour une amplitude de 0,06 µm, nous remarquons que l'image est différente des autres. A cette amplitude, nous nous trouvons dans un cas particulier où l'amplitude des oscillations est tellement faible que la pointe ne parvient plus à s'arracher de la surface. La pointe étant en contact permanent sur l'échantillon avec des oscillations faisant varier la force d'appui au cours du balayage, il en découle que la pointe balaye l'échantillon comme en mode contact, mais avec une force variable.

Pour des amplitudes allant de 0,14µm à 2,4µm, les images obtenues sont plus nettes. Cependant, nous remarquons que, lorsque l'amplitude augmente, des bandes parasites deviennent visibles. Or, plus l'amplitude devient importante, plus le temps de contact devient furtif (*cf.* figure 2-6), passant de 800µs à 160µs, et on approche la limite où le système n'est plus capable de réagir assez rapidement pour contrôler la force d'appui par rapport au trigger. Nous voyons alors que pour une amplitude de 3µm, il est impossible d'acquérir une image

topographique correcte. Pour y parvenir, il sera nécessaire, suivant la formule (2-2) (§2.1.4), de modifier les paramètres pour augmenter le temps de contact. Cela sera possible soit en diminuant la fréquence d'oscillation, soit en augmentant la force d'appui.

2.2.5. Influence de la force d'appui

Nous allons comparer l'influence de la force en mode contact et en mode pulsé afin d'évaluer les limites de force à partir desquelles une dégradation de la qualité de l'image devient visible. Ces essais seront effectués avec une pointe diamant sur une surface de HOPG. La figure 2-18 montre une image topographique acquise avec différentes forces d'appui successives (entre 100nN et 800nN), en mode force pulsée sur la moitié inférieure de l'image et en mode contact sur la moitié supérieure.

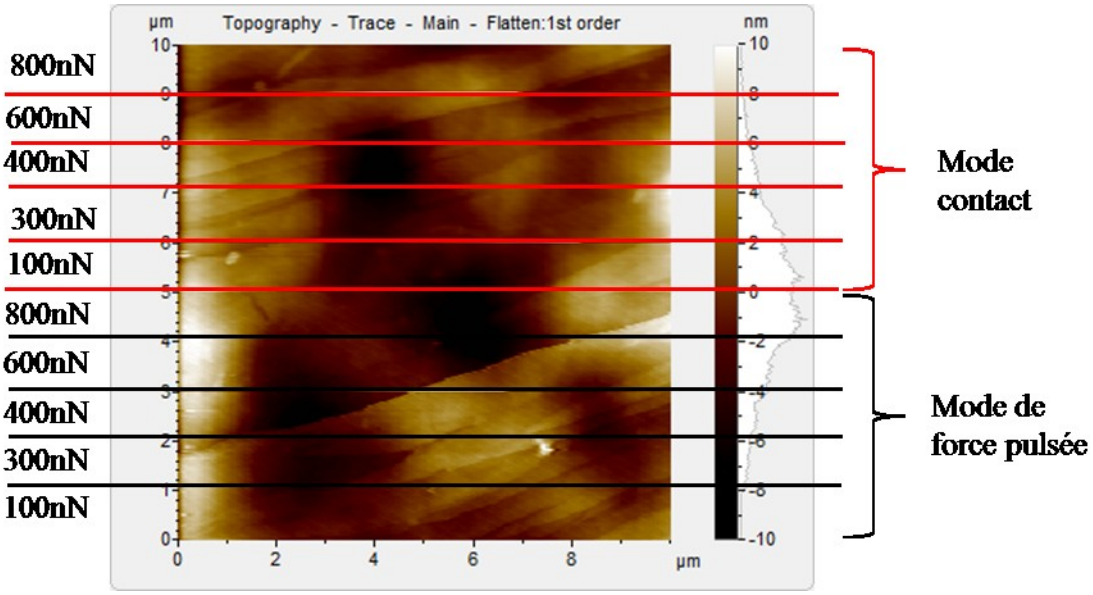


Figure 2-18: Image topographique d'un échantillon de HOPG acquise à différentes forces d'appui (entre 100nN et 800nN), en mode contact et en mode force pulsée. (Pointe diamant, fréquence de 512Hz, 256 pixel/ligne, 1 ligne/seconde)

Nous voyons que dans les deux modes, les résultats visuels sont comparables, c'est-à-dire que, quelle que soit la force appliquée, l'image reste nette avec des bords de marches bien définis.

L'image ci-dessus pourrait laisser penser que sur matériaux durs, le balayage opéré en mode contact comme en mode pulsé n'engendre pas de dégradation de surface. Pour nous en assurer, nous avons réalisé un balayage de contrôle, en mode intermittent seul, avec une faible force d'appui (20nN) sur une surface plus large (15µm au lieu de 10µm), centrée sur la surface sollicitée précédemment avec plusieurs forces d'appui. Le résultat est montré sur la figure 2-19. Une image en déflexion a été choisie car elle permet de mieux visualiser les détails topographiques.

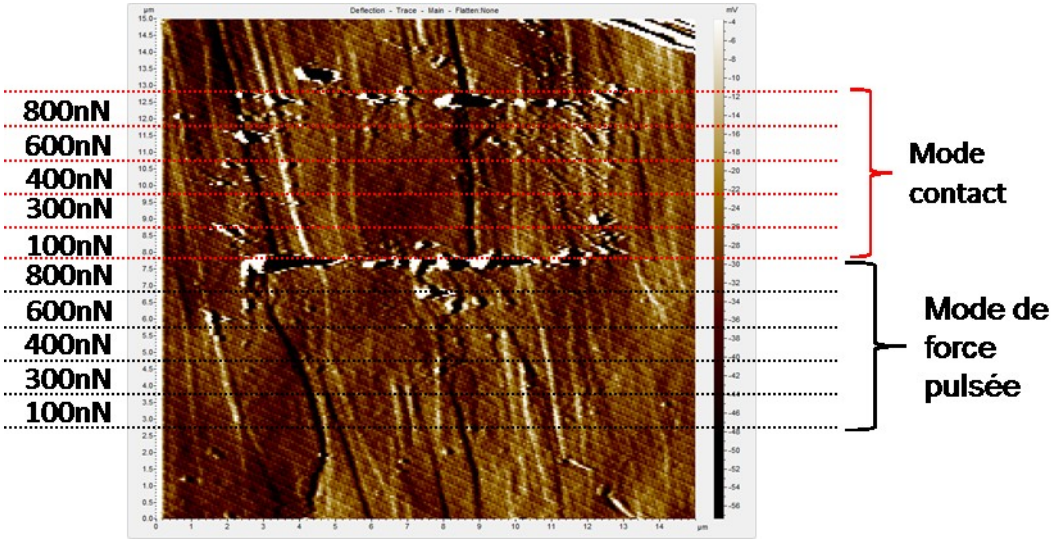


Figure 2-19: Image de déflexion, en mode intermittent, centrée sur la zone de HOPG balayée précédemment, avec un champ plus large, permettant d'observer l'influence des deux modes de balayage. (Pointe diamant, 20nN, fréquence de 512Hz, 256 pixel/ligne, 1 ligne/seconde)

Nous voyons clairement que seule la zone balayée en mode contact est entourée de débris. Ceci peut être attribué aux forces de friction de la pointe qui altèrent la surface en produisant des débris repoussés aux extrémités de la zone de balayage.

Concernant la zone sollicitée en mode force pulsée, des traces de débris n'apparaissent que pour la force d'appui maximale de 600nN. Ce type d'essai montre l'intérêt du mode force pulsée qui nécessite que l'on exerce une force d'appui de 600nN pour qu'une dégradation apparaisse alors que celle-ci est visible dès 100nN en mode contact.

2.2.6. Influence de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage étant aussi un paramètre commun entre le mode de force pulsée et le mode contact, nous avons ici encore effectué une comparaison entre ces deux modes. Nous avons réalisé une image pour des vitesses de balayage comprises entre 0,1 ligne par seconde et 5 lignes par seconde. La figure 2-20 montre les résultats obtenus.

Pour ce type d'essai, nous avons principalement utilisé des vitesses de balayage qui respectent l'équation (2-4) de la partie 2.2.3.3 pour le mode PFM. Rappelons que celle-ci permet de définir la vitesse maximale de balayage afin d'avoir au minimum un contact pointe/échantillon par pixel. En utilisant les paramètres PFM de l'image, l'équation nous donne une vélocité locale maximale ne devant pas dépasser 20µm/ seconde, soit une vitesse de balayage d'une ligne par seconde. Pour les vitesses de balayage plus faibles, nous avons donc une moyenne de plusieurs mesures de hauteur effectuées à force max par pixel.

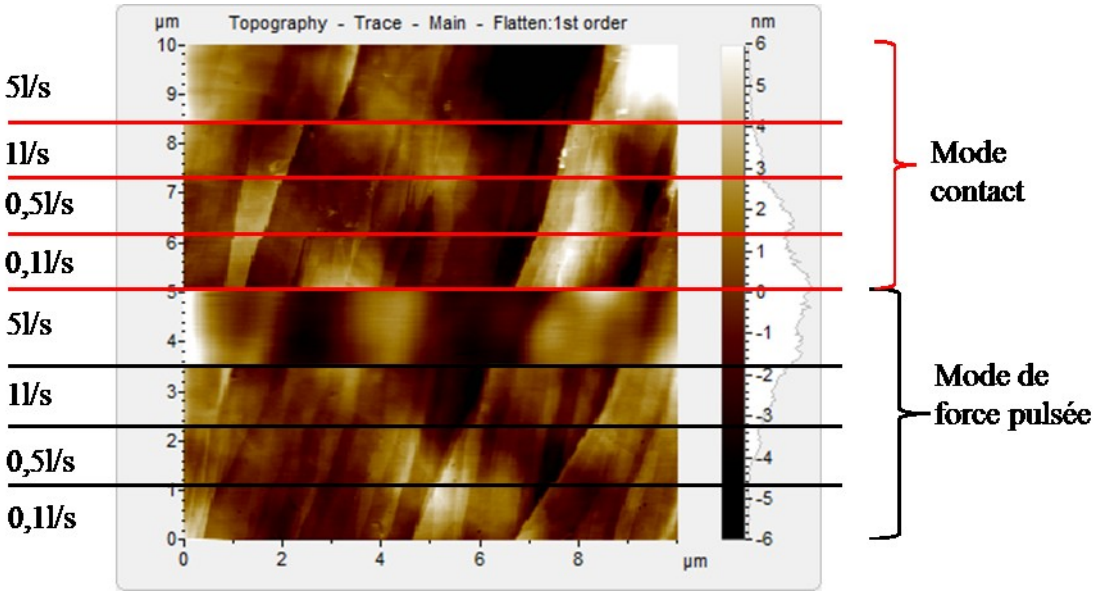


Figure 2-20: Image topographique d'un échantillon de HOPG pour différentes vitesses de balayage (entre 0,1 ligne/s et 5l/s). (Pointe diamant force d'appui de 300nN, fréquence de 500Hz, 256 pixel/ligne)

Les résultats obtenus sont très proches quel que soit le mode de balayage utilisé. Pour les vitesses comprises entre 0,1 ligne par seconde et 1 ligne par seconde, nous obtenons une image de bonne qualité. Cela signifie que, à faible vitesse, les résultats moyennés n'apportent pas beaucoup plus de précision que pour des valeurs non moyennées. En revanche, pour une vitesse de cinq lignes par seconde, l'image est floue; ce qui est normal puisque nous avons moins d'un contact pointe/échantillon par pixel.

2.2.7. Influence de la Correction PID sur le comportement du système

La correction PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé) au niveau du contrôleur AFM permet au système d'asservir la position de la pointe en fonction des variations de hauteur de l'échantillon de manière à conserver une force d'appui maximale de la pointe sur l'échantillon la plus proche possible de la consigne. Nous avons cherché à voir son influence dans le cadre de mesures en mode pulsé. Dans l'exemple montré sur la figure 2-21, seul le coefficient "intégral" a été modifié car c'est avec celui-ci que les variations sont les plus flagrantes. De plus, les valeurs données dans cet exemple le sont à titre indicatif car selon les AFM les coefficients appliqués peuvent être très différents.

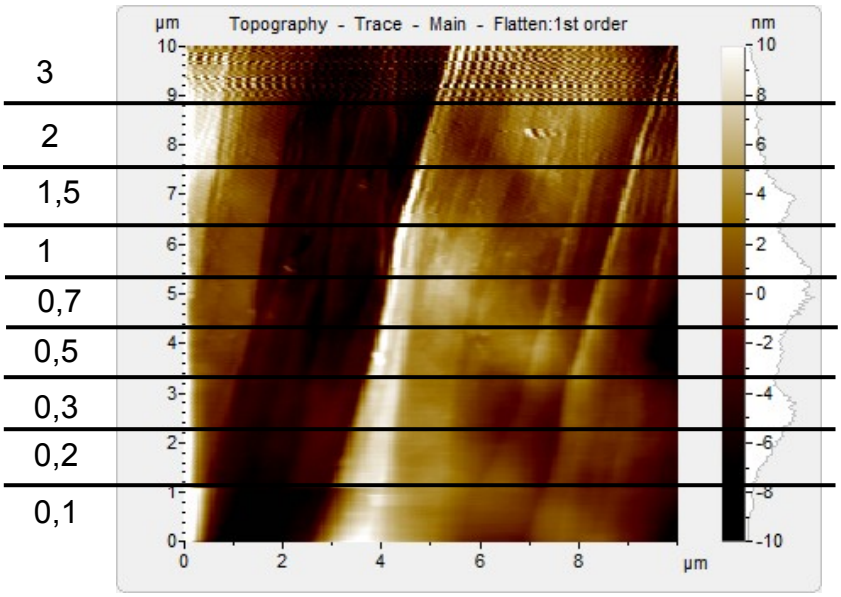


Figure 2-21: Image topographique d'un échantillon de HOPG pour différentes valeurs du coefficient d'intégrale du système PID. (Pointe diamant force d'appui de 300nN, fréquence de 500Hz, 256 pixel/ligne, 1l/s)

Les résultats de la figure 2-21 montrent que, comme pour le mode contact, un mauvais réglage conduit à une image floue ou à l'apparition de vibrations.

2.3. Etat de l'art des mesures électriques intermittentes

Dans cette partie, nous passons en revue les quelques travaux de laboratoires et équipements commerciaux concernant les mesures électriques en mode contact intermittent recensés au début de la thèse.

2.3.1. Travaux de laboratoires

Une équipe de l'IMEC (Louvain, Belgique) a proposé en 2002 l'implémentation d'un « principe de force modulée » couplé à la SSRM (**S**canning **S**preading **R**esistance **M**icroscopy**)** pour apporter une solution à l'endommagement des pointes et des échantillons, particulièrement important dans cette technique qui nécessite des forces d'appui élevées [7,8]. L'actionnement décrit n'est pas de type sinusoïdal mais présente un profil en créneaux : la force, maintenue la majeure partie du temps constante à une valeur faible, est périodiquement portée sur une brève durée à une valeur beaucoup plus élevée ; les mesures électriques sont effectuées uniquement durant cette fraction du cycle. L'article donne peu de détails sur les conditions expérimentales des essais, notamment les niveaux de force ne sont pas précisés, mais les résultats présentés sont probants. Une forte diminution de la dégradation de la pointe et de l'échantillon est observée (*cf.* figure 2-22), par comparaison avec la SSRM classique.

Des cartographies de résistance ont été obtenues, sur des structures de référence à profil de dopage en escalier, et sur des transistors PMOS et NMOS. Les auteurs pointent la limitation liée à la lenteur de l'électronique du module SSRM, conduisant à des cadences de balayage requérant plusieurs secondes par ligne. Ils annoncent le développement de pointes métalliques très dures bien adaptées à l'imagerie sur Si et SiO_2, présentant une résistance intrinsèque plus faible que les pointes utilisées (revêtement diamant sur Si ou diamant massif).

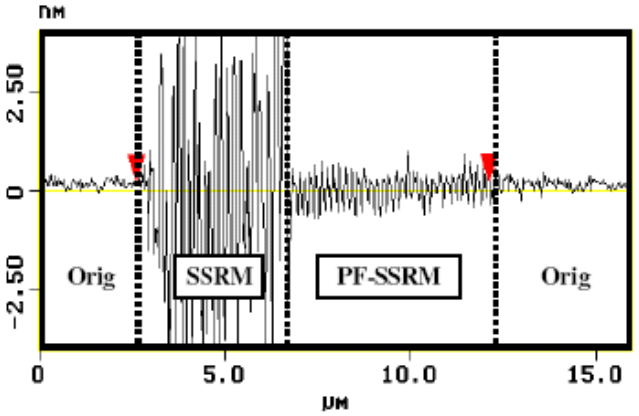


Figure 2-22: Profil topographique comparant les dommages occasionnés par la SSRM et la PF-SSRM sur un matériau semiconducteur ; les zones à gauche et à droite des marqueurs rouges n'ont pas été balayées (d'après [7])

La même année, une équipe de l'Université d'Osaka (Japon) a publié une technique baptisée « point-contact current imaging AFM » (PCI-AFM) consistant à alterner sur chaque ligne un temps de balayage avec relevé topographique en mode tapping et un temps de mesures électriques spectroscopiques I(V) à force constante en statique (sans balayage) [9].D'après le chronogramme illustrant le principe, la durée d'un cycle est de l'ordre de 35ms. Pour limiter le temps d'acquisition et les problèmes de dérive, les images sont acquises en 128x128 pixels. Evidemment la qualité s'en ressent comparée au mode tapping classique, néanmoins sur l'exemple présenté (*cf.* figure 2-23) d'un nanotube de carbone relié à une électrode d'or, les chercheurs parviennent à mettre en évidence sur la cartographie électrique la diminution du courant mesuré quand la pointe est sur le nanotube en fonction de l'éloignement à l'électrode.

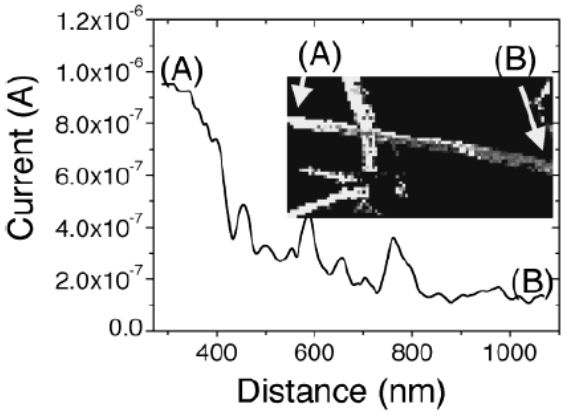


Figure 2-23Portion d'une image en courant par PCI-AFM de nanotubes de carbone déposés sur un substrat et reliés à une électrode d'or (située hors champ à gauche), et profil de courant le long du nanotube entre les points A et B. (d'après [9]).

En 2003, une équipe de l'Université de Caroline du Nord (Chapel Hill, USA) a démontré la possibilité de réaliser des mesures de conductance locale intermittentes en utilisant une sonde diapason en quartz équipée d'une pointe métallique en Pt/Ir [10]. La fréquence opératoire est de l'ordre de 13-15 kHz. Le dispositif repère les pics de courant et la conductance de contact locale est obtenue en divisant le courant maximal mesuré par la polarisation appliquée. Deux exemples de cartographies simultanées de topographie et de conductance sont donnés : l'un concerne des lignes d'or reliées à des électrodes macroscopiques sur une surface d'oxyde de silicium (*cf.* figure 2-24), et l'autre des nanotubes de carbone sur HOPG. Les auteurs insistent sur le fait que la pointe métallique massive assure un contact durable et fiable.

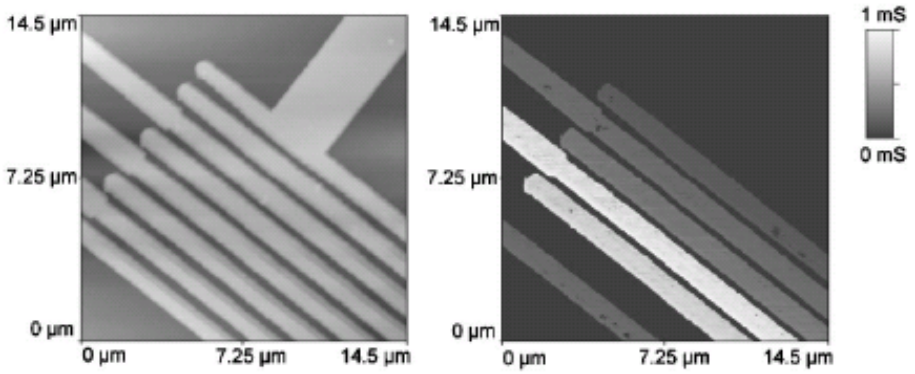


Figure 2-24 : Images de topographie (à gauche) et de conductivité (à droite) obtenues avec une sonde diapason équipée d'une pointe métallique sur un échantillon constitué de pistes d'or parallèles déposées sur silice et reliées hors champ à des électrodes macroscopiques (d'après [11]).

En 2004, une équipe de l'Institut Weizmann (Revehot, Israel) a publié des images réalisées par CP-AFM en mode tapping dans le cadre de travaux de biologie moléculaire [11]. Leur étude portait sur la réalisation de ponts d'ADN doubles brins par l'interaction entre une monocouche de simples brins adsorbés sur une électrode plane dorée et une monocouche de simples brins complémentaires adsorbés sur des nanoparticules d'or. L'imagerie de tels échantillons étant impossible en mode contact (balayage des nanoparticules), les chercheurs se sont tournés vers le contact intermittent tapping qu'ils avaient également à disposition. Pour parvenir à détecter une information électrique avec leur module de CP-AFM, en utilisant des leviers avec une fréquence de résonance dans la gamme 60-200 kHz, ils ont réglé le point de fonctionnement du tapping de manière à augmenter le temps de contact de la pointe sur la surface et pouvoir mesurer un courant moyenné. Les images présentées, purement qualitatives, font ressortir des pics de courant au niveau des nanoparticules (*cf.* figure 2-25). Les intensités de courant obtenues (non précisées) sont selon les auteurs sans commune mesure avec celles mesurées en spectroscopie I(V) au contact, qui elles sont spécifiées et atteignent plusieurs µA.

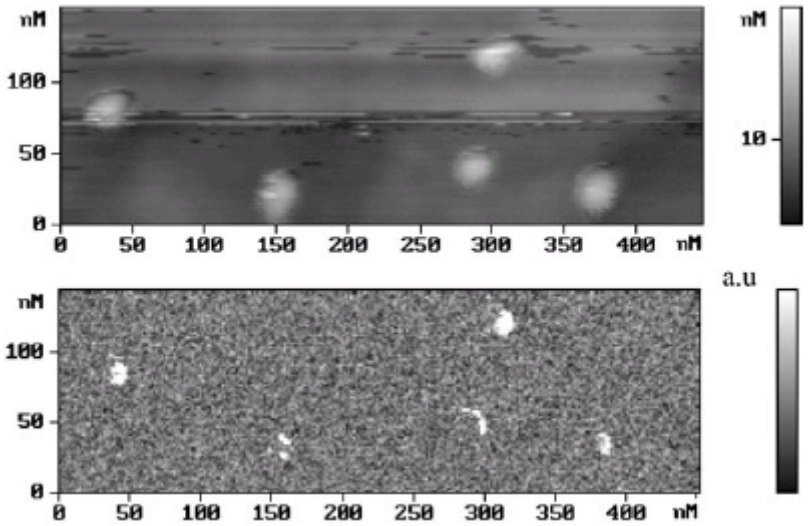


Figure 2-25 : Images de topographie (en haut) et de courant (en bas) obtenues avec un module CP-AFM en mode tapping, sur un échantillon constitué de nanoparticules d'or revêtues d'une couche de brins d'ADN ayant établi une liaison avec une électrode dorée couverte d'une couche d'autres brins ADN complémentaires. Les pics de courant ne sont observés qu'à l'aplomb des nanoparticules où un pont de doubles brins a été établi (d'après [11]).

2.3.2. Appareils commerciaux

En 2009 JPK a annoncé la sortie d'un module de « Conductive AFM » s'adaptant sur la famille d'AFM « NanoWizard » et pouvant fonctionner soit en mode contact, soit en mode intermittent [12] ; les caractéristiques de ce mode ne sont toutefois pas spécifiées. Le descriptif évoque la possibilité de détecter des courants inférieurs au pA, sans préciser la gamme de mesures accessible. La polarisation pointe/échantillon imposable peut varier classiquement entre -10V et +10V. Les applications évoquées sont les polymères, les semiconducteurs organiques, les nanotubes et les nanoparticules.

La même année, Witec décrit, parmi les applications de son mode Force Pulsée, la possibilité de mesures de conductivité simultanées avec la topographie et l'adhésion [13]. La brève présentation du principe précise que l'actionnement a été modifié en tronquant les pics sinusoïdaux, de manière à augmenter le temps de contact (ceci permet également que la force ne varie pas durant ce laps de temps, mais ce n'est pas dit). Les caractéristiques du module électrique ne sont pas mentionnées mais les pointes recommandées (revêtues de Ti et Pt) sont dotées de leviers raides (40N/m), il est donc probable que le dispositif n'est pas très sensible.

En 2010, la société Veeco (devenue par la suite Bruker) a introduit un mode opératoire dénommé ‘’Peak-Force’’, de principe proche de la Force Pulsée, permettant l'acquisition rapide d'images topographiques et des mesures de caractéristiques mécaniques telles que l'adhésion, tout en minimisant les forces d'interaction [14]. Dans la foulée a été proposé un couplage de ce mode de fonctionnement avec l'un des modules de mesure de courant de la marque, le TUNA (Tunneling AFM) [15]. Ceci prouve que le plus important fabricant

mondial d'AFM considère pertinent de se positionner dans le domaine des mesures de CP-AFM en mode intermittent. Le module TUNA proposé dispose de 6 gains dont le choix nécessite à la fois des commutations matérielles et logicielles. Les gammes de courant correspondantes accessibles ne sont pas précisées. La fréquence opératoire est de 1kHz ou 2kHz. La figure 2-26 montre de manière schématique l'allure en fonction du temps des signaux de force et de courant sur une période. La note d'application précise que les courbes réelles, dont l'acquisition est possible grâce à la fonctionnalité « high speed data capture » de l'AFM, sont souvent éloignées de ces allures idéales pour différentes raisons, néanmoins aucun enregistrement de signal réel n'est présenté. Pour l'information de courant, l'utilisateur peut accéder à trois valeurs : la valeur lors du pic de force (C), la valeur moyennée sur le temps de contact (du saut au contact B à la fin du pic d'adhésion D), enfin la valeur moyennée sur une période complète. Les exemples d'application présentés dans le document concernent des matériaux organiques pour cellules solaires (P3HT, P3HT:PCBM), des matériaux composites mis en œuvre dans les cathodes de batteries lithium ion et des nanotubes de carbone (déposés à plat ou implantés en tapis verticalement).

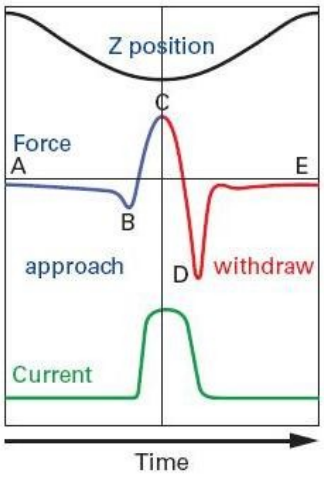


Figure 2-26: Courbe de la position du piezo en z, de la force et du courant durant un cycle de Peak Force Tapping. Le point B représente le saut au contact, le point C, le pic de force et le point D l'adhésion (d'après [15]).

2.3.3. Conclusion

Le faible nombre de travaux de laboratoires concernant les mesures de courant en mode intermittent, concentrés au début des années 2000, s'explique sans doute par la difficulté de ce type de mesures. Différentes solutions ont été imaginées, la démonstration de leur faisabilité a été apportée et a fourni un début de réponse aux besoins des chercheurs concernés, mais ces travaux sont semble-t-il restés des défrichages ponctuels. Quelques années plus tard, des dispositifs commerciaux sont apparus, révélant la montée des demandes des utilisateurs. Il était toutefois difficile au moment de la sortie de ces appareils de connaître précisément leurs caractéristiques. Dans ce contexte où aucune voie n'était encore définitivement tracée, la démarche d'associer le mode intermittent lent de force pulsée et le

module Résiscope était logique et pouvait permettre de proposer assez rapidement une solution alternative s'appuyant sur deux techniques bien éprouvées.

Conclusion

Nous avons présenté de manière détaillée le principe de fonctionnement du module de force pulsée, la manière dont il est implanté sur notre microscope AFM et les principaux réglages préalables indispensables à sa mise en œuvre. Nous avons ensuite observé l'influence des différents paramètres de balayage, ce qui nous a permis à la fois de mieux connaitre les possibilités et les limites de ce système, et de nous familiariser avec son utilisation. Nos recherches bibliographiques sur l'état de l'art des mesures électriques en contact intermittent au début de la thèse montrent la pertinence de chercher à associer le mode de force pulsée avec le Résiscope. Nous allons maintenant voir dans le chapitre suivant les détails de la mise au point de cette nouvelle technique.

Références de ce chapitre

[1] A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, S. Hild, et O. Marti, « The simultaneous measurement of elastic, electrostatic and adhesive properties by scanning force microscopy : pulsed force mode operation », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 8, p. 1333‑1338, 1997.

[2] H.-U. Krotil, T. Stifter, H. Waschipky, K. Weishaupt, S. Hild, et O. Marti, « Pulsed force mode: a new method for the investigation of surface properties », *Surf. Interface Anal.*, vol. 27, n° 5‑6, p. 336‑340, 1999.

[3] H.-U. Krotil, T. Stifter et O. Marti, "Method and device for simultaneously determining the adhesion, friction and other material properties of a sample surface", Brevet EP1141673 B1, 2004.

[4] « Manuel d'utilisation du mode de force pulsée PicoPlus Witec ». juin-2003.

[5] « Pulsed Force Mode for Materials Properties Imaging on the Nanoscale - WITec ». [En ligne]. Disponible sur: http://www2.witec.de/products/afm/pulsed-force-mode/. [Consulté le: 09-janv-2015].

[6] M. Inagaki et F. Kang, *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*. Butterworth-Heinemann, 2014.

[7] P. Eyben, M. Fouchier, P. Albart, J. Charon-Verstappen, et W. Vandervorst, « Pulsed Force-Scanning Spreading Resistance Microscopy (PF-SSRM) for high spatial resolution 2D-dopant profiling. », in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 717, p. C7.7.1-C7.7.6, 2002.

[8] W. Vandervorst et P. Eyben, "Method and apparatus for performing atomic force microscopy measurements", US Patent 20020157457 A1, 2002.

[9] Y. Otsuka, Y. Naitoh, T. Matsumoto et T. Kawai, "A Nano Tester : A new technique for nanoscale electrical characterization by point-contact current-imaging atomic force microscopy",

[10] M. Stadermann, H. Grube, J.J. Boland, S.J. Papadakis, M.R. Falvo, R. Superfine et S. Washburn, "Simulaneous atomic force microscopy measurement of topography and contact resistance of metal films and carbon nanotubes", Rev. Sci. Instrum. vol. 74, n°8, p. 3653-3655, 2003

[11] C. Nogues, S.R. Cohen, S.S. Daube, R. Naaman, "Electrical properties of short DNA oligomers characterized by conducting atomic force microscopy", Phys. Chem Chem. Phys. vol 6, p. 4459-4466, 2004.

[12] « Nanowerk Emerging Technology News », *nanowerk*, avr-2009. [En ligne]. Disponible sur: http://www.nanowerk.com/news/newsid=11001.php. [Consulté le: 30-juin-2014].

[13] "Pulsed Force Mode Applications : Conductivity Measurements", Witec focus innovations, disponible sur http://www.lot-qd.de/files/downloads/witec/eu/conductivity_eu01.pdf.

[14] J. Shi, Y. Hu, S. Hu, J. Ma, et C. Su, « Method and apparatus of operating a scanning probe microscope », EP 2646838 A2, 14-juin-2012.

[15] C. Li, S. Minne, B. Pittenger, A. Mednick, M. Guide, et T.-Q. Nguyen, « Simultaneous electrical and Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce TUNA ». Bruker Application note #132.

Chapitre 3 : Mise en œuvre du Résiscope en mode contact intermittent

3.1. **Principe de fonctionnement du Résiscope en mode force pulsée** 59

3.1.1. Principe de fonctionnement 59

3.1.2. Choix d'un échantillon de référence 62

3.1.2.1. *Description des matériaux* 63

3.1.2.2. *Comparaison des comportements en mode approche-retrait* 64

3.1.2.3. *Influence de la propreté sur la reproductibilité des mesures* 67

3.1.2.4. *Procédures de nettoyage* 68

3.1.3 Evolution du Résiscope 69

3.2 **Comparaison entre le Résiscope en mode approche-retrait et en mode force pulsée (préambule au mode force pulsée)** 72

3.2.1 Résiscope en mode Approche-retrait 72

3.2.2 Résiscope en mode force pulsée 75

3.3. **Influence des différents paramètres** 77

3.3.1. Influence de la méthode d'échantillonnage 77

3.3.2. Choix de l'instant de déclenchement du trigger. 79

3.3.3. Influence de la force d'appui 80

3.3.4. Influence de la vitesse de balayage 83

3.3.5. Influence de la fréquence d'oscillation de la pointe 84

3.3.6. Influence de l'amplitude d'oscillation 84

3.3.7. Influence du correcteur PID 85

3.3.8. Influence du revêtement de la pointe 86

3.3.9. Synthèse sur l'optimisation des paramètres de mesures 90

3.4 **Décalages entre les signaux de déflexion et de résistance** 91

3.4.1. Présentation du problème 91

3.4.2. Extension à l'étude de l'établissement du contact 94

3.4.3. Influence de la fréquence d'oscillation 96

3.4.4. Influence de l'amplitude d'oscillation 100
3.4.5. Influence de la force d'appui 101
3.5 **Un enchevêtrement de nanotubes de carbone comme premier démonstrateur du Résiscope en mode force pulsée** 103
Conclusion 105
Références de ce chapitre 107

Nous allons maintenant aborder le cœur du sujet de la thèse, axé sur l'adaptation et la mise en place des mesures Résiscope en mode contact intermittent. Nous aborderons dans un premier temps le principe de fonctionnement des mesures électriques dans ce mode ainsi que les évolutions à apporter au module Résiscope pour optimiser le fonctionnement de cette technique. Pour réaliser les premières expériences, nous avons sélectionné des échantillons de référence qui, par leurs caractéristiques électriques et mécaniques, faciliteront les campagnes successives de mise au point de la technique. Nous effectuerons ensuite des premières mesures électriques en comparant les résultats obtenus entre le mode approche-retrait et le mode PFM. Puis nous étudierons l'influence des principaux paramètres sur les images de résistance afin de déterminer à la fois leur importance et les limites de la technique. Nous listerons les différents problèmes rencontrés et nous finirons par une comparaison, basée sur un exemple, de résultats électriques obtenus entre le mode contact et le mode intermittent.

3.1. Principe de fonctionnement du Résiscope en mode force pulsée

Dans cette partie, nous allons voir comment le Résiscope a été adapté au module de force pulsée. Nous expliquerons d'abord le principe de fonctionnement du système et le mode de construction des images électriques. Puis nous passerons en revue les évolutions apportées au système afin de l'adapter aux contraintes apportées par ce mode de mesure.

3.1.1. Principe de fonctionnement

Nous avons vu précédemment les fonctionnements respectifs de l'AFM, du Résiscope et du mode force pulsée. Nous allons maintenant voir comment associer ces différents appareils pour réaliser des images de résistance électrique locale en mode force pulsée.

Le Résiscope est normalement configuré pour mesurer en temps réel la résistance électrique du contact comme le montre le schéma de principe général ci-dessous relatif au mode contact traditionnel. Ce schéma représente sur la moitié gauche le principe de l'AFM donnant une image topographique et sur la droite la partie mesure électrique donnant une image en résistance.

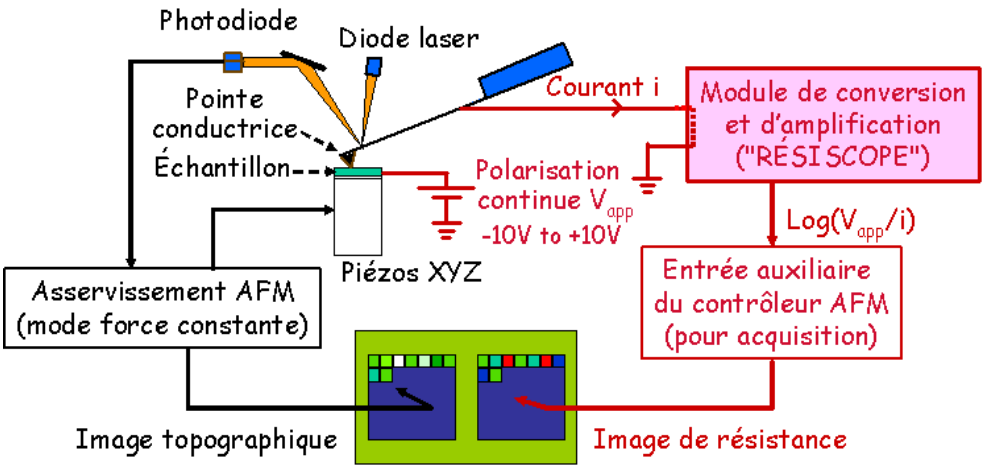


Figure 3-1: Schéma du principe de fonctionnement d'un AFM en mode contact et de la réalisation de mesures électriques par le module Résiscope.

Nous avons vu que, pour le mode force pulsée, un signal sinusoïdal est injecté au piézo en Z de l'AFM. La figure 3-2 ci-dessous nous montre que, dans ce mode, les valeurs de résistance devront être captées dans l'intervalle de temps où la pointe est en contact avec l'échantillon. Pour ne prendre en compte que ces valeurs, nous synchroniserons les mesures électriques aux instants cadencés par le trigger "stiffness" non utilisé du module de force pulsée (*cf.* §2.1.3). L'ajustement temporel de ce trigger permettra ainsi la capture des valeurs de résistance à des instants choisis durant la phase de contact mécanique. A titre d'exemple, le trigger est calé, sur la figure 3-2, autour du maximum de force.

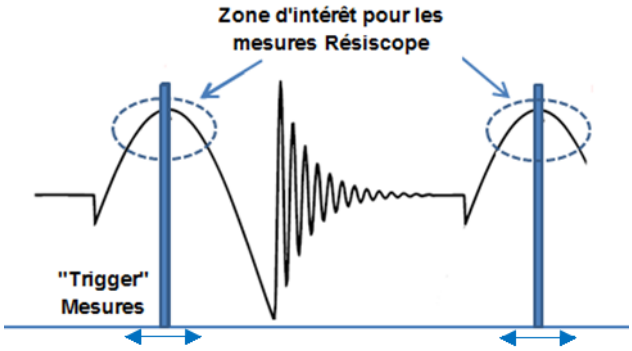


Figure 3-2: Schéma montrant sur une courbe de force la zone d'intérêt des mesures nécessitant l'usage d'un trigger réglable.

Un module moyenneur-échantillonneur (BoxCarAverager modèle 4121B [1]) sera également utilisé pour déclencher, à partir des "top trigger" reçus, une séquence de plusieurs mesures Résiscope qui seront moyennées puis transmises au contrôleur de l'AFM pour la construction point par point d'une image électrique (détails dans la partie 3.3.1)

Enfin, grâce à un oscilloscope nous visualiserons sur quatre voies :
- l'évolution du signal de déflexion
- l'évolution concomitante de la résistance (Log(R))
- le signal de trigger
- l'évolution de la résistance capturée aux instants du trigger pour l'image électrique

La figure 3-3 ci-dessous représente le schéma de principe général du montage.

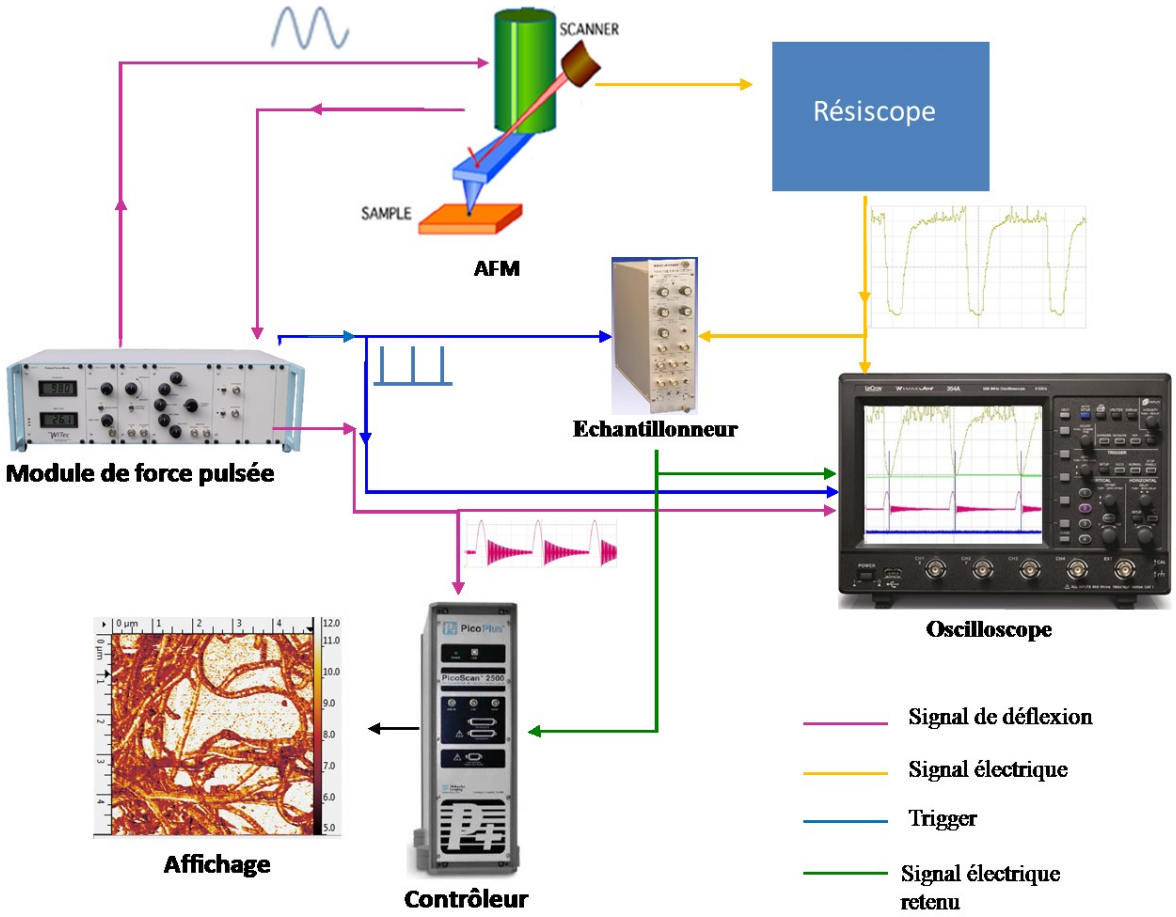


Figure 3-3: Schéma du montage complet du Résiscope en mode force pulsée.

La figure 3-4 montre un exemple d'oscillogramme faisant apparaitre les quatre signaux obtenus.

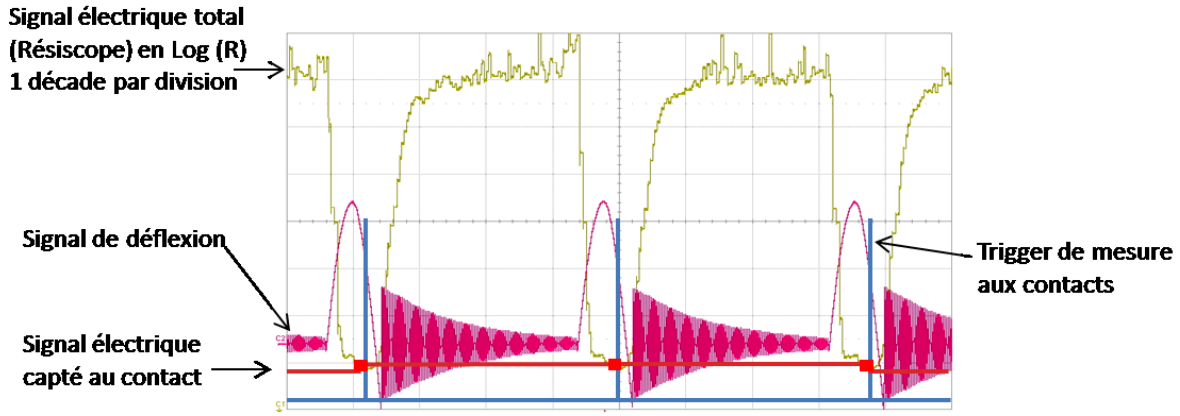


Figure 3-4: Oscillogramme montrant les différents signaux en mode de force pulsée. En jaune, le signal de résistance électrique (une décade par division), en rose le signal de déflexion (100mV par division), en rouge le signal électrique envoyé au contrôleur de l'AFM et en bleu les triggers du mode pulsé. (Echantillon : HOPG, pointe : Cr-Pt, f=512Hz, F=150nN, Vpol=-1V, base de temps : 500µs/div)

Sur cette figure, nous observons :

- Le signal de déflexion ;
- L'évolution du signal électrique qui, lors de la mise en contact mécanique entre la pointe et l'échantillon, diminue brutalement pour ensuite remonter lorsque le contact physique se rompt ;
- Le trigger qui sert au déclenchement par le BoxCar d'une séquence de mesures électriques au moment où la résistance est la plus basse ;
- Les carrés rouges qui représentent les valeurs moyennées de chaque séquence de mesures. C'est à partir de ces valeurs transmises au contrôleur que l'on pourra fabriquer une image supplémentaire de résistance électrique locale en mode force pulsée.

Les oscillogrammes et les images donnent deux types d'information complémentaires:
- Les oscillogrammes apportent des informations très précises sur l'évolution dans le temps du signal électrique lors de l'établissement et de la rupture du contact pointe-échantillon.
- Les images apportent une vue d'ensemble des informations électriques locales captées en chaque point au moment des contacts mécaniques entre la pointe et l'échantillon.

Le trigger, qui donne l'instant de déclenchement des mesures au moment du contact mécanique, peut être réglé depuis le saut au contact (la pointe est attirée par la surface et la touche) jusqu'à la rupture du pic d'adhésion (la pointe quitte la surface). Les images électriques qui en résultent peuvent en conséquence être très différentes.
Afin d'obtenir des images électriques bien contrastées, nous avions initialement choisi de régler la séquence de mesure lorsque le contact mécanique est bien établi, soit aux alentours de la force maximum. Nous verrons cependant que dans certains cas un décalage temporel important peut exister entre la force maximum et la résistance minimum (*cf.* partie 3.4). Il est alors plus judicieux de capturer l'information de résistance à ce moment, comme c'est le cas sur la figure 3-4.

Enfin, conformément à ce qui a été établi dans le chapitre 2 (partie 2.1.5), pour la fabrication point par point d'une image topographique, l'image n'a de sens que si chaque pixel correspond à au moins une valeur calculée de résistance (et idéalement doit être la moyenne de plusieurs). Il en résulte que la condition limite exprimée par l'équation (2-4) de la partie 2.2.3.3 (chap. 2) est ici encore applicable.

3.1.2. Choix d'un échantillon de référence

Pour commencer à tester les mesures électriques en mode force pulsée, nous avons cherché dans un premier temps à effectuer nos expérimentations sur des échantillons connus pouvant servir de référence. Ces échantillons doivent être peu fragiles de façon à ce que les résultats obtenus puissent être éventuellement comparés à ceux du mode "contact".

Globalement, ils doivent être de préférence :

- Plans,
- Peu rugueux pour limiter les effets de marche et de « convolution » au niveau des images électriques (*cf.* partie 1.1.5 du chap. 1),
- Bons conducteurs et stables au cours du temps (pas/peu de contamination ou facilement nettoyable).

Nous avons donc sélectionné initialement trois matériaux couramment utilisés au laboratoire comme références en mode contact : l'or, l'ITO (Indium Tin Oxide ou oxyde d'indium dopé à l'étain) et le HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite).

3.1.2.1. Description des matériaux

L'or

L'or déposé par évaporation est très plan. Intrinsèquement, l'or est un excellent conducteur et chimiquement stable. Cependant, il se contamine très facilement à l'atmosphère par une couche d'eau et d'espèces carbonées [2,3]. Cette contamination oblige souvent en AFM à exercer une force d'appui importante pour obtenir un bon contact électrique Elle se manifeste également par un pic d'adhésion conséquent en mode approche-retrait.

L'ITO

L'ITO est composé d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain dans des proportions respectives typiques de l'ordre de 90%-10% (en masse). Il est bon conducteur (semi-conducteur dégénéré), chimiquement stable et se contamine peu. Cependant, la surface des échantillons à notre disposition est très rugueuse.

Le HOPG

Le HOPG présente par nature des surfaces très planes puisqu'il est composé d'un empilement de couches de graphène (*cf.* figure 3-5). Il est chimiquement stable et bon conducteur. Néanmoins, sa surface se contamine au bout de quelques jours.

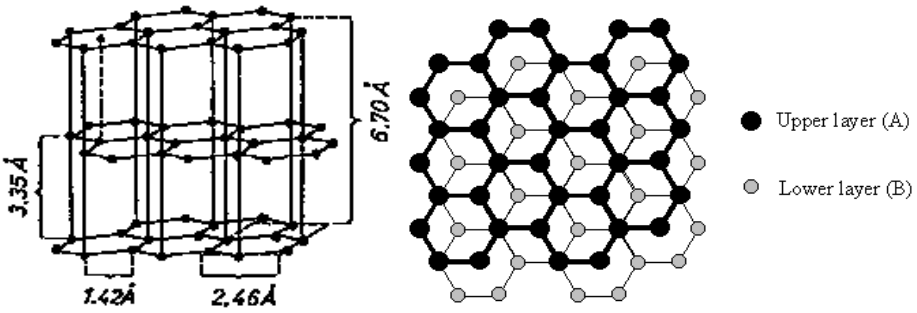


Figure 3-5: Schéma de la structure atomique du HOPG. A gauche, une vue de profil et à droite un vue de dessus [4].

Il est néanmoins facile de régénérer la surface de l'échantillon par exfoliation. Cette technique, couramment utilisée [5-7], consiste à arracher les premières couches de matière à l'aide d'un ruban adhésif.

3.1.2.2. Comparaison des comportements en mode approche-retrait

Afin de définir le type d'échantillon pouvant au mieux servir de référence, nous avons choisi de réaliser, avec les trois matériaux sélectionnés, des séries de courbes d'approches-retraits rapides (2µm/s) de façon à observer statistiquement l'évolution du comportement mécanique et électrique du contact. L'avantage de ce type d'essais est d'être au plus près du comportement naturel de l'intermittence en mode force pulsée. Dans tous les essais qui suivent, nous utiliserons des pointes revêtues de diamant dopé, avec des leviers de raideur nominale 2N/m.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les résultats d'approche-retrait sont généralement présentés sous forme de graphes montrant l'évolution de la déflexion du levier en fonction de l'élongation du scanner. Nous y adjoindrons systématiquement, pour les mesures électriques, un second graphe montrant l'évolution concomitante de la résistance. Sur les figures ci-dessous, issues directement du logiciel de l'AFM, les signaux de déflexion et de résistance (Log(R)-2) sont tous deux exprimés en Volts.

Résultats obtenus avec un échantillon d'or.

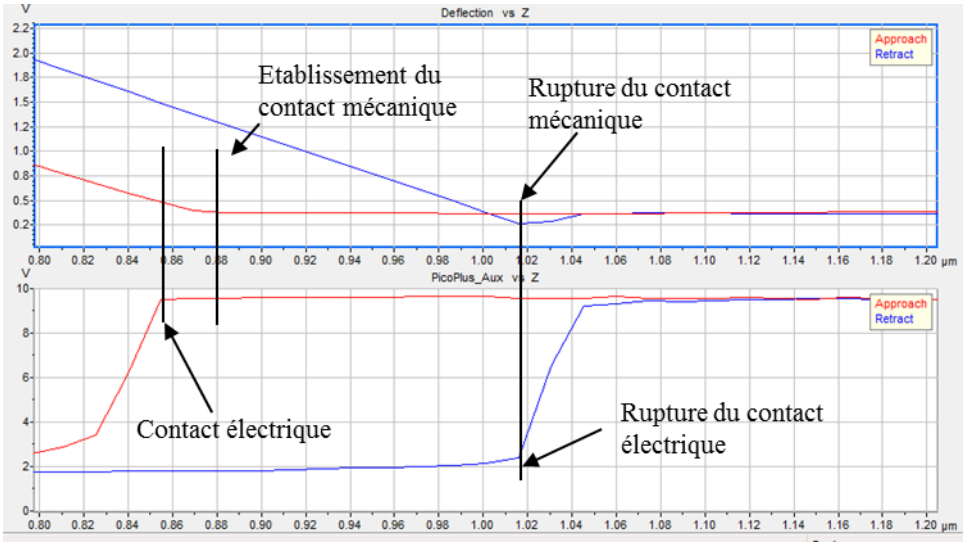


Figure 3-6: Exemple typique de courbe approche-retrait (en haut) et de signal électrique correspondant (en bas) obtenus avec une pointe diamant sur une surface d'or. Le contact électrique s'établit après le contact mécanique, mais il se rompt en même temps que le pic d'adhésion (vitesse : 2µm/s).

Nous observons un décalage entre l'instant d'accostage (contact mécanique) et le début de la chute de résistance (contact électrique), qui dépend beaucoup de la qualité du nettoyage. Il est souvent difficile d'obtenir une absence de décalage avec de l'or sans un nettoyage rigoureux.

La résistance électrique est cependant très basse une fois la couche de contamination traversée.

Résultats obtenus avec un échantillon d'ITO.

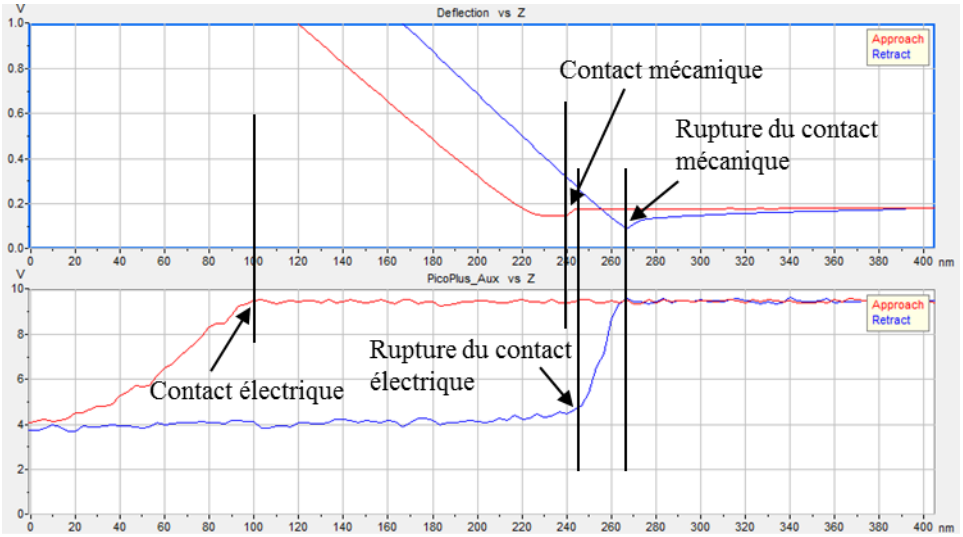


Figure 3-7: Exemple typique de courbe approche-retrait (en haut) et de signal électrique correspondant (en bas) obtenus avec une pointe diamant sur une surface d'ITO. Le contact électrique s'établit après le contact mécanique et il se rompt avant le pic d'adhésion (vitesse : 2µm/s).

Sur ce type d'échantillon, nous observons un décalage qui dépend également de la qualité du nettoyage mais qui reste généralement faible comparativement à celui de l'or. Cependant, les valeurs de résistance minimum atteintes sont plus élevées que pour l'or propre.

Résultats obtenus avec un échantillon de HOPG.

Les essais ont été réalisés juste après exfoliation mécanique, procédé qui consiste à utiliser du scotch pour détacher les feuillets supérieurs contaminés. Cette méthode de nettoyage, très simple et couramment utilisée [5-7], permet d'obtenir facilement une nouvelle surface propre.

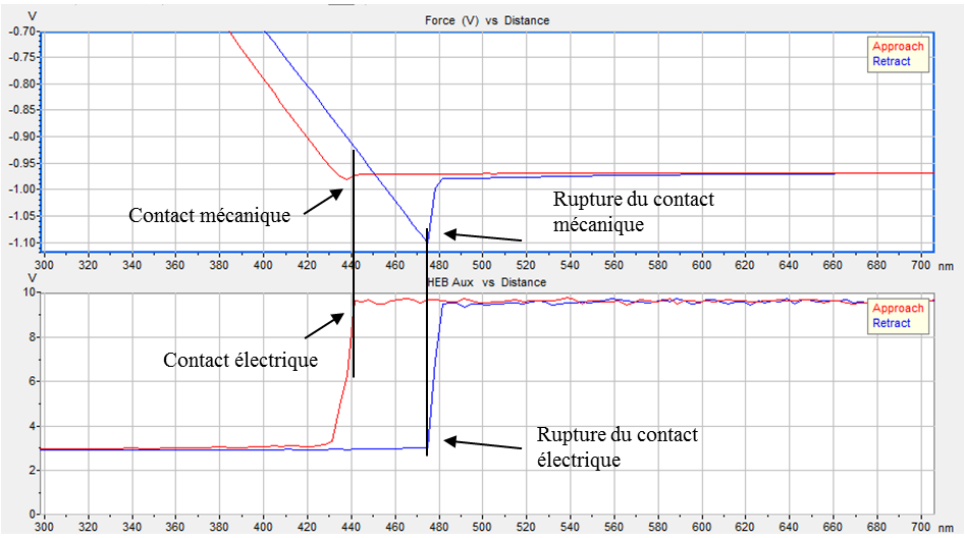


Figure 3-8: Exemple typique de courbe approche-retrait (en haut) et de signal électrique correspondant (en bas) obtenus avec une pointe diamant sur une surface de HOPG fraichement clivé. Le contact électrique s'établit et se rompt au même moment que le contact mécanique (vitesse : 2µm/s).

Après plusieurs essais sur ce type d'échantillon nettoyé par exfoliation, nous n'observons aucun décalage entre l'établissement du contact physique et l'établissement du contact électrique. De même la rupture du contact physique correspond exactement à la rupture du contact électrique. De par la structure du matériau, les résistances minimums atteintes restent très basses et fluctuent légèrement suivant la zone considérée.

La figure suivante montre à titre indicatif le comportement électrique et mécanique sur une couche de HOPG contaminée (exposée plusieurs jours à l'atmosphère de la pièce).

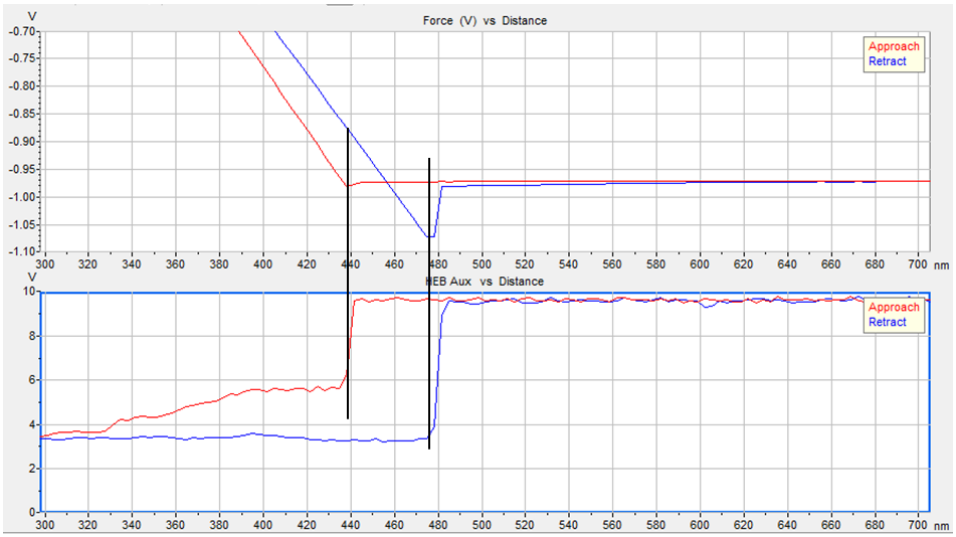


Figure 3-9: Exemple typique de courbe approche-retrait (en haut) et de signal électrique correspondant (en bas) obtenus avec une pointe diamant sur une surface de HOPG contaminée. Le contact électrique s'établit et se rompt presque au même moment que le contact mécanique (vitesse : 2µm/s).

Même contaminé, on observe pour le HOPG un décalage dans le temps très limité entre les instants de contact mécaniques et électriques. Toutefois les variations du signal de résistance sont plus lentes et la résistance minimum atteinte est plus élevée que sur le matériau propre.

Conclusion

Les essais comparatifs précédents montrent que le HOPG présente un très bon comportement dynamique sur le plan électrique. Ce point est essentiel en mode intermittent où le contact électrique est établi de manière furtive. De plus son nettoyage par exfoliation permet au moment voulu l'obtention d'une surface propre. En contrepartie, la résistance minimum atteinte est plus élevée que sur l'or et peut présenter quelques fluctuations. Quant à l'ITO, la résistance minimum atteinte est globalement plus élevée que pour les deux autres matériaux Nous choisirons donc le HOPG comme échantillon de référence principal, l'or dans certaines situations comme référence secondaire, et l'ITO ne sera pas retenu.

3.1.2.3. Influence de la propreté sur la reproductibilité des mesures

Pour faire une mesure électrique qui ait un sens et soit reproductible, la pointe de l'AFM doit être en contact direct avec la surface de l'échantillon au moment du contact mécanique. Il en découle que la qualité du contact sera étroitement liée à la propreté de l'interface pointe/surface. Pour vérifier cette reproductibilité, nous avons fait plusieurs séries de 64 approches-retraits (chaque série en un point donnée) sur un échantillon de HOPG avec une pointe diamant 2N/m. Les figures 3-10 et 3-11 ci-après montrent l'accumulation des courbes de résistance obtenues respectivement sur un matériau propre et sur un matériau contaminé.

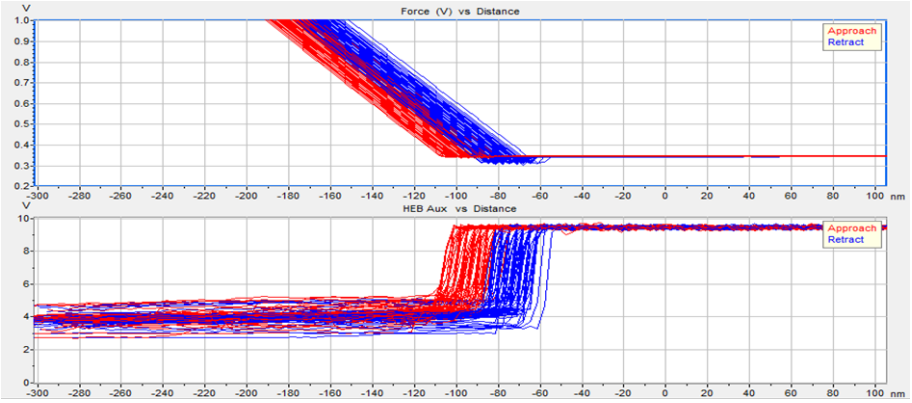


Figure 3-10: Signaux de déflexion et de résistance électrique obtenus sur une surface propre de HOPG durant 64 cycles d'approche-retrait. Les courbes rouges sont enregistrées lors de l'approche et les courbes bleues lors du retrait. (HOPG, pointe diamant, F=45nN). La vitesse est de 2µm/s.

Dans le cas du matériau propre, les courbes à l'approche (en rouge) montrent une chute abrupte de la résistance lorsque le contact mécanique s'effectue, signe que le contact électrique s'établit facilement et de manière reproductible. Pour les courbes de retrait (en bleu), la remontée rapide de la résistance lorsque la pointe quitte la surface montre un contact électrique qui, ici encore, évolue de façon reproductible. Les valeurs de résistance minimales atteintes se situent entre 10^3 Ω et 10^5 Ω.

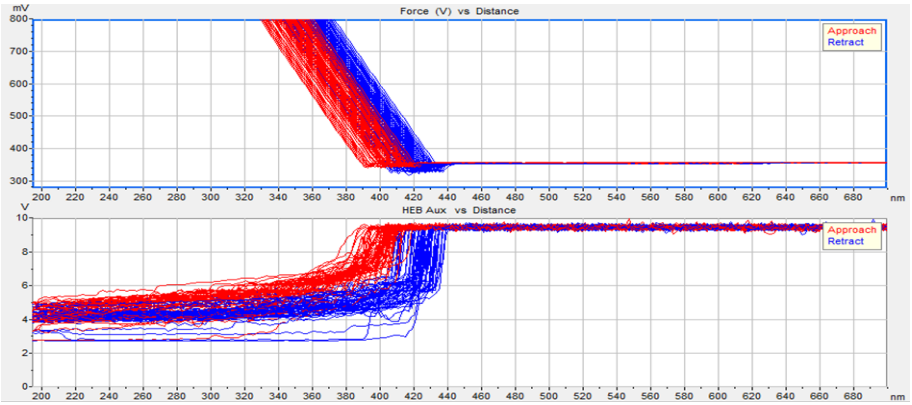


Figure 3-11: Signaux de déflexion et de résistance électrique obtenus sur une surface contaminée de HOPG durant 64 cycles d'approche-retrait. Les courbes rouges sont enregistrées lors de l'approche et les courbes bleues lors du retrait (HOPG, pointe diamant, F=45nN). La vitesse est de 2µm/s

Pour le matériau contaminé, les courbes d'approche (en rouge) montrent une chute beaucoup plus lente de la résistance, signe que le contact électrique s'établit plus difficilement. Pour les courbes de retrait (en bleu), on voit là aussi que la résistance de contact commence à remonter progressivement avec par la suite une phase de remontée plus rapide. Les valeurs de résistance minimales atteintes varient cette fois entre 10^3 Ω et 10^6 Ω.

Remarque: L'ensemble des courbes ci-dessus montre une dérive progressive pendant la durée des mesures, en particulier dans le cas des approches/retraits sur HOPG contaminé. Ce décalage provient d'une dérive observée au démarrage de l'AFM; notamment lorsque celui-ci n'est pas encore stabilisé en température. Ce défaut ne remet cependant pas en cause l'observation qualitative recherchée qui montre l'effet de la pollution de surface sur la qualité du signal électrique.

3.1.2.4. Procédures de nettoyage

Hormis le HOPG pour lequel une surface propre peut être obtenue par clivage, nous avons nettoyé les autres matériaux avec de l'acétone puis de l'éthanol suivis d'un rinçage à l'eau distillée.

La contamination ou l'altération de la surface de certains échantillons durant le scan peuvent dans certains cas occasionner une contamination de la pointe. Celle-ci se manifeste notamment par une détérioration plus ou moins importante du signal de résistance mesuré, et nous verrons au chapitre 4 que certains indices visibles sur le signal de déflexion peuvent révéler la présence d'une contamination et alerter l'expérimentateur.

Deux techniques peuvent être employées pour nettoyer une pointe contaminée :

- Faire un balayage en mode contact sur un dépôt métallique dur. Pour les pointes les plus robustes comme celles revêtues de diamant, l'échantillon le mieux approprié est un dépôt de tungstène très rugueux. Pour les pointes avec un revêtement plus fragile (Cr-Pt, Pt-Ir) une couche de platine déposé par pulvérisation convient très bien. On opère alors à faible force d'appui (<20nN) en variant l'angle de balayage pour nettoyer toutes les faces de la pointe.
- Faire des indentations répétées sur un échantillon mou. Pour cela le balayage est débrayé et on augmente progressivement la force d'appui en mode contact intermittent. L'enfoncement de la pointe dans le matériau permet dans certaines situations de décoller le contaminant de la pointe sans endommager celle-ci.

Ces techniques permettent de réutiliser des pointes initialement contaminées et donc d'augmenter leur durée de vie. Mais elles ont aussi leur limite, puisque dans tous les cas nous procédons à un nettoyage physique de leur extrémité, ce qui peut potentiellement les endommager.

3.1.3 Evolution du Résiscope

Le Résiscope a été fabriqué initialement pour le mode contact. Son utilisation en mode intermittent nous a conduits à le modifier afin de corriger différents problèmes tout en cherchant à maintenir une dynamique de mesure la plus étendue possible et des courants accessibles les plus faibles possible. Il ne faut pas perdre de vue que le mode pulsé rend le contact électrique furtif avec en conséquence des courants à mesurer beaucoup plus faibles que lorsque l'on est en mode contact. Nous verrons que dans certaines expérimentations présentées dans ce rapport, il n'est pas rare de rencontrer, pour une même surface balayée, un décalage de quelques décades entre des mesures électriques locales faites en mode contact et celles faites en mode intermittent.

Lors des premiers essais en mode force pulsée, nous avions observé, lorsque la pointe est en l'air et pour certaines fréquences d'excitation du piézo en Z, la présence sur le signal de force d'oscillations parasites révélant des phénomènes de résonance mécanique (*cf.* partie. 2.2.3). Différentes tentatives de résolution avaient débouché sur le choix de travailler à certaines fréquences d'excitation privilégiées avec une amplitude raisonnable.

Sur le plan électrique, nous avons retrouvé ce même type de phénomène, notamment lorsque les valeurs de résistance à mesurer sont supérieures à 1 GΩ.

Dans la configuration initiale du système associant le Résiscope à un AFM Pico-plus®, la prise des mesures électriques analogiques s'effectue au niveau du nez porte-pointe. Malheureusement, cette configuration qui, en mode contact, présente de nombreux avantages devient plutôt un handicap dans le cas du mode intermittent. La figure ci-dessous représente en vert l'allure du signal de résistance obtenu malgré la bonne tenue du signal de force lorsque la pointe touche la surface. On observe bien la présence d'oscillations parasites au niveau du signal électrique notamment lorsque la pointe a quitté la surface et que les impédances à mesurer sont dans ces conditions très élevées.

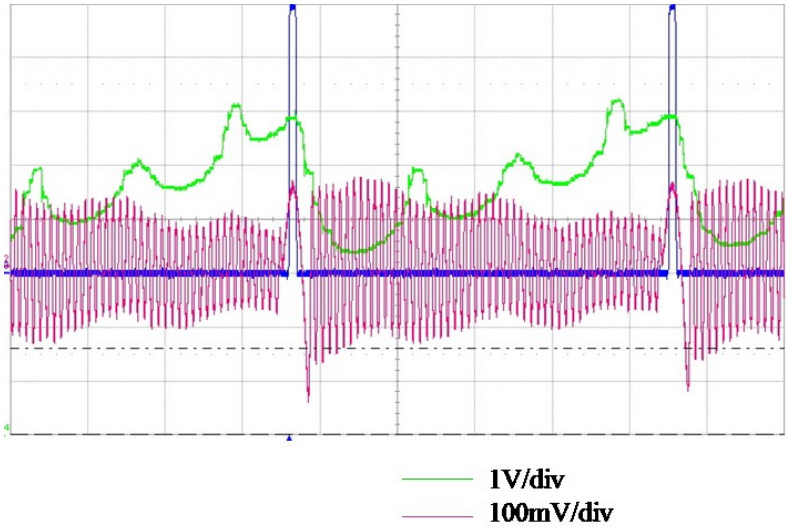


Figure 3-12 : Oscillogramme montrant en vert le signal de résistance et en rose le signal de déflexion pour des mesures réalisées côté pointe. La fréquence d'excitation du mode pulsé est de 2000Hz.Base de temps 100µs par division

Différentes tentatives de résolution n'ayant pas donné de résultats concluants, il a été décidé d'effectuer dans le cas spécifique de l'utilisation d'un AFM Pico-plus® une prise de mesure Résiscope au niveau de l'échantillon avec l'application de la polarisation au niveau de la pointe. Cette solution, qui d'un côté réduit fortement la sensibilité du système de mesures électriques aux perturbations de l'équipage mécanique, présente en contrepartie de fortes limitations lorsqu'une grande rapidité de mesure est demandée. En effet, si la mesure est effectuée coté pointe, les interactions capacitives de cette dernière avec les surfaces conductrices environnantes restent limitées. On peut considérer que la surface la plus grande de l'équipage porte-pointe pouvant faire office d'armature de condensateur correspond dans ce cas à celle du "chip" de la pointe (*cf.* figure 3-13), c'est-à-dire à une surface standardisée de 3,4mm × 1,6mm = 5,44mm^2.



Figure 3-13 : Géométrie standard d'un « chip » de pointe AFM

En comparaison, la surface impliquée côté échantillon, qui comprend usuellement un disque métallique de diamètre 15mm (*cf.* figure 3-14), représentera, sans tenir compte de la géométrie de l'échantillon, une surface d'échange d'au moins : $\pi.d^2/4$ soit $3,14 \times 225 / 4 = 176mm^2$.

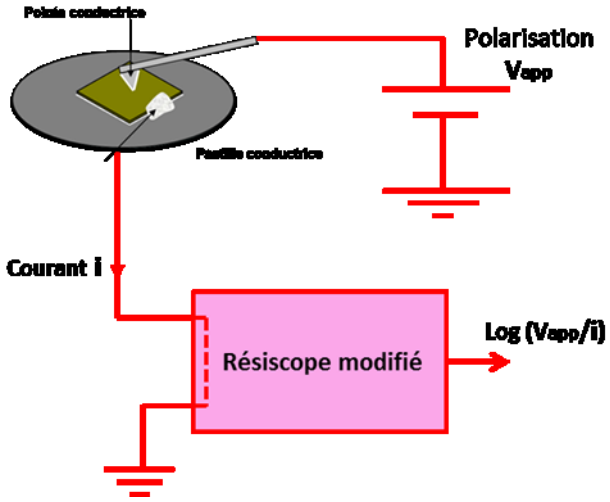


Figure 3-14 : Géométrie usuelle de montage d'un échantillon pour des mesures électriques par AFM

Cette estimation nous montre que, dans des conditions environnementales équivalentes, les écoulements de charges emmagasinées côté pointe d'une part et côté échantillon d'autre part ne seront pas les mêmes. Il en résulte que la structure de mesure côté échantillon, qui présente la surface d'échange la plus grande, mettra beaucoup plus de temps pour évacuer ses charges lorsque la pointe qui l'a polarisée quittera la surface. Ceci se traduira par des constantes de temps beaucoup plus importantes lorsque les impédances à mesurer augmenteront brusquement au passage d'un état conducteur à un état isolant.

Pour augmenter la rapidité du système, nous avons dans un premier temps modifié l'étage d'entrée du module analogique pour accélérer son comportement transitoire en limite de

suroscillation. L'oscillogramme de la figure 3-15 ci-dessous présente un exemple de résultats de mesures effectuées avec cette amélioration. Rappelons que pour décrire des évolutions de résistance sur une très grande dynamique, les valeurs issues du Résiscope sont représentées sur une échelle logarithmique, ce qui a pour effet d'exacerber la moindre variation de tension issue du module analogique au voisinage de zéro.



Figure 3-15: Exemple d'oscillogramme obtenu pour des mesures réalisées côté pointe. Le signal électrique du Résiscope est en vert (moyenné sur 10 cycles, 1décade/div.), le signal de déflexion est en rose (200mV/div) et le signal analogique est en jaune (100mV/div). Pointe diamant, HOPG, F=100nN, f=700Hz, Vpol=-1V. Base de temps: 200µs/div.

Ainsi, lorsque l'on regarde la courbe verte qui donne l'information de résistance en décade de R, on peut y voir l'effet d'accentuation provoqué par l'échelle Log relativement à la légère suroscillation (en jaune) issue du module analogique, dont l'amplitude ne fait pourtant qu'une dizaine de mV. On remarque par ailleurs le temps important mis par le système pour remonter vers les hautes valeurs de résistances lorsque la pointe commence à quitter la surface. A l'inverse, on peut observer la rapidité de la chute de la résistance lorsque la pointe touche la surface. Cet exemple d'oscillogramme montre les difficultés qui étaient à surmonter, imposant des réglages très pointus et difficilement envisageables pour une utilisation courante.

En conséquence, une refonte complète de l'architecture du système porte-échantillon et de l'électronique analogique du Résiscope a été réalisée afin de compenser les défauts apportés par la prise des mesures électriques au niveau de l'échantillon. Par la même occasion la partie numérique a été revue afin d'augmenter les fréquences d'échantillonnage.

La figure 3-16 ci-dessous illustre des exemples de mesures obtenus avant et après les améliorations apportées. On observe notamment sur le graphe de droite une meilleure réactivité, l'absence de sur-oscillations et une numérisation des signaux suffisamment fine pour permettre, via le BoxCar, un moyennage de points conséquent sur une zone délimitée.

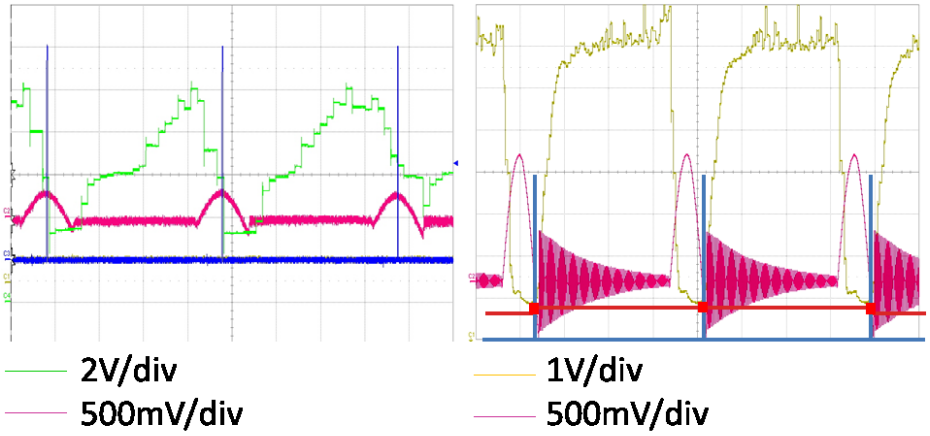


Figure 3-16:Oscillogrammes montrant des exemples de signaux de déflexion et de Log(R) avant (image de gauche) et après (image de droite) l'amélioration du Résiscope. Le signal électrique est en vert sur l'image de gauche (2décades/div) et en jaune sur l'image de droite (1décade/div). Pointe diamant, HOPG, F=200nN (image de gauche) et 800nN (image de droite), 512Hz, Vpol=-1V, 500µs/div)

Cette nouvelle structure permet de mesurer des valeurs de résistance allant de 10^4 Ω à 10^{12} Ω pour des tensions de polarisation comprises entre -10V à +10V. De plus, sa rapidité permet l'analyse de signaux dont la fréquence des intermittences peut atteindre 2kHz. Elle sera donc utilisée pour la plupart des expérimentations présentées dans la suite de ce mémoire.

Dans le cadre du projet ANR auquel ma thèse est couplée, la société partenaire CSI doit réaliser un prototype mécanique d'intermittence associé à l'AFM « Nano-Observer » qu'elle a conçu et fabriqué. L'actionnement de celui-ci côté échantillon conduira, le moment venu, à revenir à la configuration initiale permettant des mesures électriques "côté pointe".

3.2 Comparaison entre le Résiscope en mode approche-retrait et en mode force pulsée (préambule au mode force pulsée)

Nous avons vu (*cf.* figure 2-3 de la partie 2.1.2) que l'on retrouve, sur le plan de l'interaction mécanique entre la pointe et l'échantillon, les mêmes étapes en mode force pulsée que dans le mode approche-retrait. Ceci a justifié que nous ayons déjà utilisé le Résiscope en mode approche-retrait dans la partie 3.1.2.2 pour effectuer un classement des échantillons de référence. Nous allons dans cette partie aller plus avant dans le comparatif des mesures électriques réalisées par les deux modes.

3.2.1 Résiscope en mode Approche-retrait

Pour se rapprocher des techniques d'observation utilisées avec le mode force pulsée, nous chercherons à visualiser, en mode approche-retrait, la déflexion et la résistance en fonction du temps plutôt qu'en fonction de l'élongation du scanner en Z. La figure 3-17 ci-dessous montre un exemple de représentation des signaux de déflexion et de résistance obtenus avec le logiciel de l'AFM. On peut noter que les oscillations du levier normalement

visibles en mode force pulsée ne sont pas visibles en mode approche retrait car le signal de déflexion affiché par le logiciel de l'AFM est volontairement filtré.

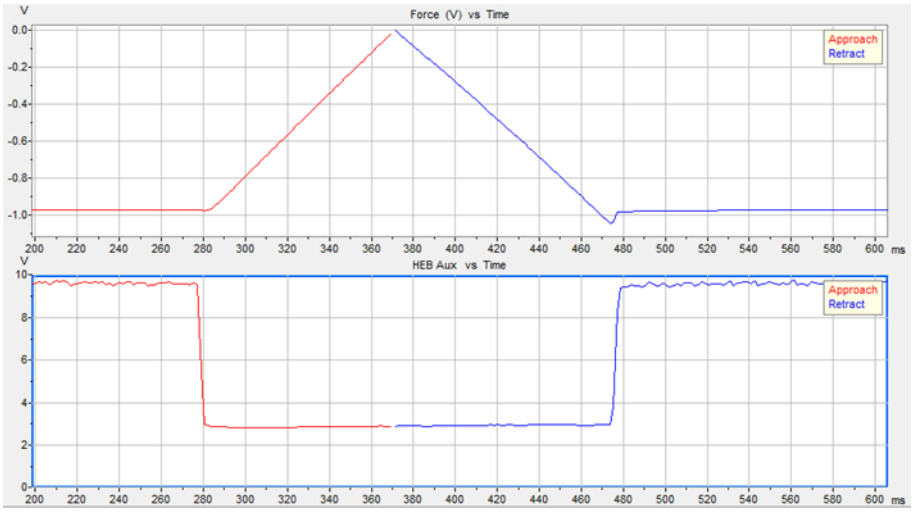


Figure 3-17: Exemple de signal de déflexion (en haut) et de signal électrique Log(R) associé (en bas) en fonction du temps enregistrés durant une courbe approche-retrait (Logiciel de l'AFM (PicoView), HOPG, pointe PtSi, Vpol=-1V.

De la même manière que pour le mode force pulsée, l'évolution des phénomènes mécaniques et électriques peut être observée plus finement par l'intermédiaire d'un oscilloscope. Dans la suite de cette partie, tous les résultats seront donc issus de mesures réalisées à l'oscilloscope et décrits sous la forme de diagrammes présentant le signal de déflexion (en noir) et celui de résistance électrique (en rouge) en fonction du temps.

La figure 3-18 montre des résultats typiques obtenus en approche-retrait avec une pointe diamant sur un échantillon de HOPG, pour une force d'appui maximale de 200nN et en faisant varier le temps de cycle de 100ms à 5ms. Comme pour la fréquence en mode force pulsée, le temps de cycle conditionne directement le temps de contact de la pointe sur l'échantillon et nous allons chercher à évaluer son influence sur l'établissement et la qualité du contact électrique. Toutefois la plage des temps de contact accessibles avec le mode approche/retrait n'a que peu de recouvrement avec celle offerte par le mode force pulsée (seuls les cycles les plus rapides d'approche retrait sont directement comparables aux cycles de force pulsée les plus lents).

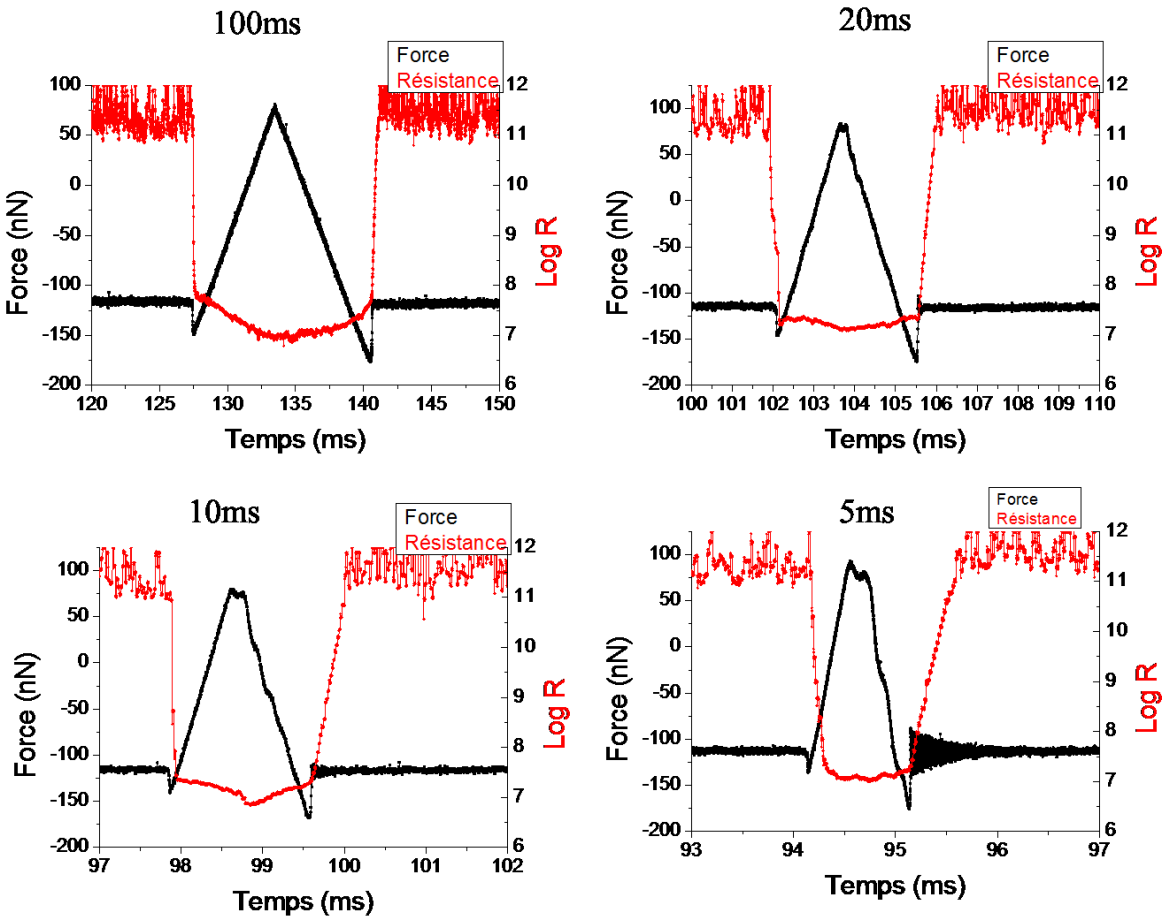


Figure 3-18: Diagramme représentant l'évolution de la déflexion du levier (en noir) et de la résistance électrique (en rouge) en fonction du temps sur du HOPG pour différents temps de cycle approche-retrait. (Diamant, F=200nN,, Vpol= -1V)

Comme le logiciel de l'AFM effectue un cycle d'approche/retrait en appliquant au piézo Z des rampes linéaires de tension, le signal de déflexion doit avoir une allure triangulaire. Cependant, nous observons que le signal de déflexion présente en phase de retrait des déformations qui s'intensifient pour les temps de cycles inférieurs à 20 ms. Différents tests ont montré que les résultats obtenus pour des temps de cycle inférieurs à 5ms n'étaient plus exploitables. Nous nous limiterons donc à ce temps minimum.

Durée de cycle (ms)	Temps de contact (ms)	Ecart type (ms)
100	13.029	0.030
20	3.263	0.120
10	1.800	0.048
5	0.961	0.018

Tableau 3-1:Temps de contact pointe/échantillon en fonction de la durée de cycle approche-retrait.

En mode approche-retrait, le temps de contact varie en fonction de différents paramètres (force d'appui maximum, rigidité du levier et de l'échantillon, durée de l'approche/retrait, amplitude de la rampe…). Avec les paramètres choisis, les temps de contact relevés et présentés dans le tableau 3-1 varient de 13 ms à 1ms pour des temps de cycle allant de 100 ms à 5ms. Ces temps de contact, mesurés sur différents points, sont reproductibles.

Sur le plan électrique, quel que soit le temps de cycle, le minimum des résistances mesurées reste toujours de l'ordre de 10^7 Ω. Ces résistances, relevées sur plusieurs points, sont stables et reproductibles. .

3.2.2 Résiscope en mode force pulsée

Nous allons maintenant réaliser le même type d'essais à différentes vitesses d'actionnement mais cette fois en mode force pulsée. L'équation 2-2 du chapitre 2 montre comment dans ce mode le temps de contact varie en fonction des différents paramètres. Nous avons donc déterminé à quelle valeur fixer l'amplitude d'oscillation (on a trouvé 192nm) pour qu'avec une force d'appui maximale de 200nN et une fréquence de 100Hz, nous obtenions le même temps de contact qu'en mode approche-retrait avec une limitation de force à 200nN et un temps de cycle de 10ms. En conservant cette valeur d'amplitude, nous avons ensuite augmenté la fréquence et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3-19.

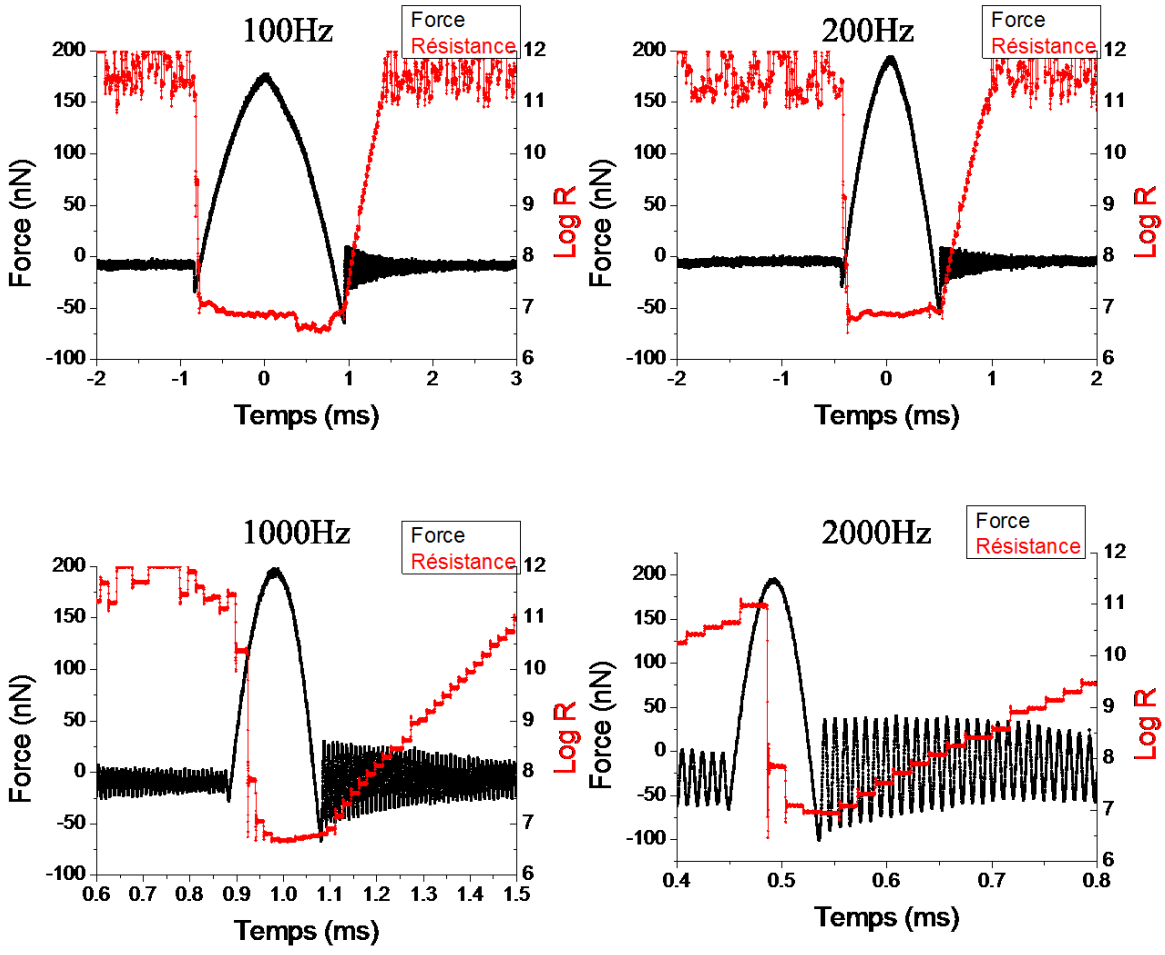


Figure 3-19: Diagrammes représentant l'évolution de la déflexion du levier (en noir) et de la résistance électrique (en rouge) en fonction du temps sur du HOPG pour différentes fréquences de force pulsée. Pointe diamant, F=200nN, amplitude : 192nm, Vpol= -1V.

Le tableau 3-2 récapitule les temps de contact mesurés en fonction de la fréquence d'actionnement lors des différents essais. Nous constatons qu'à 200Hz, nous obtenons un

temps de contact très proche de celui obtenu en mode approche-retrait avec un temps de cycle de 5ms, ce qui montre la correspondance au niveau mécanique entre les deux modes lorsque ceux-ci peuvent être mis en parallèle.

Fréquence (Hz)	Temps de contact (ms)	Ecart type (ms)
100	1.797	0.008
200	0.935	0.001
1000	0.198	0.001
2000	0.084	0.001

Tableau 3-2 : Temps de contact pointe-échantillon en fonction de la fréquence d'oscillation de la pointe en mode force pulsée.

Quelle que soit la fréquence, le minimum de résistance mesurée reste toujours l'ordre de 10^7 Ω. De plus, celui-ci présente une grande stabilité. Cependant, nous voyons sur la figure 3-19 qu'à 2000Hz, le minimum de résistance, bien que comparable à celui trouvé pour les autres fréquences, n'est obtenu qu'à partir d'une seule mesure Résiscope, indiquant que nous sommes, pour ce temps de contact, à la limite de notre technique.

Conclusion

Comme attendu, compte tenu des actionnements mis en jeu, le signal de déflexion est différent entre le mode approche-retrait et le mode de force pulsée, puisque nous avons un signal triangulaire et une limitation de la force maximale pour le premier et un signal sinusoïdal et un asservissement de la force pour le second. Néanmoins, il est possible d'obtenir des temps de contact similaires avec un paramétrage bien défini. Ces temps de contact évoluent ensuite de la même manière lors de la variation du temps de cycle d'approche-retrait ou de la fréquence d'oscillation du mode pulsé.

Sur le plan électrique, nous obtenons dans les deux modes des résultats similaires et reproductibles en différents endroits de l'échantillon HOPG utilisé pour ces essais. Nous atteignons en force pulsée la limite de notre appareil à une fréquence d'actionnement de 2kHz pour laquelle seulement 4 ou 5 mesures peuvent être réalisées durant le temps de contact.

Nous obtenons donc une correspondance à la fois mécanique et électrique entre les cycles approches-retraits rapides et les basses fréquences du mode force pulsée. Par ailleurs, les valeurs de résistance mesurées dans cette gamme de dynamique commune s'avèrent comparables à celles obtenues en approche-retrait lent et aux fréquences élevées de force pulsée, ce qui montre la reproductibilité des mesures dans une large plage de cinétiques d'actionnement.

Les mêmes séries d'essais ont été réalisées sur de l'or afin de vérifier la reproductibilité des résultats sur un autre matériau et nous avons trouvé là aussi une bonne correspondance à la fois mécanique et électrique entre les deux modes pour les différentes cinétiques d'actionnement.

3.3. Influence des différents paramètres

Nous avons vu que les résultats obtenus en mode force pulsée sont comparables à ceux obtenus en mode approche-retrait. Nous allons maintenant chercher à mieux connaitre le comportement du système de mesures électriques en mode force pulsée en faisant varier chacun des paramètres de réglage suivants :

- Méthode d'échantillonnage
- Instant de déclenchement du trigger
- Force d'appui
- Vitesse de balayage
- Fréquence d'oscillation
- Amplitude des oscillations
- Correction PID
- Nature de la pointe

3.3.1. Influence de la méthode d'échantillonnage

Nous avons vu dans la partie 3.2.1 qu'un trigger déterminé déclenche une séquence de plusieurs mesures Résiscope qui seront moyennées puis transmises au contrôleur de l'AFM pour la construction point par point d'une image électrique. La figure 3-20 montre sur un exemple les créneaux de temps d'acquisition alloués pour chaque minimum de résistance.

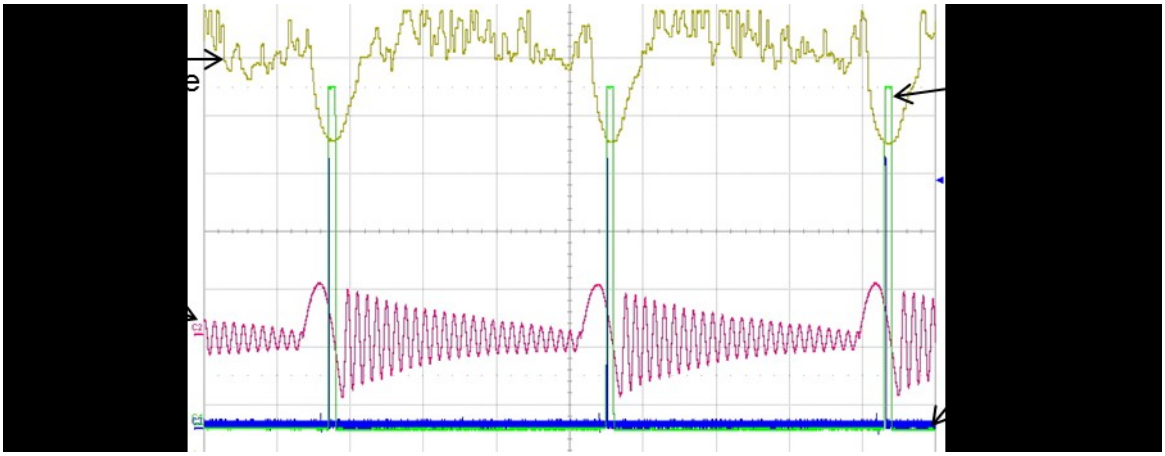


Figure 3-20 : Oscillogramme montrant le signal électrique (en jaune), le signal de déflexion (en rose), le trigger déclenchant la prise de mesure (en bleu) et le temps d'acquisition (en vert). Pointe diamant, HOPG, fréquence d'oscillation : 512Hz, amplitude : 62nm, force d'appui 50nN, Vpol=-1V.

L'échantillonneur utilisé (BoxCar, *cf. §3.1.1*) permet de déclencher le moyennage des données issues du Résiscope de deux manières :

- Par le déclenchement d'une porte d'intégration analogique de largeur variant de 1ns à 150µs,

- Par le moyennage de n valeurs intégrées; n allant de 1 à 10000.

Ces deux méthodes offrent une souplesse d'utilisation permettant une optimisation des mesures en ajustant différents paramètres.

Le rythme de sortie de chaque mesure du Résiscope étant d'environ 20µs, il sera en théorie possible d'intégrer au maximum après chaque déclenchement 7 valeurs consécutives de résistance (~ env. 140µs). On pourra également moyenner avec le BoxCar plusieurs valeurs issues de plusieurs contacts à la condition que chaque pixel représente au moins 1 valeur moyennée de résistance.

La figure 3-21 montre un exemple d'images de résistance obtenues sur une surface de HOPG pour deux temps d'intégration différents (3µs et 50µs) avec une puis trois valeurs moyennées.

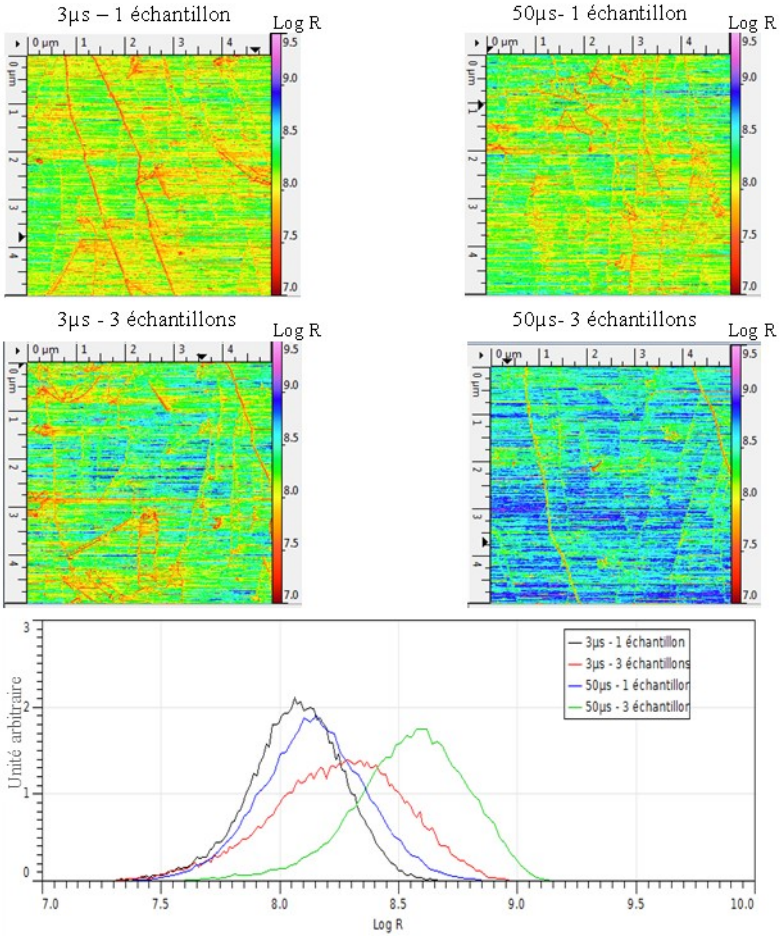


Figure 3-21 : Images de la résistance électrique d'une surface de HOPG pour deux temps d'intégration (3µs à gauche et 50µs à droite) et deux nombres d'échantillons pris en compte (1 échantillon en haut et 3 échantillons en bas) pour moyenner le signal. Les histogrammes des valeurs de résistance de ces images sont présentés en bas de la figure. (Diamant, force d'appui de 30nN, amplitude de 62nm, f=2kHz, 1l/s, résolution : 256 pixel/ligne, Vpol=-1V ?)

L'observation des courbes d'histogramme de chaque image nous montre que, plus le temps d'intégration est important, plus la résistance globale augmente. Cela se comprend aisément en comparant les temps d'acquisitions mentionnés au temps de contact pour les conditions expérimentales considérées (de l'ordre de 100µs). Comme le trigger d'acquisition est positionné sur la valeur de résistance minimale, si la fenêtre d'intégration est courte par rapport au temps de contact, la résistance variera peu et la valeur de résistance intégrée sera basse. Au contraire, si le temps d'acquisition est une fraction significative du temps de contact, une partie de la remontée de la résistance sera prise en compte et la résistance moyenne calculée sera plus élevée. Notre objectif sera en conséquence de garder des temps d'acquisition courts par rapport au temps de contact.

3.3.2. Choix de l'instant de déclenchement du trigger.

Dans le paragraphe 3.1.1, nous avons choisi d'associer le trigger « stiffness » au déclenchement de chaque série de mesures électriques au moment du contact. Nous allons maintenant illustrer l'influence du positionnement de ce trigger sur les images électriques.

La figure 3-22 ci-dessous représente des mesures effectuées en réglant le trigger "stiffness" à différents instants sur l'alternance du signal de déflexion. Les numéros correspondent aux différents stades de l'évolution, en mode force pulsée, de la pointe relativement à la surface.

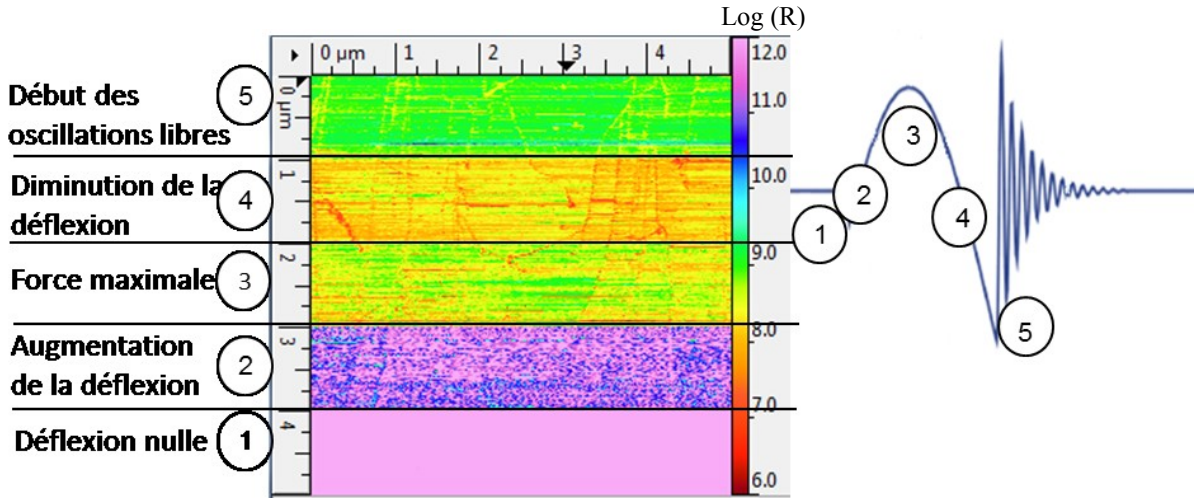


Figure 3-22 : Différents aspects de l'image de résistance électrique d'un échantillon de HOPG en fonction du moment d'acquisition choisi (diamant, f=512Hz, F=150nN, Vpol=-1V).

Nous pouvons voir que, suivant la position du trigger, les résultats électriques obtenus peuvent être très différents. Les valeurs moyennes de Log(R) relatives à chaque portion d'image sont données dans le tableau 3-3.

Il est facile de comprendre que, pour la phase « déflexion nulle », la résistance est hors de la gamme de mesure de l'appareil, puisque la pointe n'est pas en contact avec l'échantillon. Nous observons en revanche que c'est durant la phase de diminution de la déflexion que la résistance moyenne mesurée est la plus faible, alors qu'on se serait attendu à la trouver au voisinage du maximum de force. On constate en fait une dissymétrie flagrante, du point de vue électrique, entre les phases d'augmentation et de diminution de la déflexion. Une étude plus approfondie de ce phénomène de décalage du minimum de résistance sera présentée dans la partie 3.4. A noter que nous avons intentionnellement placé le dernier trigger au tout début des oscillations libres, pour montrer qu'en raison du temps de remontée du signal électrique (qui peut être observé par ailleurs sur les oscillogrammes), des valeurs de résistance inférieures à la limite de mesure de l'appareil peuvent être obtenues alors que la pointe n'est plus en contact avec l'échantillon. Cette situation sera bien sûr évitée dans la pratique.

Position du trigger	Valeur moyenne de Log(R)
Déflexion nulle	12,0
Augmentation de la déflexion	11,3
Force maximale	8,5
Diminution de la déflexion	8,1
Fin des oscillations libres	9,0

Tableau 3-3 : Valeur de résistance moyenne en fonction de l'instant choisi.

3.3.3. Influence de la force d'appui

Le but de ces essais est d'évaluer l'influence de la force d'appui sur les mesures de déflexion et de résistance électrique. Nous savons déjà que, d'après les notions théoriques élémentaires relatives au contact entre la pointe et l'échantillon, plus la force augmente, plus la surface de contact est importante (voir partie 1.6.1).

La force d'appui ayant une influence sur les résultats électriques aussi bien en mode contact qu'en mode force pulsée, nous allons donc effectuer des mesures comparatives entre les deux modes sur une même image. Les essais seront effectués avec une pointe diamant sur une surface de HOPG fraîchement clivée en polarisant la pointe avec une tension de 1V. La figure 3-23 montre l'image électrique obtenue pour différentes forces d'appui successives (entre 100nN et 800nN), en mode force pulsée sur la moitié inférieure de l'image et en mode contact sur la moitié supérieure.

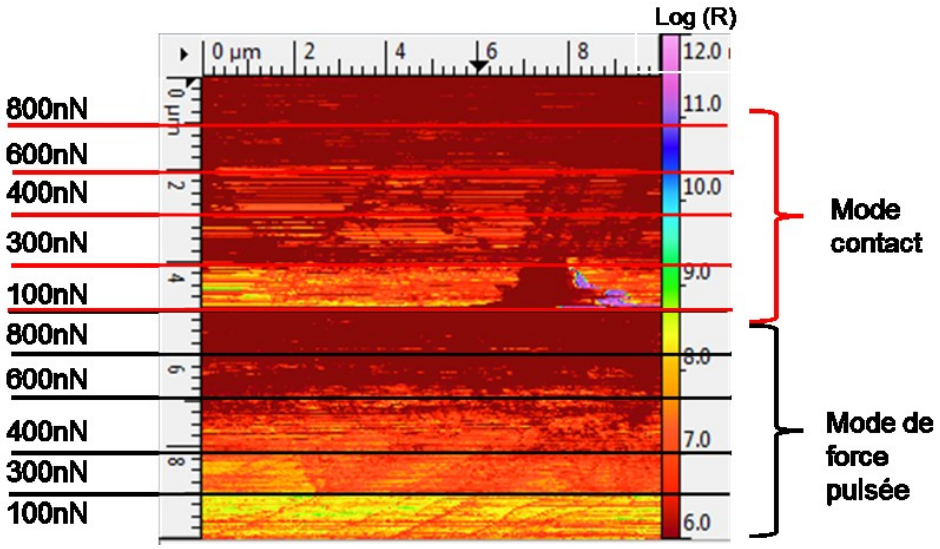


Figure 3-23 : Images de résistance électrique obtenues sur un échantillon de HOPG fraîchement clivé pour différentes forces d'appui (entre 100nN et 800nN), en mode contact (partie haute de l'image) et en mode force pulsée (partie basse).Pointe diamant, fréquence de 512Hz, amplitude de 300nm, 256 pixels/ligne, 1 ligne/seconde, polarisation -1V

Les résultats montrent que le comportement électrique est globalement équivalent entre le mode contact et le mode force pulsée pour les forces d'appui importantes. Il faut que la force d'appui soit inférieure à 400nN pour voir le début d'un décalage du spectre de résistances vers le haut en faveur du mode en force pulsée. A 100nN, ce décalage atteint presque une décade.

Force d'appui	Log(R) moyen (force pulsée)	Log(R) moyen (mode contact)
100	7,8	7,0
300	7,1	6,2
400	6,5	6,1
600	6,2	5,8
800	5,8	5,8

Tableau 3-4: Log(R) moyen pour différentes force d'appui en mode force pulsée et en mode contact

De plus, nous voyons que les images ne montrent pas de contraste lorsque les forces d'appui sont importantes. Pour la plus faible force (100nN), la structure en terrasses de la surface de HOPG peut être distinguée en mode force pulsée mais pas en mode contact. Nous verrons sur d'autres exemples que l'intérêt majeur du mode force pulsée se révèle justement lorsque la force d'appui est de plus en plus faible.

Après cette approche globale de l'influence de la force d'appui par le biais des cartographies de résistance, nous allons maintenant observer plus finement l'évolution de l'onde de résistance en fonction du temps lors des intermittences. Les figures 3-24 et 3-25 montrent les signaux de déflexion et de résistance obtenus respectivement du HOPG puis de l'or à une fréquence d'actionnement de 1kHz, pour différentes valeurs de force d'appui. Lorsque celle-ci augmente, nous observons l'apparition d'un double pic lorsque la résistance atteint son plus bas niveau.

Dans le cas du HOPG, le double pic commence à apparaitre entre 175 et 200nN. Pour des forces d'appui plus importantes, ce phénomène s'amplifie.

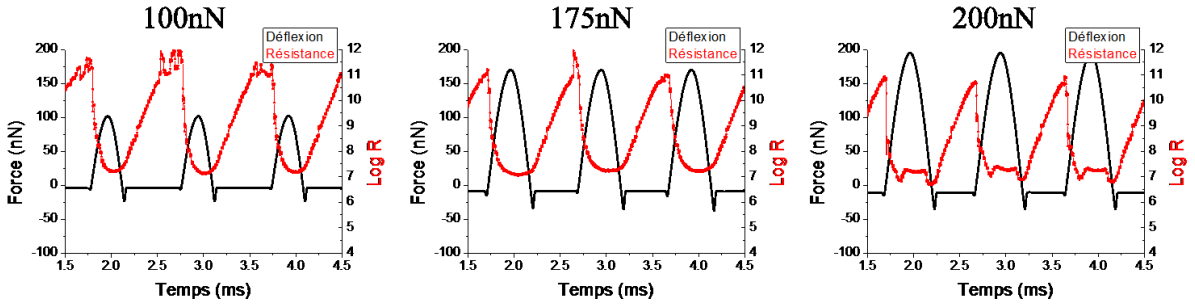


Figure 3-24 : Diagramme représentant l'évolution de la déflexion du levier (en noir) et de la résistance électrique (en rouge) sur un échantillon de HOPG pour trois valeurs de force d'appui. Pointe CrPt, k (nominal)=2N/m, 1kHz, amplitude de 62nm, Vpol=-1V

Dans le cas de l'or, le double pic apparait à partir d'une force d'appui de 150nN. De même que pour le HOPG, ce phénomène s'amplifie pour des forces d'appui plus importantes.

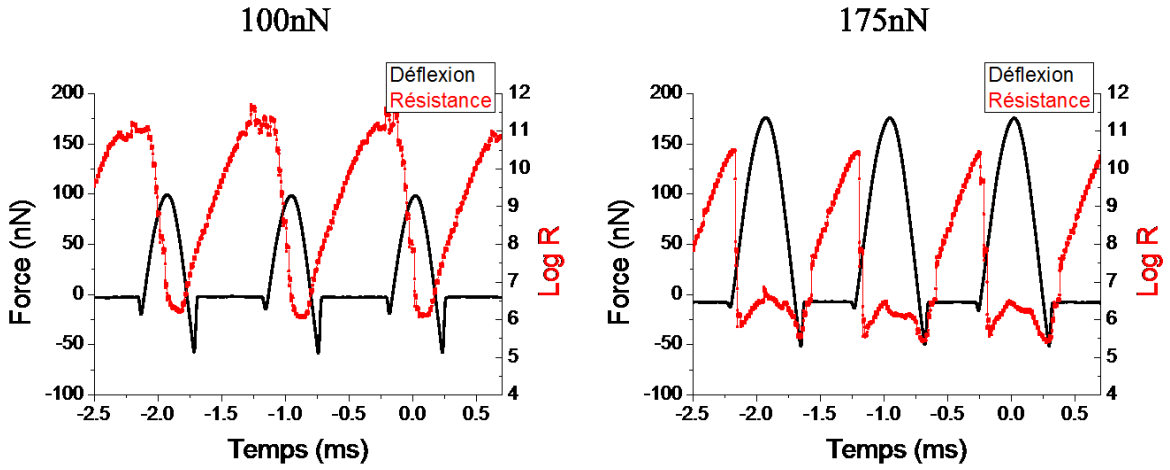


Figure 3-25: Diagramme représentant l'évolution de la déflexion du levier (en noir) et de la résistance électrique (en rouge) sur un échantillon d'or pour une force d'appui de 100nN (à gauche) et de 175nN (à droite). Pointe CrPt, k (nominal)=2N/m, 1kHz, amplitude de 62nm, Vpol=-1V)

En poussant nos investigations, nous avons également remarqué que la valeur seuil de la force à appliquer pour voir apparaitre le double pic dépend également de la nature de l'échantillon.

Nous pensons que ce phénomène de double pic est dû au glissement de la pointe sur l'échantillon résultant de la flexion du levier, problème identifié notamment en modulation de force normale [8]. Dans ce cas, ce n'est pas tant la force d'appui exercée qui compte mais plutôt la déflexion du levier et les propriétés de friction locale des matériaux.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé des pointes de revêtement identique mais avec des leviers plus souples en passant d'une raideur nominale de 2N/m à 0,2N/m.

La figure 3-26 présente les résultats obtenus sur l'or.

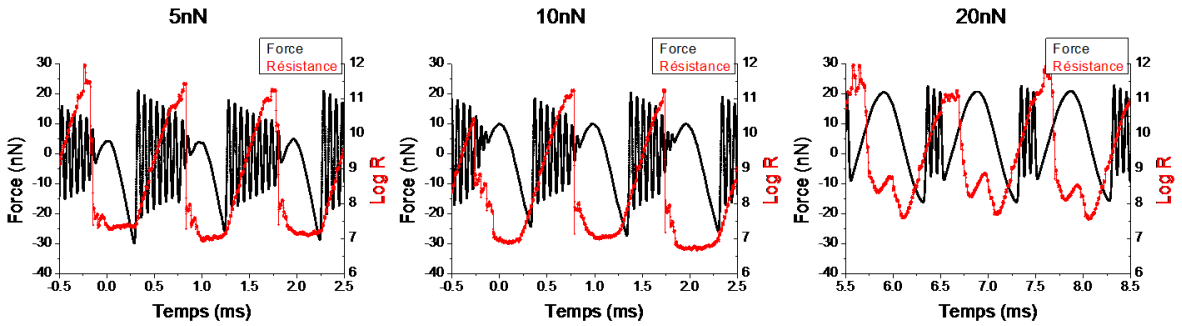


Figure 3-26: Diagramme représentant la déflexion du levier (en noir) et la résistance électrique (en rouge) sur de l'or. (Cr-Pt, amplitude : 62nm, Vpol= -1V, f=1000Hz, k (nominal)=0,2N/m)

Dans ce cas, la force nécessaire pour obtenir l'apparition des deux pics est alors comprise entre 10nN et 20nN, soit dix fois moins que dans l'expérience précédente, mais avec une déflexion associée comparable puisque les leviers sont dix fois plus souples, ce qui étaye favorablement notre hypothèse.

3.3.4. Influence de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage ayant également une influence sur les résultats électriques aussi bien en mode contact qu'en mode force pulsée, ici encore nous avons comparé pour ces deux modes son influence sur une même image.

La figure 3-27 ci-dessous montre une image comparative de cartographies de résistance sur HOPG pour des vitesses de balayage comprises entre 0,1 ligne/s et 5 lignes/s dans les deux modes (*cf.* partie 2.2.6 pour les commentaires relatifs à l'aspect topographique).

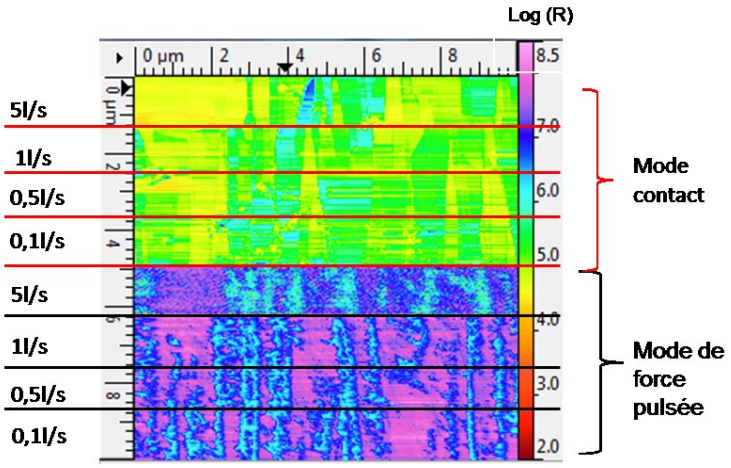


Figure 3-27: Images de résistance sur un échantillon de HOPG pour différentes vitesses de balayage (entre 0,1 ligne/s et 5lignes/s). Pointe diamant, force d'appui de 100nN, fréquence de 512Hz, 256 pixels/ligne, Vpol=-1V

L'image est très différente entre la partie en mode force pulsée et la partie en mode contact. En effet, dans le premier cas, les terrasses apparaissent dans un contraste assez binaire, alors

que dans le second cas, différents niveaux de résistance sont bien visibles mais avec des sauts de lignes omniprésents quelle que soit la vitesse. Sur cette image, nous voyons, comme pour la topographie au chapitre 2, que lorsque qu'il y a moins d'une intermittence par pixel (ici pour 5l/s), l'image de résistance devient floue. Le gain en netteté sur les parties à plusieurs intermittences par pixel (ici 0,5l/s et 0,1l/s) par rapport à la partie à une intermittence par pixel (1l/s) est limité.

3.3.5. Influence de la fréquence d'oscillation de la pointe

Cette fois (*cf.* figure 3-28), nous avons fait varier, en cours de balayage, la fréquence d'oscillation du levier sur toute la gamme de fréquences possible; y compris les fréquences perturbatrices (décrites dans la partie 2.2.3.1), la force maximale et l'amplitude étant fixées.

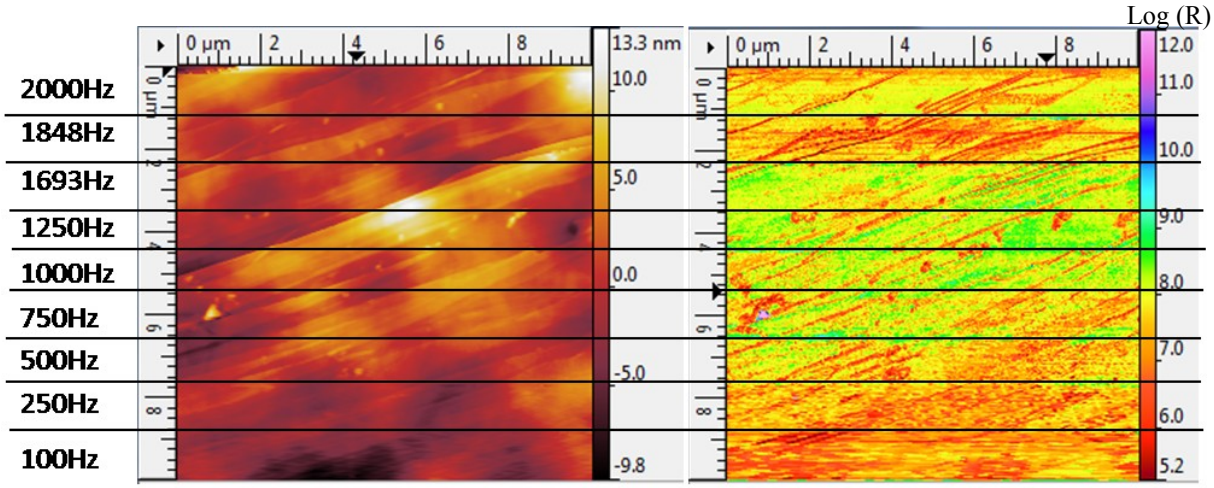


Figure 3-28: Images montrant l'influence de la fréquence d'oscillation sur la topographie et la résistance électrique mesurées sur un échantillon de HOPG. pointe diamant, F=50nN, amplitude :62nm, Vpol=-1V

La vitesse de balayage est de 1l/s (un aller-retour par seconde), ce qui correspond à une vélocité locale de 20µm/s. En nous référant au même type de calcul qu'au chapitre 2, il faut que la fréquence d'actionnement soit supérieure à 500Hz pour qu'il y ait au moins un contact pointe/échantillon par pixel. On voit d'ailleurs très bien sur les images topographique et électrique que pour les fréquences de 100Hz et 250Hz, le rendu est bruité. Pour les autres fréquences, on ne décèle pas d'influence particulière sur l'aspect de l'image ni sur les niveaux de résistances mesurés.

3.3.6. Influence de l'amplitude d'oscillation

Le but de ces essais est de voir l'effet de l'amplitude des oscillations sur les images topographiques et électriques. Pour cela, nous avons, sur une même image, augmenté l'amplitude d'oscillation du piézo pendant le balayage, pour une force d'appui et une fréquence données (*cf.* figure 3-29).

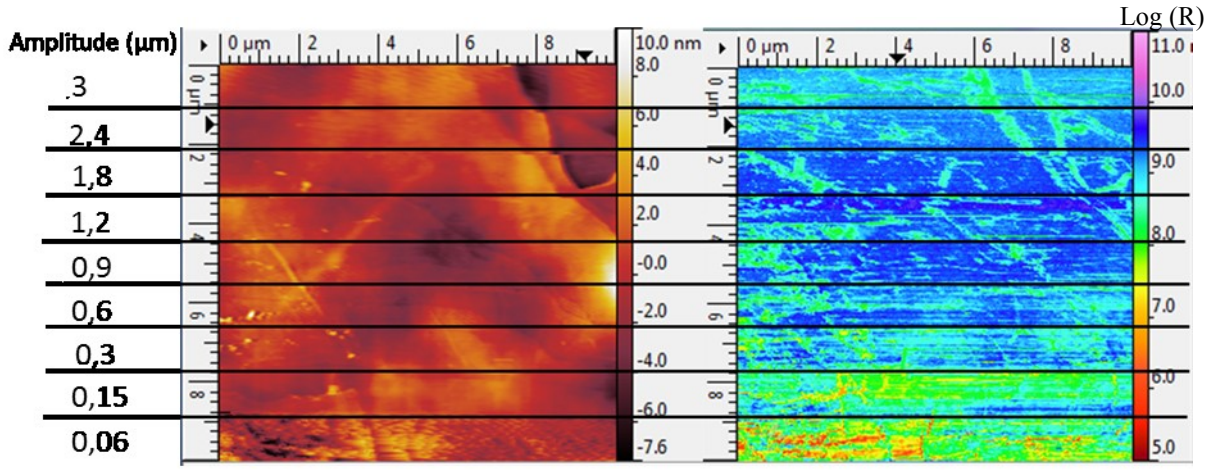


Figure 3-29 : Images topographique (gauche) et électrique (droite) d'un échantillon de HOPG pour différentes valeurs d'amplitude d'oscillation (pointe PtIr, force d'appui= 300nN, f= 512Hz, Vpol=-1V, 1 ligne/s)

Nous avons vu au paragraphe 2.2.4 que pour la topographie, nous arrivions à la limite de l'asservissement pour des amplitudes élevées. L'effet se retrouve ici sur la résistance mesurée avec une légère atténuation du contraste sur les deux portions d'image supérieures. Comme pour l'augmentation de fréquence, la diminution du temps de contact dans la gamme intermédiaire a peu d'effet sur la résistance mesurée. Cependant lorsque l'amplitude est inférieure à un certain seuil, la pointe ne parvient plus à s'arracher de la surface (*cf.* partie 2.2.4), et les résultats obtenus s'en trouvent dégradés.

3.3.7. Influence du correcteur PID

Rappelons que le correcteur Proportionnel, Intégral et Dérivée (PID) du contrôleur a pour but d'optimiser le maintien de la force d'appui maximale de la pointe sur l'échantillon. En fonction des observations en temps réel des profils ligne par ligne et de l'aspect de l'image, l'utilisateur va surtout intervenir sur deux paramètres de correction: l'action proportionnelle et l'action intégrale. Un mauvais paramétrage provoque une déformation de l'image caractérisée généralement, soit par un effet de trainage correspondant à une réaction trop lente du système pour s'ajuster en temps réel aux variations de force, soit par des oscillations correspondant à l'inverse à une réaction trop vive du système.

La figure 3-30 représente une image où seule l'action intégrale a été sollicitée car c'est avec ce paramètre que nous obtenons les variations les plus flagrantes (*cf.* partie 2.2.7). Les valeurs d'action intégrale données dans cet exemple le sont à titre indicatif car propres à l'AFM utilisé.

Concernant les résultats, nous constatons que quelle que soit la valeur de l'action intégrale, la résistance mesurée est globalement homogène; toutefois, le contraste de résistance est plus accentué sur les trois portions d'image où la topographie semble plus nette (pour les valeurs 0,7 ,1 et 1,5). Les vibrations observées sur l'image topographique lorsque l'action intégrale est égale à 3 ne sont pas décelables sur l'image de résistance. Ce résultat montre que la

cartographie électrique présente une certaine "robustesse" sur la qualité du rendu comparativement à l'image topographique.

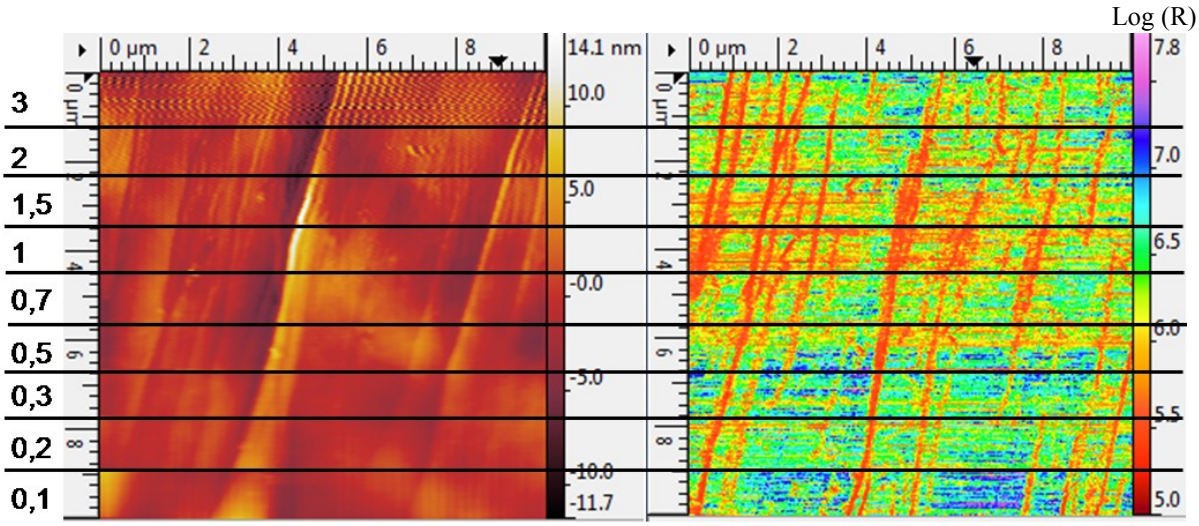


Figure 3-30: Images topographique (gauche) et électrique (droite) d'un échantillon de HOPG pour différentes valeurs d'action intégrale du correcteur PID. (Pointe diamant, force d'appui 300nN, fréquence 512Hz, 256 pixels/ligne, Vpol=-1V, 1l/s)

3.3.8. Influence du revêtement de la pointe

Les pointes utilisées durant cette thèse sont constituées d'un cœur de silicium dopé N recouvert d'un revêtement conducteur. Nous avons déjà brièvement abordé ce sujet dans la partie 1.1.4. Les différents matériaux constituant le revêtement sont en général à base de platine (pur ou allié) ou bien de diamant fortement dopé. La nature du matériau joue un rôle sur le rayon de courbure de la pointe (selon la technique de dépôt), la dureté ainsi que sur le comportement électronique du contact formé avec l'échantillon. Dans l'étude suivante, nous allons observer l'influence des revêtements sur la qualité des mesures électriques obtenues.
La figure 3-31 nous montre des images de résistance obtenues avec différents types de pointes sur un même échantillon de HOPG fraichement clivé.

Nous voyons qu'en fonction des pointes utilisées, les images obtenues font principalement ressortir le bord des marches. Concernant les valeurs de résistance mesurées, la dispersion est moindre pour les revêtements diamant et Cr-Pt que pour Pt-Si et Pt-Ir. Le maximum de distribution de log(R) se situe entre 9,2 et 9,4 pour le diamant, le Pt-Si et le Pt-Ir, tandis que le Cr-Pt donne des valeurs légèrement plus faibles (maximum de la distribution à 8,7).

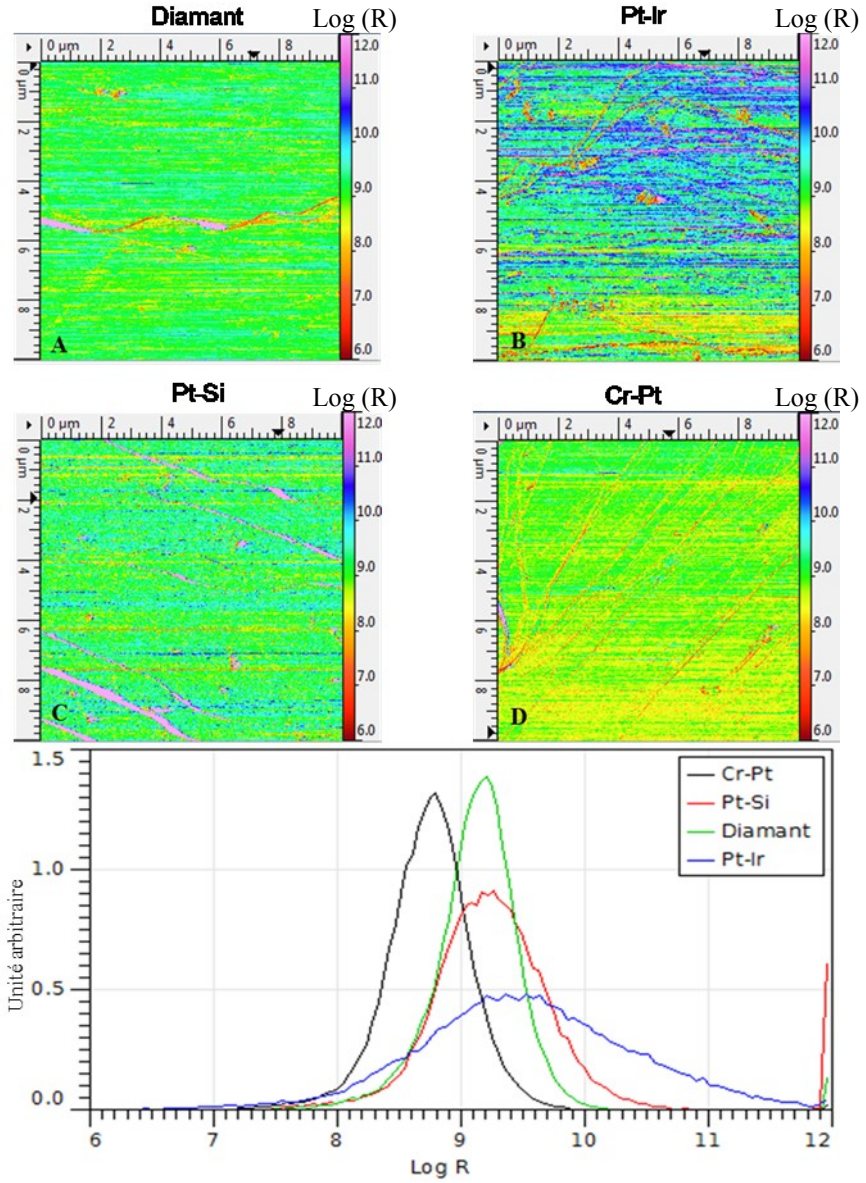


Figure 3-31:Images électriques obtenues sur HOPG fraichement clivé avec différentes pointes; A: pointe diamant, B; pointe PtIr, C: pointe PtSi et D: pointe CrPt.(f=512Hz, amplitude: 62nm, force d'appui : 15nN, Vpol=-1V)

Nous allons maintenant tenter de faire une corrélation entre les résultats obtenus sur les images électriques et ceux issus de mesures, réalisées en différents endroits, montrant l'évolution dans le temps de la résistance électrique minimum lorsque le balayage est débrayé (*cf.* figures 3-32 à 3-35). La constance de ces mesures électriques successives sera un paramètre important pour définir le type de pointe à privilégier en fonction du matériau à caractériser (ici HOPG). Nous avons choisi de travailler avec une force suffisamment élevée (300nN, avec des leviers de raideur nominale 2N/m) pour bénéficier de l'effet de « nettoyage » local associé au glissement de la pointe lorsque la déflexion du levier est importante (*cf.* §3.3.3).

Pointes diamant

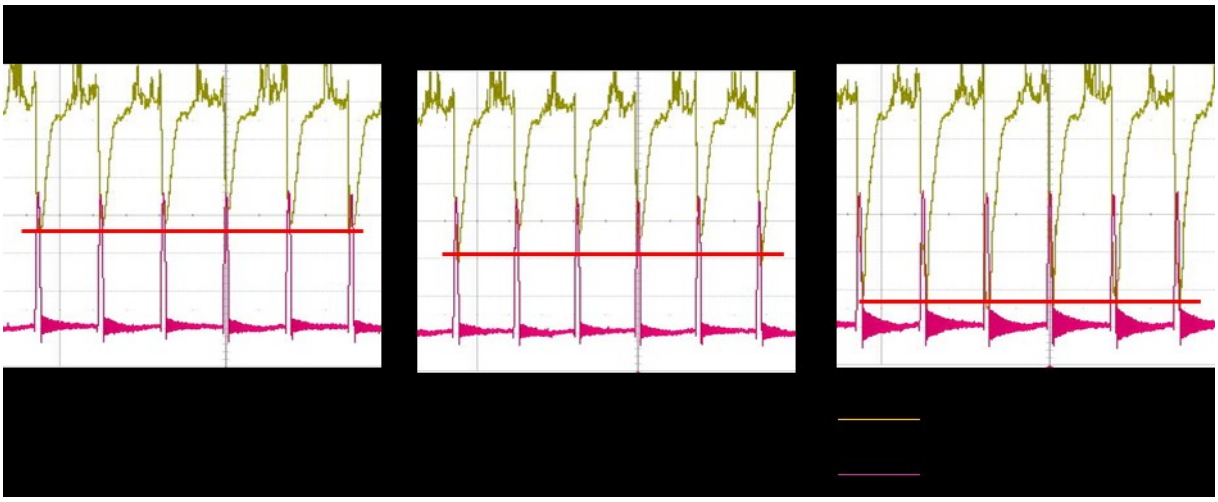


Figure 3-32 : Oscillogrammes montrant l'évolution en fonction du temps des signaux de déflexion (en rose) et de résistance (en jaune) obtenus avec une pointe diamant sur du HOPG, juste après le premier contact entre la pointe et l'échantillon, puis 30 secondes et 120 secondes plus tard. (5ms/div, f=512Hz, 300nN, Vpol=-1V, vitesse de balayage nulle).

D'après la figure 3-32, nous constatons que la résistance électrique mesurée devient systématiquement de plus en plus basse dans le temps. Les valeurs minimales atteintes sur plusieurs essais diffèrent selon les endroits.

Pointes Platine-Iridium (Pt-Ir).

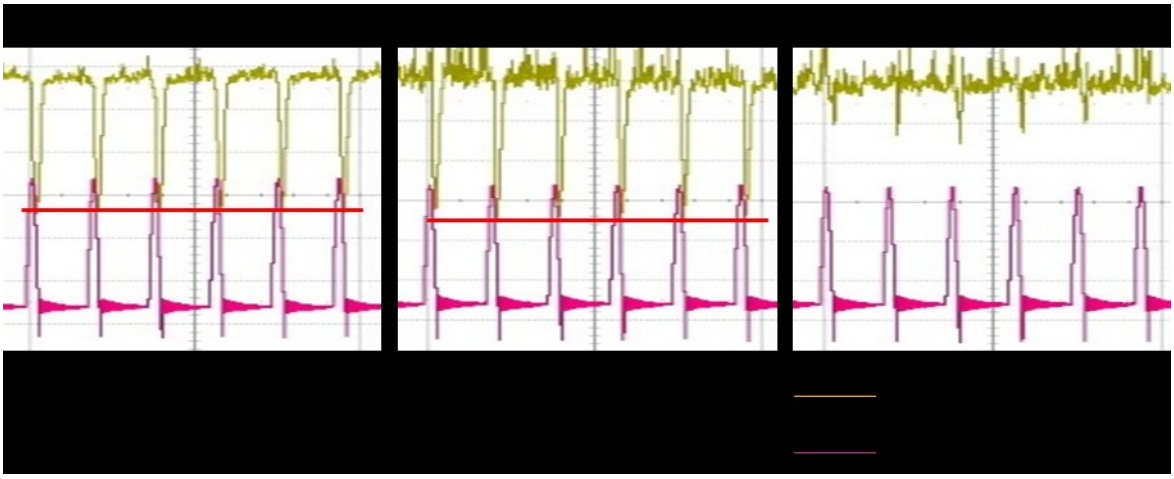


Figure 3-33 : Oscillogrammes montrant l'évolution en fonction du temps des signaux de déflexion (en rose) et de résistance (en jaune) obtenus avec une pointe Pt-Ir sur du HOPG, juste après le premier contact entre la pointe et l'échantillon, puis 30 secondes et 120 secondes plus tard. (5ms/div, f=512Hz, 300nN, Vpol=-1V, vitesse de balayage nulle).

D'après la figure 3-33, nous constatons que la résistance électrique mesurée reste stable sur les 30 premières secondes. Au bout de 120s, on constate qu'elle est devenue difficilement mesurable, avec des variations pouvant atteindre une décade entre deux contacts successifs.

Pointes Siliciure de Platine (Pt-Si).

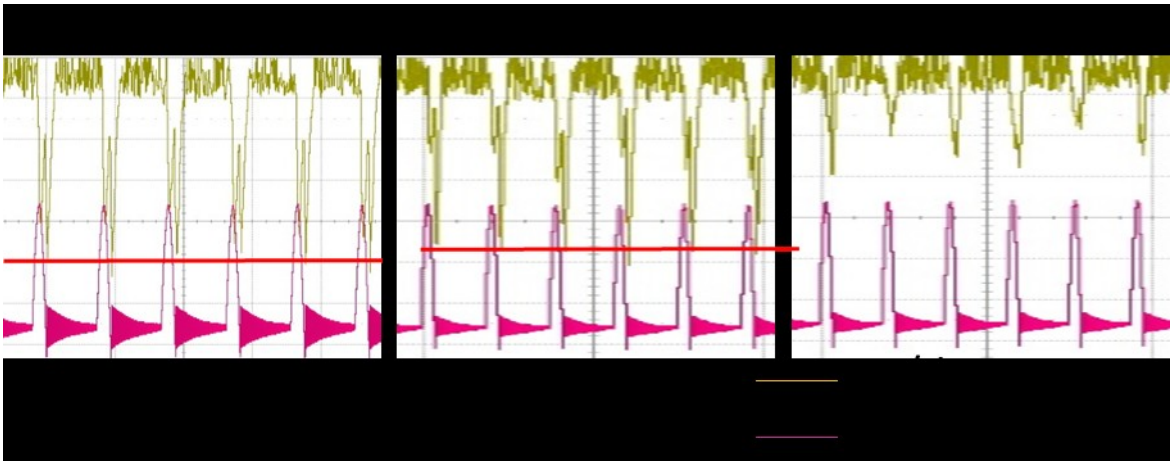


Figure 3-34 : Oscillogrammes montrant l'évolution en fonction du temps des signaux de déflexion (en rose) et de résistance (en jaune) obtenus avec une pointe Pt-Si sur du HOPG, juste après le premier contact entre la pointe et l'échantillon, puis 30 secondes et 120 secondes plus tard. (5ms/div, f=512Hz, 300nN, Vpol=-1V, vitesse de balayage nulle).

D'après la figure 3-34, nous retrouvons le même type de comportement que pour les pointes Pt-Ir. Au bout de 120s, les valeurs sont difficilement mesurables avec des variations d'environ une décade entre deux contacts successifs.

Pointes Chrome-Platine (Cr-Pt).

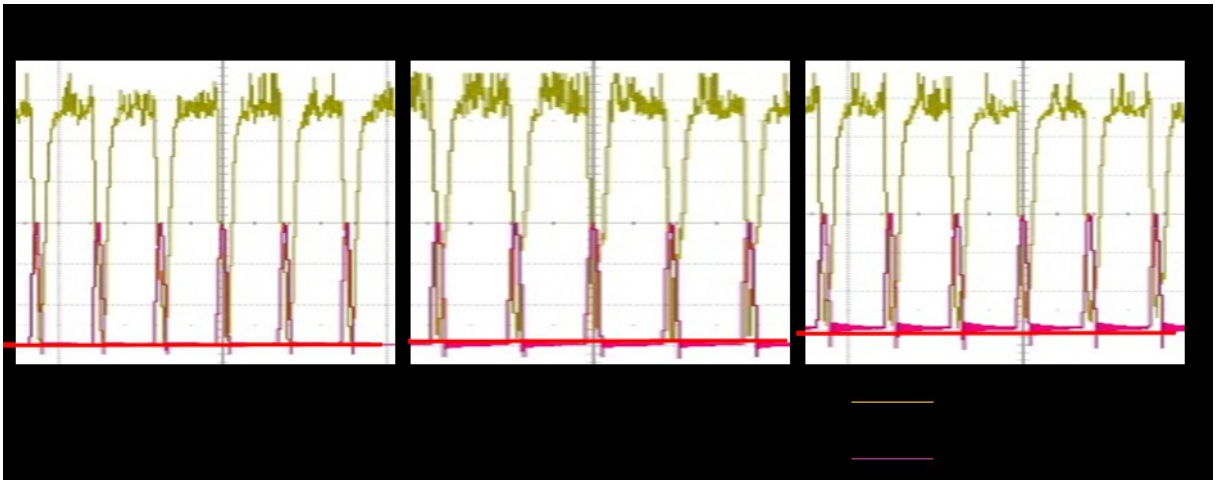


Figure 3-35 : Oscillogrammes montrant l'évolution en fonction du temps des signaux de déflexion (en rose) et de résistance (en jaune) obtenus avec une pointe Cr-Pt sur du HOPG, juste après le premier contact entre la pointe et l'échantillon, puis 30 secondes et 120 secondes plus tard. (5ms/div, f=512Hz, 300nN, Vpol=-1V, vitesse de balayage nulle).

D'après la figure 3-35, nous constatons que la résistance électrique mesurée reste constante durant les 120 secondes de l'expérience. De plus, la résistance reste stable entre deux contacts pointe-échantillon successifs tout au long de l'expérience.

Conclusion

Quel que soit le type de pointe analysée sur une surface de HOPG fraichement clivée, les résultats ci-dessus montrent un décalage important des valeurs minimum de résistance globalement mesurées entre les images électriques et les oscillogrammes. Ceci peut s'expliquer par le fait que les mesures par oscillogramme ont été obtenues à une force d'appui plus importante.

Concernant l'homogénéité et la constance des mesures, nous pouvons observer que dans le cas du HOPG, les meilleurs résultats sont obtenus avec les pointes chrome-platine et diamant. C'est la raison pour laquelle ces deux types de pointes ont été principalement employés pour les essais de référence, notamment les pointes diamant sur HOPG. Cependant nous verrons que le choix d'un type de pointe reste étroitement lié au matériau à caractériser notamment dans le cas des matériaux mous (*cf.* chapitre suivant).

3.3.9. Synthèse sur l'optimisation des paramètres de mesures

Les différents essais présentés montrent qu'il est important de bien choisir les paramètres de réglage, d'autant que les échantillons de référence utilisés représentent des cas favorables. Nous verrons dans le chapitre 4 que pour d'autres types d'échantillons, une rugosité importante ou une surface facilement déformable par exemple, apporteront des contraintes supplémentaires.

Position du Trigger

Nous avons constaté que les images les plus contrastées sont obtenues en privilégiant les valeurs les plus basses de résistance mesurées pour l'acquisition des données via l'échantillonneur. La plupart du temps la survenue de ces valeurs minimales ne coïncide pas avec le pic de force maximale mais se produit après celui-ci. Nous verrons plus en détails ce phénomène dans la partie 3.4.

Force d'appui

En explorant des gammes de forces élevées par rapport à celles visées pour la caractérisation d'échantillons fragiles, nous avons montré que l'amélioration du contraste de résistance en augmentant la force était très modeste. Nous avons mis en évidence un effet de glissement de la pointe lié à une déflexion importante du levier pouvant perturber dans certains cas le signal de résistance.

Vitesse de balayage

Pour que l'image de résistance, comme celle de topographie, soit correcte en résolution standard 256×256, la vitesse de balayage doit être ajustée de manière à ce que la pointe entre en contact avec l'échantillon au moins une fois par pixel.

Fréquence et amplitude des oscillations

La fréquence et l'amplitude d'oscillation ont une grande importance sur les vibrations parasites. Celles-ci apparaissent au-delà de 1250Hz pour une amplitude de 300nm. Cependant, elles peuvent être minimisées pas la diminution de l'amplitude et permettre ainsi de pouvoir travailler à des fréquences plus importantes. Il faut néanmoins s'assurer d'avoir une amplitude suffisamment grande pour que la pointe s'arrache de la surface. Dans ces conditions, la fréquence et l'amplitude n'ont que peu d'influence sur les valeurs mesurées.

Correcteur PID

Les correcteurs PID, qui se règlent de la même manière qu'en mode contact, s'avèrent influer moins sur la qualité de l'image de résistance que sur celle de l'image topographique. C'est donc sur la base de la netteté de cette dernière que les réglages doivent être effectués.

Revêtement

Le revêtement de la pointe joue un rôle déterminant sur les résultats électriques obtenus. Nous avons notamment mis en évidence son influence sur la stabilité au cours du temps des valeurs de résistance mesurées. Sur HOPG nous avons trouvé que les revêtements les plus performants sont Cr-Pt et diamant. Pour les revêtements de Pt-Ir et Pt-Si, la stabilité des valeurs de résistance observée en un même point au cours du temps n'est pas bonne. Cependant, on ne peut tirer de conclusion générale des résultats obtenus sur un seul matériau, nous verrons par la suite que les performances varient en fonction des échantillons.

3.4 Décalages entre les signaux de déflexion et de résistance

3.4.1. Présentation du problème

Durant une intermittence du contact de la pointe avec l'échantillon, la force d'appui augmente entre le moment du saut au contact et celui où la force maximale définie par le setpoint est atteinte, puis elle diminue jusqu'à ce que la pointe s'arrache de la surface. On pourrait penser, concernant le signal électrique, que plus la force d'appui est importante, plus la résistance mesurée sera faible (*cf.* équations (1-3) à (1-8) du chapitre 1). Or, en observant les signaux à l'oscilloscope (*cf.* figure 3-36), on constate qu'il y a un décalage entre le pic de déflexion et le pic de résistance (ovales rouges), le second survenant toujours postérieurement au premier.

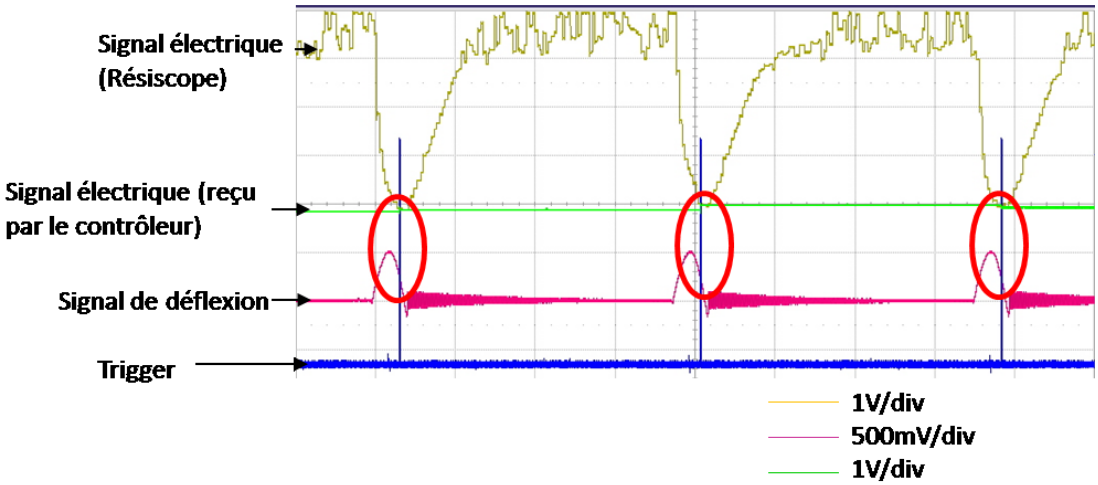


Figure 3-36: Oscillogramme montrant un exemple du décalage constaté entre les pics de déflexion et les pics de résistance. (Echantillon : HOPG, pointe diamant, f=512Hz, F=100nN, base de temps 500µs/div.)

La première idée a été de vérifier le temps de mesure du Résiscope pour estimer s'il pouvait être responsable de ce décalage. Pour cela, on observe à l'oscilloscope le temps nécessaire au Résiscope pour calculer plusieurs valeurs successives de résistance (*cf.* figure 3-37).

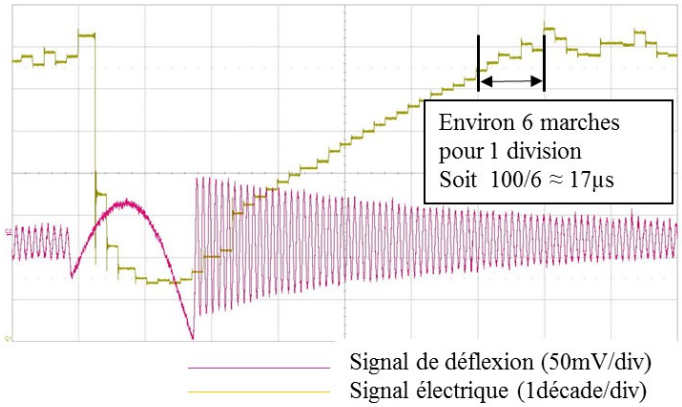


Figure 3-37: Oscillogramme montrant le signal de déflexion en rose et le signal électrique en jaune. Chacune des marches du signal électrique représente le temps nécessaire pour faire un mesure Résiscope, soit environ 17µs. (Echantillon HOPG, pointe diamant, f=1000Hz, F=50nNn Vpol=-1V, base de temps 100µs/div).

Pour une division (100µs), il y a environ 6 mesures successives, soit une durée de l'ordre de 17µs pour une mesure. Cette durée est bien inférieure à celle de la majorité des décalages que nous avons observés. Ainsi, sur les signaux de la figure 38, le décalage est environ 3 fois supérieur au temps de mesure du Résiscope.

La valeur de ce temps de mesure doit être gardée à l'esprit lorsque l'on réalise des mesures à des fréquences de plus en plus élevées. On peut en effet arriver à des situations extrêmes, comme celle représentée sur la figure 3-38, où le minimum de résistance visualisé à l'oscilloscope semble survenir après la rupture du contact mécanique ! On touche ici une limitation de mise en œuvre de la technique, avec un temps de contact extrêmement bref ne permettant que deux ou trois mesures électriques.

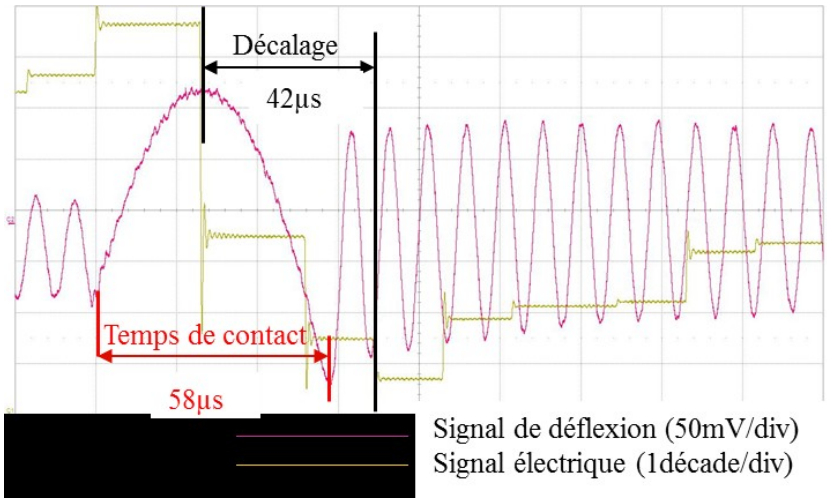


Figure 3-38 : Oscillogramme montrant le signal de déflexion en rose et le signal électrique en jaune. Temps de contact pointe-échantillon : 58µs. Décalage : 42µs soit presque 2 mesures Résiscope. (20µs/div, HOPG, pointe diamant, f=2000Hz, amplitude : 62nm, F=50nN)

Nous avons ensuite cherché si le phénomène de décalage entre maximum de déflexion et minimum de résistance pouvait être lié au module PFM lui-même. En effet, celui-ci se branche en série entre la base de l'AFM et le contrôleur et modifie la manière dont la pointe touche l'échantillon. Nous avons donc comparé les décalages obtenus en mode approche-retrait et en mode force pulsée, en choisissant des réglages équivalents dans les deux modes, selon les indications du tableau 3-5 ci-dessous.

	Approche-retrait	Force pulsée
Temps/fréquence	0,01s soit 100Hz	100Hz
Rampe/amplitude	200nm	199nm
Force maximale	50nN	50nN

Tableau 3-5:Paramètres utilisés pour le comparatif du décalage maximum de déflexion / minimum de résistance entre le mode approche-retrait et le mode force pulsée

Nous avons réalisé entre vingt et trente mesures dans chacun des deux modes ; la figure 3-39 récapitule les résultats obtenus.

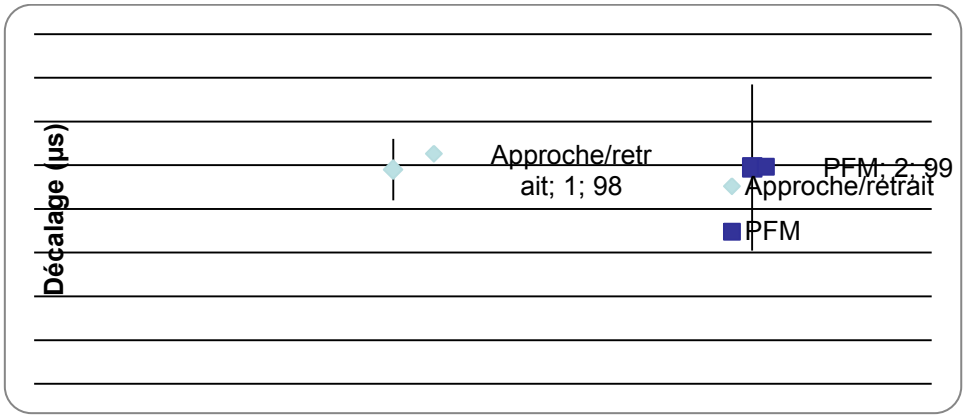


Figure 3-39 Graphique présentant le décalage de temps entre le pic de force et le pic électrique pour le mode approche-retrait et le mode force pulsée.

Avec les deux techniques, mises en œuvre dans des conditions comparables, la valeur moyenne du décalage constaté est identique, de l'ordre de 100µs, soit 5 fois le temps d'une mesure Résiscope. Ceci prouve que l'existence du décalage n'est pas introduite par le module PFM, et qu'un autre phénomène entre en jeu. L'écart des dispersions peut résulter des dynamiques différentes d'accostage (actionnement linéaire sans asservissement pour l'approche-retrait, actionnement sinusoïdal et régulation de force pour le PFM, la consigne de cette dernière n'étant pas rigoureusement constante à 100Hz).

3.4.2. Extension à l'étude de l'établissement du contact

Ne trouvant pas de cause potentielle pour expliquer ce phénomène, nous avons voulu élargir les investigations en recherchant si un décalage existe également entre les signaux de déflexion et de résistance lors de l'établissement du contact. Ceci nécessite de définir des critères précis pour déterminer à quels instants on considère que les contacts mécanique et électrique sont instaurés.

Pour le contact *mécanique*, il semble logique de choisir comme origine le minimum du pic de saut au contact, moment à partir duquel l'interaction pointe/surface devient répulsive. En ce qui concerne le début du contact *électrique*, le choix d'un critère est plus délicat. Il faut en effet déterminer à quel moment la résistance, initialement à un niveau très élevé dépassant la gamme accessible au Résiscope, amorce une décroissance sur plusieurs décades. Quatre méthodes ont été comparées :

① Passage de Log(R) en-dessous d'une valeur seuil, avec une marge de sécurité permettant de garantir la sortie de la zone de fluctuations ; en pratique, 11,1 s'est avéré un bon compromis.

② Minimum principal de la dérivée première de Log(R) en fonction du temps, correspondant à la décroissance la plus rapide de Log(R) ; selon que celle-ci survient plus ou moins tardivement, la méthode peut différer notablement l'instant attribué à l'établissement du contact électrique.

③ Passage durable de +1 à -1 du coefficient de corrélation entre Log(R) et le temps, marquant le début de décroissance prolongée du signal ; cette méthode peut conduire à anticiper l'établissement du contact électrique dans des cas où la décroissance rapide de la résistance à détecter survient juste après une fluctuation décroissante lente.

④ Minimum de la dérivée seconde de Log(R) en fonction du temps ; en général le minimum principal est bien celui souhaité, associé à l'inflexion de la dérivée première, sauf dans de rares cas de fluctuations induisant un (ou des) autres minimum(s) de niveau comparable ; la comparaison avec ① permet alors de lever le doute ; cette méthode s'avère être celle qui donne le moins de dispersion.

La figure 3-40 illustre les quatre méthodes sur l'exemple de l'établissement d'un contact pointe diamant / échantillon d'or.

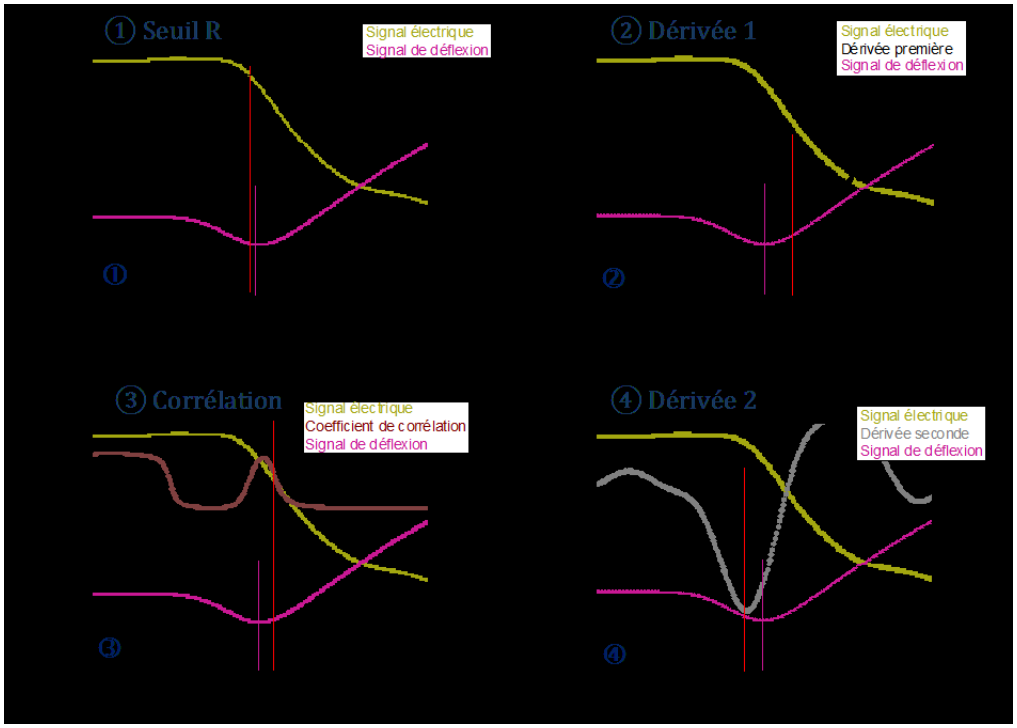


Figure 3-40: Graphiques présentant les quatre méthodes considérées pour déterminer l'instant d'établissement du contact électrique (début de décroissance de Log(R) sur plusieurs décades) et en déduire le décalage avec le début du contact mécanique (pic de saut au contact). Pointe diamant, échantillon d'or, f=100Hz, F=50nN, a= 62nm, Vpol=-1V.

Le tableau 3-6 ci-dessous donne les valeurs de décalage $\Delta t = t_{méca}-t_{élec}$, calculées par les quatre méthodes sur une série de 10 cycles PFM-Résiscope dans des conditions d'intermittence lente (f= 100 Hz) sur un échantillon d'or. Nous retiendrons au final la méthode qui donne la plus faible dispersion, c'est-à-dire celle de la dérivée seconde.

	Δt ①(µs) saut/Rseuil	**Δt ②(µs) saut/Rdériv1**	**Δt ③(µs) saut/Rcorrel**	**Δt ④(µs) saut/Rdériv2**
cycle 1	-63	72	-480	-64
cycle 2	-94	44	-344	-80
cycle 3	-48	48	-296	-64
cycle 4	-68	32	-208	-96
cycle 5	-68	44	-224	-76
cycle 6	-60	68	-588	-68
cycle 7	-12	100	-136	-72
cycle 8	-36	68	-488	-60
cycle 9	-24	64	-236	-52
cycle 10	-24	84	-220	-56
moyenne	**-50**	**62,4**	**-322**	**-69**
écart-type	**12,75**	**10,34**	**74,43**	**6,45**

Tableau 3-6: Valeurs du décalage entre l'établissement du contact mécanique et celui du contact électrique, ce dernier étant déterminé selon les 4 méthodes exposées ci-dessus. La méthode retenue est celle de la dérivée seconde (dernière colonne), qui donne les résultats les moins dispersés. Echantillon or, pointe diamant, f=100Hz, F=50nN, a=62nm, Vpol= -1V.

On remarque que, hormis pour la méthode de la dérivée première qui, par nature tend à retarder le début du contact électrique, les valeurs de décalage obtenues par les autres méthodes sont toutes négatives, ce qui signifie qu'un courant commence à être détecté avant le contact physique pointe/surface. Cela fait penser au phénomène de l'effet tunnel. Pour nous assurer que cette hypothèse est plausible, nous allons estimer la distance entre la pointe et l'échantillon 70µs avant le contact mécanique. Il faut pour cela évaluer d'abord la vitesse de la pointe juste avant l'accostage. Cette vitesse peut être obtenue, à partir des notations et des équations introduites au chapitre 2, en dérivant la loi d'actionnement *z(t)* du porte-pointe et en calculant sa valeur en $-t_{cr}/2$. On a ainsi

$$z'(t) = \quad !\pi\ i \sin\left(\pi\ \right), \tag{3-1}$$

$$2\pi\ \frac{t_{cr}}{2} = Arc\cos\left(1-\frac{\delta}{a}\right), \tag{3-2}$$

d'où

$$v = z'\left(-\frac{t_{cr}}{2}\right) = !\pi\ i\sqrt{1-\left(-\frac{\delta}{a}\right)^{\wedge}} \tag{3-3}$$

Avec a=62nm, f=100Hz, δ=10nm (F=50nN et k≈5N/m), on trouve v≈21µm/s. Par conséquent la pointe se trouve, 70µs avant le début de l'interaction répulsive, à une distance de la surface d'or de l'ordre du nanomètre, tout à fait compatible avec le phénomène d'effet tunnel.

Nous allons maintenant étudier, dans les paragraphes suivants, l'influence de la fréquence et de l'amplitude d'oscillation ainsi que de la force d'appui sur les deux décalages qui viennent d'être définis. Les mesures seront réalisées sur différents matériaux : notre échantillon de référence, HOPG, bien entendu, mais aussi l'or, très bon conducteur, et le silicium dopé, matériau plus dur à la surface duquel se forme, à l'atmosphère ambiante, une fine couche d'oxyde. Nous aurons ainsi différentes situations des points de vue mécanique et électrique.

3.4.3. Influence de la fréquence d'oscillation

Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'influence de l'augmentation de la fréquence d'oscillation sur le décalage entre le pic de force et le pic de résistance sur les trois matériaux. Les résultats sont reportés sur la figure 3-41. Chaque point correspond aux valeurs relevées sur trois séries de 10 intermittences successives réalisées à des endroits différents.

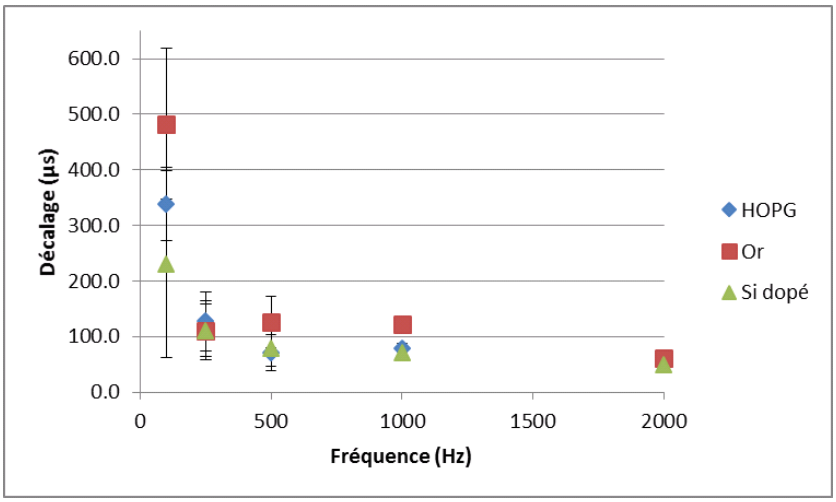


Figure 3-41 : Graphique présentant l'évolution du décalage entre le pic de force et le pic électrique en fonction de la fréquence d'oscillation de la pointe pour le HOPG (en bleu) l'or (en rouge) et du silicium dopé (en vert). (Pointe diamant, F=50nN, a=62nm, Vpol = -1V)

A 100Hz le décalage entre le pic de force et le pic de résistance atteint plusieurs centaines de µs (à comparer au temps de mesure du Résiscope, inférieur à 20µs) et la dispersion des valeurs est importante. Le décalage et la dispersion décroissent rapidement en fonction de la fréquence pour les trois matériaux. La recherche d'un ajustement par une loi puissance conduit à une tendance en $f^{-1/2}$ que nous n'avons pu justifier par des considérations théoriques. Pour la fréquence maximale de 2kHz, le décalage tend pour les 3 matériaux vers une valeur de l'ordre de 50µs, soit environ 3 fois le temps de mesure Résiscope.

Intéressons-nous maintenant au décalage à l'établissement entre contact mécanique et contact électrique (ce dernier étant déterminé en considérant la dérivée seconde du signal, *cf.* paragraphe précédent). Les résultats obtenus sont récapitulés sur la figure 3-42. Chaque point, là encore, correspond aux valeurs relevées sur trois séries de 10 intermittences successives réalisées à des endroits différents.

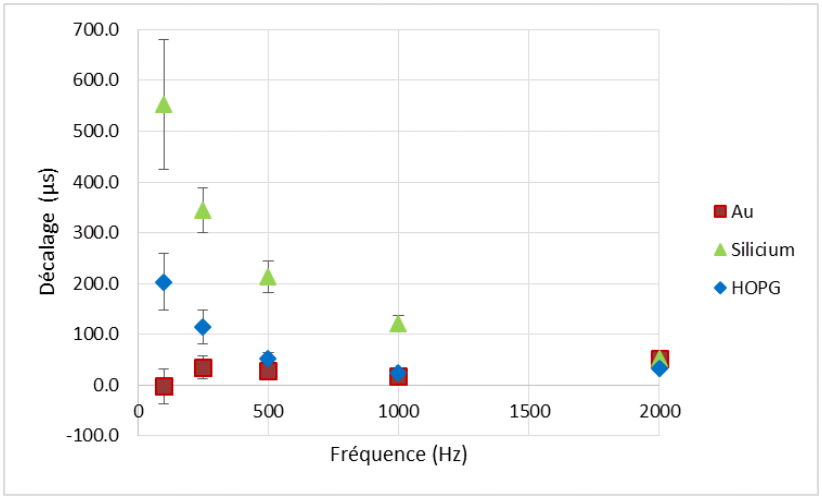


Figure 3-42 Graphique présentant l'évolution du décalage entre l'établissement du contact mécanique et celui du contact électrique en fonction de la fréquence, pour le HOPG (en bleu), l'or (en rouge) et le silicium dopé (en vert). Pointe diamant, F=50nN, a= 62nm, Vpol= -1V.

Pour le HOPG et le silicium dopé, on observe une allure décroissante des courbes comparable à celle obtenue pour le décalage des extrema. En revanche le cas de l'or se démarque par l'absence de tendance franche et par la présence, pour les deux fréquences les plus basses (100Hz et 250Hz), de valeurs de décalage négatives (qui sont majoritaires pour les cycles à 100Hz), c'est-à-dire qu'une diminution de résistance commence à être observée un peu avant le contact mécanique. Cette constatation a été discutée au paragraphe précédent pour les exemples de courbes de la figure 3-40 et nous avons montré que le passage de courant par effet tunnel était possible. Nous pouvons compléter cette discussion en calculant l'ordre de grandeur de la distance parcourue par la pointe juste avant le contact, durant une mesure Résiscope, soit 17µs, pour chacune des fréquences de la figure 3-42. Les résultats sont reportés dans le tableau 3-7.

Fréquence (Hz)	Vitesse verticale de la pointe (µm/s)	Distance parcourue durant une mesure Résiscope (nm)
100	21	0,36
250	52,5	0,9
500	105	1,8
1000	210	3,6
2000	420	7,2

Tableau 3-7: Estimation de la distance parcourue par la pointe entre deux mesures Résiscope, juste avant le contact mécanique avec la surface (F=50nN, a=62nm).

Le courant tunnel a pour caractéristique de décroître de manière exponentielle lorsque la distance augmente. On voit donc, d'après le tableau, que plus la fréquence d'oscillation est élevée, plus le niveau de courant détecté lors de la mesure précédant immédiatement le contact va être faible et sortir de la gamme de mesure du Résiscope. Il n'est donc pas étonnant de ne plus trouver aucun décalage négatif pour les fréquences de 500Hz et plus. A 100Hz et 250Hz, l'approche de la pointe est suffisamment lente pour permettre la détection de courant tunnel quand il y en a (ie sur les zones les moins contaminées de l'or).

A noter enfin que pour la fréquence la plus élevée (2kHz) le décalage pour les trois matériaux tend dans ce cas vers une valeur proche du temps de mesure Résiscope.

Il reste cependant encore une interrogation concernant ces résultats. En effet, l'or étant bon conducteur, il ne paraît pas étonnant de détecter du courant tunnel dans certaines conditions favorables. De même, comme le silicium est recouvert d'oxyde natif isolant, l'absence de courant tunnel n'est pas surprenante. Cependant, alors que le HOPG est également un bon conducteur, aucune décalage négatif attribuable à du courant tunnel n'a été observé sur ce matériau. En réalisant d'autres essais pour trouver une explication, nous nous sommes aperçus que la préparation initiale de la surface par clivage pouvait donner des résultats très différents en terme de résistance mesurée. Ceci est illustré sur la figure 3-43, où l'on montre un décalage de 2 décades sur les valeurs minimales de résistance entre deux clivages, pour des conditions d'acquisition des signaux rigoureusement identiques.

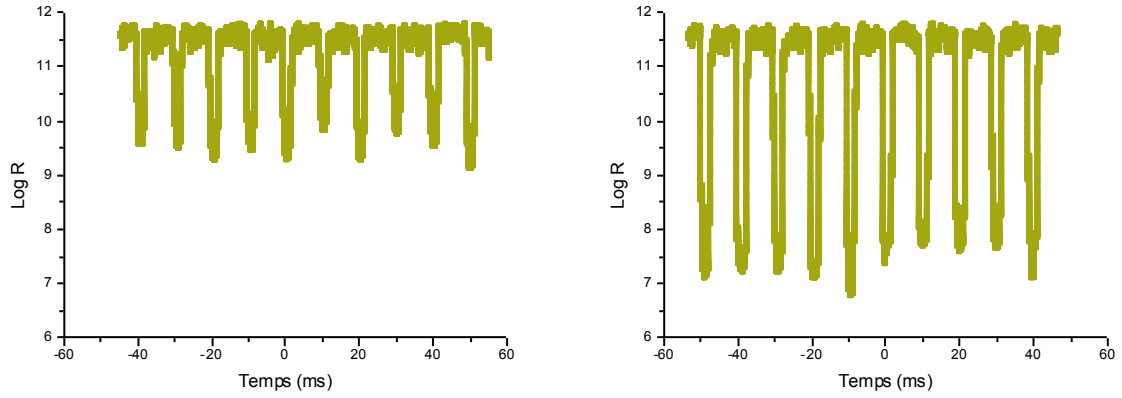


Figure 3-43 : Influence de la préparation de la surface sur le signal de résistance mesuré sur du HOPG. Les conditions expérimentales d'acquisition sont identiques, seul le clivage initial est différent, ce qui suffit à modifier la résistance minimale mesurée d'environ 2 décades.

Nous avons réalisé de nouvelles mesures de décalage à l'établissement du contact sur HOPG en comparant les deux types de clivage. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3-44. On voit qu'en situation de « bon » clivage, on trouve comme pour l'or, aux basses fréquences, la possibilité de décalage négatif, donc probablement de courant tunnel. Dans le cas d'un « mauvais » clivage, on peut penser que la surface de HOPG se contamine beaucoup plus rapidement, ce qui empêche avant contact un courant tunnel détectable par le Résiscope, et après contact l'obtention de basses valeurs de résistance.

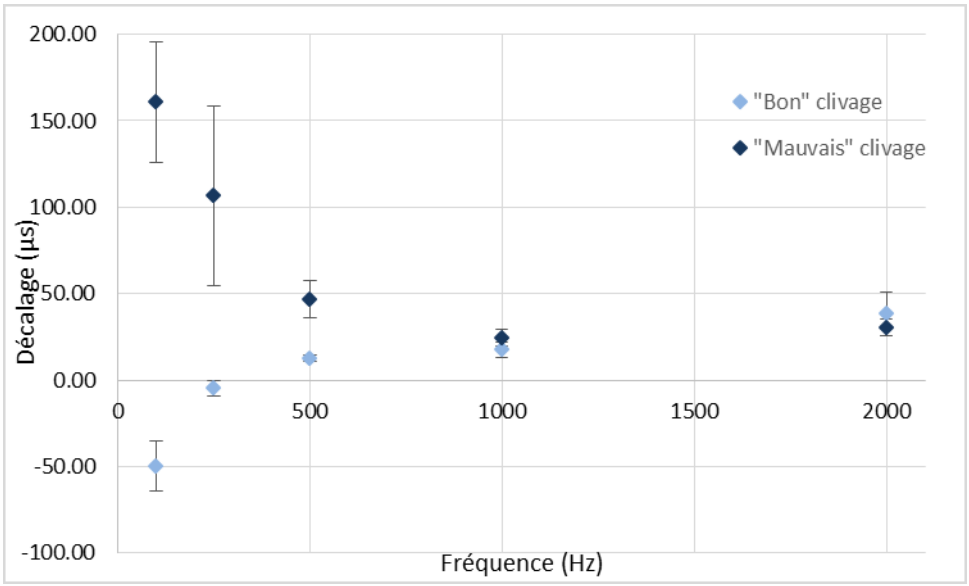


Figure 3-44: Graphique présentant l'évolution en fonction de la fréquence du décalage entre l'établissement du contact mécanique et celui du contact électrique, pour le HOPG avec un ''mauvais'' clivage (en bleu foncé) et un ''bon'' clivage (en bleu clair). Pointe diamant, F=50nN, a=62nm, Vpol= -1V.

3.4.4. Influence de l'amplitude d'oscillation

Nous nous intéressons maintenant à l'influence de l'amplitude d'oscillation sur le décalage entre le pic de force et le pic de résistance sur les trois matériaux. Les résultats sont présentés sur la figure 3-45.

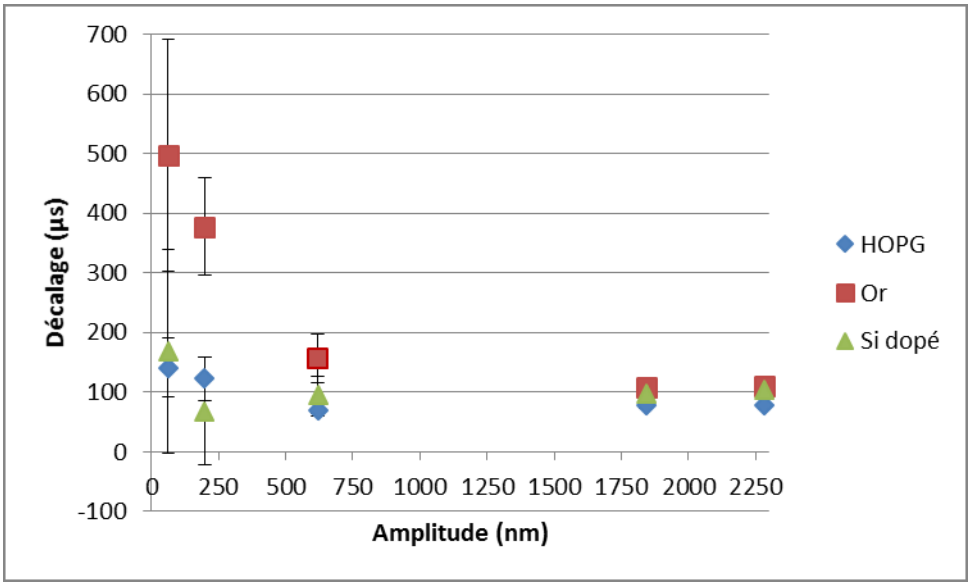


Figure 3-45 : Graphique présentant l'évolution du décalage entre le pic de force et le pic de résistance en fonction de l'amplitude d'oscillation de la pointe pour le HOPG (en bleu), l'or (en rouge) et le silicium dopé (en vert). Pointe diamant, F=50nN, f=100Hz, Vpol= -1V.

Si pour l'or l'évolution en fonction de l'amplitude est similaire à celle en fonction de la fréquence (avec un ajustement par une loi en $a^{-1/2}$), ce n'est pas le cas des résultats trouvés sur le HOPG et le silicium dopé, pour lesquels le décalage varie peu en fonction de l'amplitude. Néanmoins, comme sur la figure 3-41, le décalage tend à amplitude élevée vers une valeur commune pour les trois matériaux, de l'ordre de 100µs, là encore supérieure au temps de mesure du Résiscope.

Considérons maintenant le décalage à l'établissement du contact entre les signaux mécanique et électrique (ce dernier étant toujours déterminé par le critère de la dérivée seconde). Les résultats obtenus sont récapitulés sur la figure 3-46.

Curieusement cette fois la tendance est globalement croissante pour les trois matériaux, donc radicalement opposée à celle observée pour l'effet de la fréquence. Ceci tend à écarter un lien direct avec la vitesse d'accostage de la pointe, puisque celle-ci augmente à la fois quand la fréquence augmente et quand l'amplitude augmente. Le décalage sur les différents matériaux tend vers une valeur de 170µs à 190µs lorsque l'amplitude augmente, ce qui est notablement plus important que pour les essais en fréquence, où la convergence se faisait sur une valeur proche du temps de mesure Résiscope.

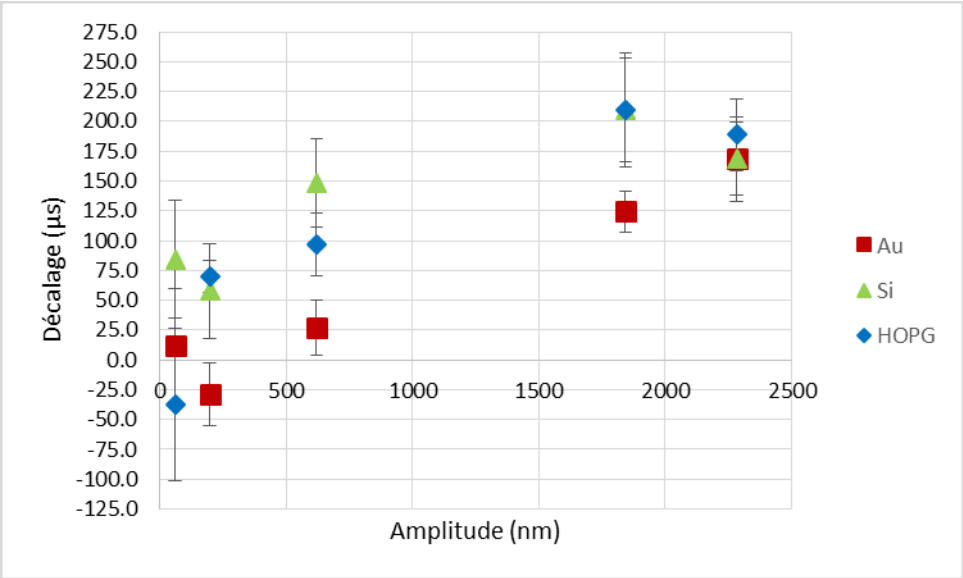


Figure 3-46: Graphique présentant l'évolution du décalage entre l'établissement du contact mécanique et celui du contact électrique en fonction de l'amplitude, pour le HOPG (en bleu), l'or (en rouge) et le silicium dopé (en vert). Pointe diamant, F=50nN, f=100Hz, Vpol= -1V.

3.4.5. Influence de la force d'appui

Nous nous intéressons maintenant à l'influence de la force d'appui sur le décalage entre le pic de force et le pic de résistance sur les trois matériaux (*cf.* figure 3-47).

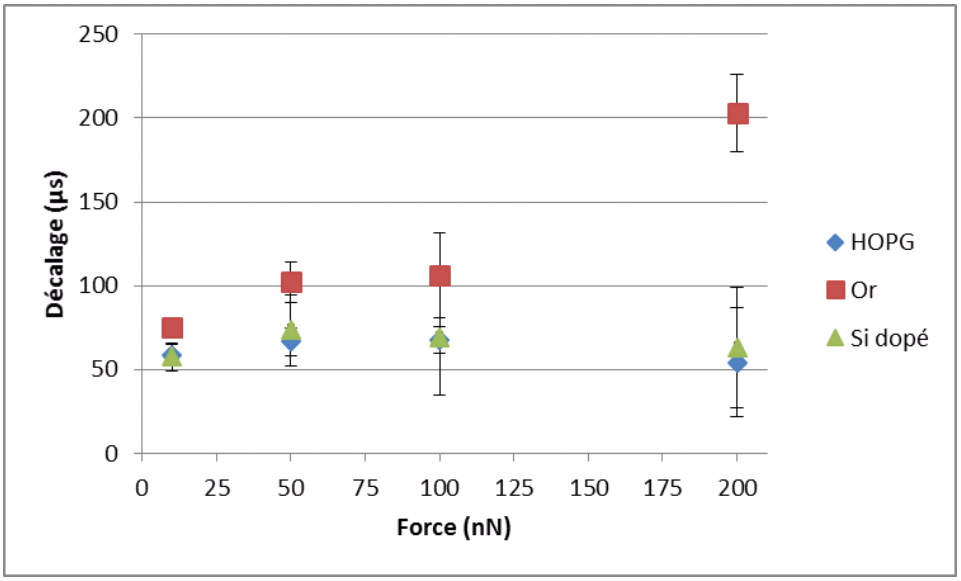


Figure3-47: Graphique présentant l'évolution du décalage entre le pic de force et le pic de résistance en fonction de la force d'appui de la pointe sur le HOPG (en bleu) l'or (en rouge) et le silicium dopé (en vert). Pointe diamant, f=1000Hz, a=62nm, Vpol= -1V)

On constate que la force d'appui n'a une influence significative que dans le cas de l'or, pour lequel le décalage augmente lorsque la force augmente, tandis qu'il reste sensiblement constant pour Si et HOPG. Nous avons fait le rapprochement avec les observations des pics d'adhésion, qui sont très fortement marqués dans le cas de l'or comparativement aux deux autres matériaux (*cf.* figure 3-48).

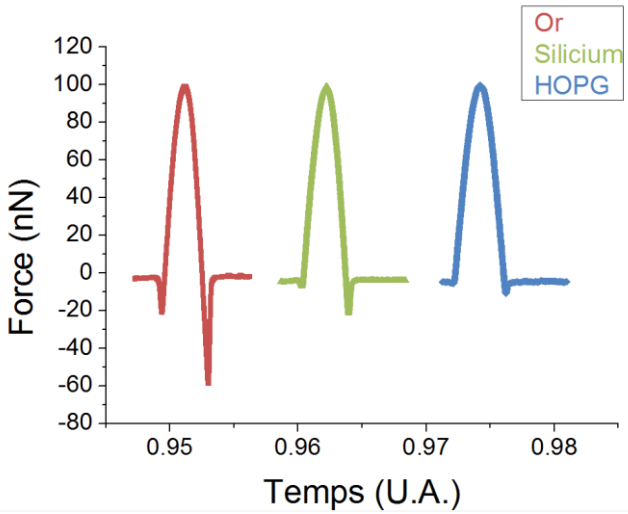


Figure 3-48 : Allure typique du signal de force sur les trois matériaux pour une consigne de 100nN. Le pic d'adhésion est nettement plus marqué dans le cas de l'or.

On peut supposer que, du fait de l'adhésion, la force de contact effective se trouve plus longtemps à une valeur élevée permettant à la résistance de se maintenir à faible niveau voire de continuer à diminuer.

Si l'on étudie maintenant le décalage à l'établissement du contact, nous ne retrouvons pas le même comportement (*cf.* figure 3-49)

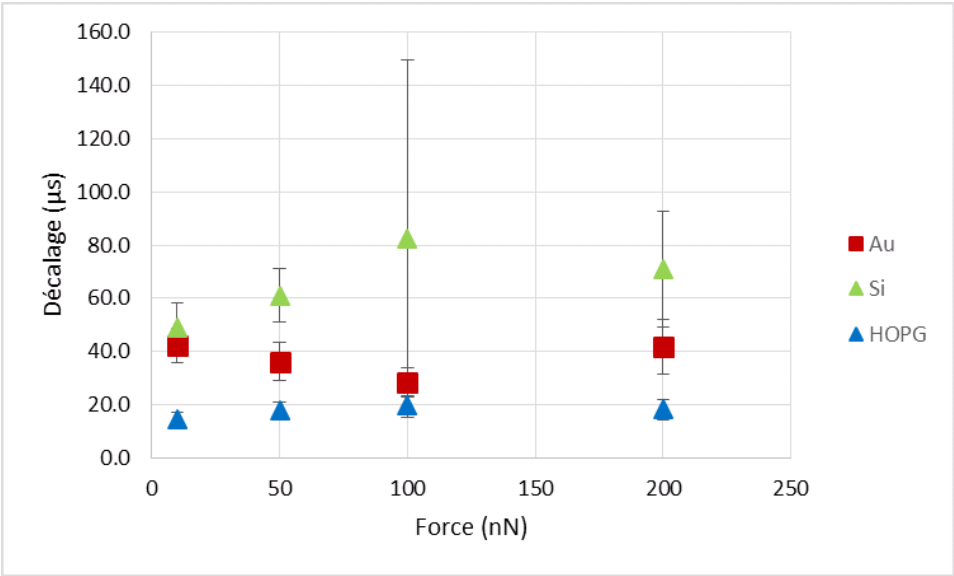


Figure 3-49: Graphique présentant l'évolution du décalage entre l'établissement du contact mécanique et celui du contact électrique en fonction de la force pour le HOPG (en bleu), l'or (en rouge) et le silicium dopé (en vert). Pointe diamant, a=62nm, f=1000Hz, Vpol= -1V.

Seul HOPG conserve une valeur de décalage sensiblement invariante (de l'ordre du temps de mesure Résiscope), tandis que les valeurs de décalage pour Au et Si varient sans logique apparente et de manière opposée.

Pour conclure, nous avons mis en évidence deux types de décalage entre signal mécanique et signal électrique, dont nous ne sommes pas toujours parvenus à comprendre l'origine. Le premier concerne les extrema des signaux de force et de résistance. La valeur de résistance minimale est toujours observée postérieurement à l'application de la force maximale. Ce décalage se réduit lorsque la fréquence ou l'amplitude d'actionnement augmente, mais reste supérieur (3 à 6 fois) au temps de mesure du Résiscope. Le second décalage a été constaté entre l'établissement du contact mécanique et celui du contact électrique, et prend des formes plus diverses. Ainsi, pour des échantillons bien conducteurs dont la surface est convenablement préparée, et dans des conditions d'actionnement suffisamment lentes, la diminution de résistance s'amorce avant le début du contact mécanique, ce que nous avons attribué à de l'effet tunnel. Dans les autres cas, le contact électrique s'établit postérieurement au contact mécanique, et nous n'avons pas vu de logique particulière dans l'influence des principaux paramètres.

3.5 Un enchevêtrement de nanotubes de carbone comme premier démonstrateur du Résiscope en mode force pulsée

Dès que l'association du Résiscope avec le mode force pulsée a été opérationnelle, nous avons voulu vérifier que cette technique correspondait aux attentes et apportait un réel « plus » sur des échantillons sensibles. Nous avons choisi comme démonstrateur un enchevêtrement de nanotubes de carbone multiparois déposés sur or, issu d'une précédente étude du laboratoire, sur lequel les caractérisations en mode contact avaient été très difficiles.

Comparons d'abord les images topographiques d'une même zone, l'une obtenue en mode contact et l'autre en mode force pulsée (*cf.* figure 3-50).

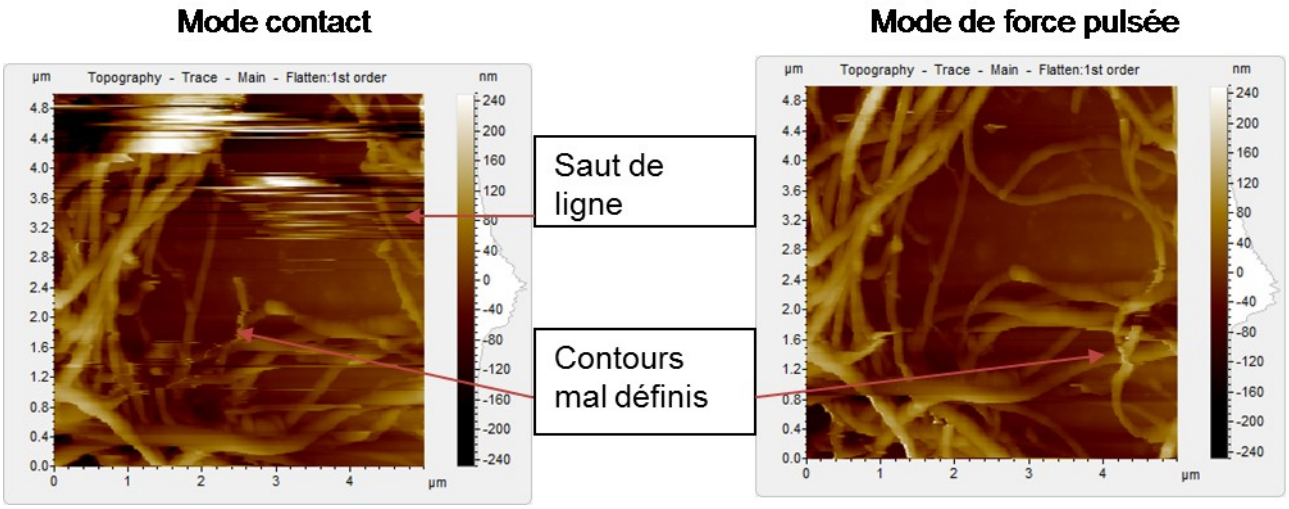


Figure 3-50: Images topographiques d'une même zone d'un enchevêtrement de nanotubes de carbone, obtenues à gauche en mode contact et à droite en mode force pulsée. (Pointe: PtIr, F=50nN, f=512Hz, v=0,2l/s, Vpol=-1V par la pointe)

Sur l'image en mode contact, nous voyons beaucoup de sauts de lignes, notamment dans la partie supérieure de l'image, ainsi que des contours mal définis sur la plupart des nanotubes. Malgré la faible force d'appui exercée, ces défauts sont la conséquence du déplacement des nanotubes sous l'action de la pointe. Sur l'image en mode force pulsée, à droite, il n'y a quasiment plus de contours mal définis ni de sauts de ligne. Cela montre que l'interaction de la pointe avec les nanotubes est beaucoup plus faible et que seuls quelques-uns peuvent être encore déplacés de manière ponctuelle.

Les images de résistance correspondantes sont représentées sur la figure 3-51.

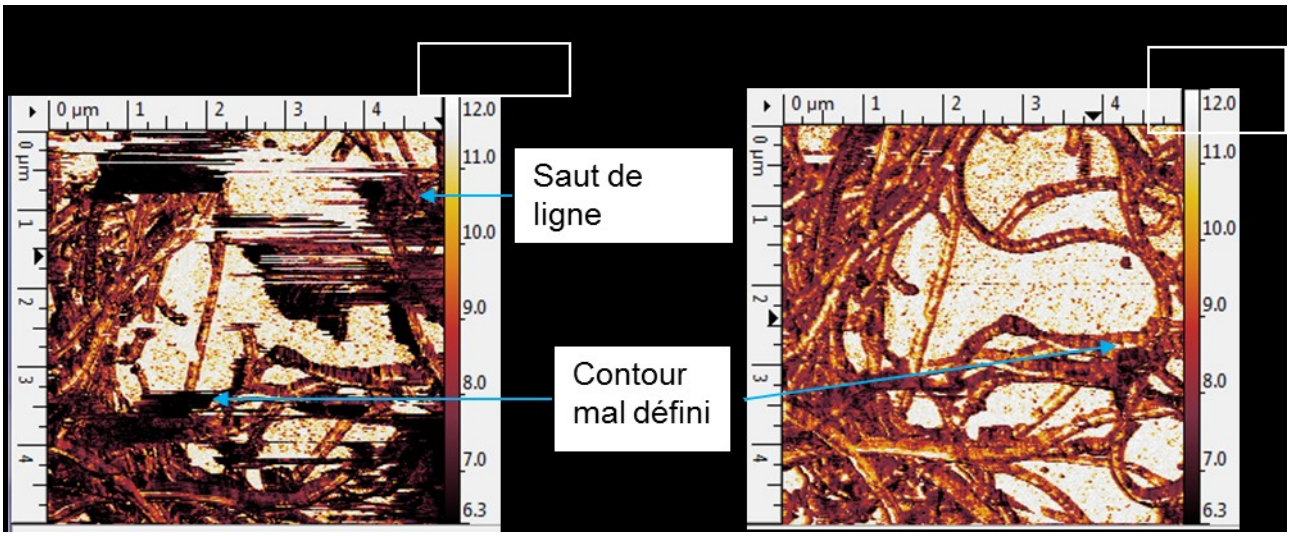


Figure 3-51 : Images de résistance d'une même zone d'un enchevêtrement de nanotubes de carbone, obtenues à gauche en mode contact et à droite en mode force pulsée. (Pointe: PtIr, F=50nN, f=512Hz, v=0,2l/s, Vpol=-1V par la pointe)

Sur ces images électriques, nous retrouvons les effets bénéfiques observés sur les images topographiques. La figure 3-52 montre les histogrammes de distribution des valeurs de résistance des deux images. Nous pouvons observer qu'en mode pulsée la distribution des de résistance se positionne environ une décade au-dessus de celle relative au mode contact. Cette constatation s'avèrera générale : le bénéfice apporté par le mode intermittent en termes de

préservation des surfaces et/ou de meilleure résolution spatiale s'accompagnera le plus souvent d'un décalage vers le haut, parfois significatif mais jamais rédhibitoire, du spectre des résistances mesurées.

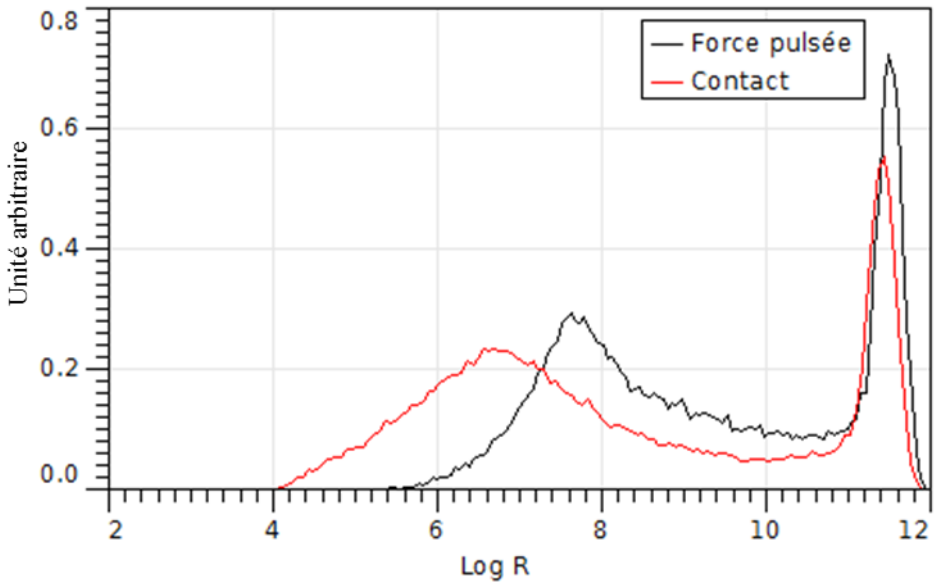


Figure 3-52 : Histogrammes des valeurs de résistance issues des images Résiscope de la figure 3-51.

Conclusion

Nous avons pu mettre en place une technique d'imagerie de résistance par AFM en mode intermittent en associant le Résiscope avec un module de force pulsée ainsi qu'un échantillonneur. Un oscilloscope, indispensable pour analyser en détails les signaux lors de chaque intermittence, a également été intégré au montage. L'architecture du Résiscope a dû faire l'objet de différentes évolutions afin de s'adapter à ce mode de balayage.

La caractérisation de notre dispositif s'est déroulée en plusieurs parties. Après avoir choisi un matériau de référence, le HOPG, pour ses caractéristiques physiques et la facilité de régénérer sa surface par clivage, nous avons dans un premier temps comparé les résultats de mesures de résistance obtenus en mode force pulsée avec ceux issus de cycles approche-retrait. Les résultats se sont avérés très proches dans la plage restreinte de fréquences où des conditions expérimentales comparables peuvent être mises en œuvre. Puis nous sommes allés plus avant dans les essais de force pulsée pour observer l'influence des différents paramètres sur les mesures. Cela nous a permis de mieux comprendre le fonctionnement de notre système et en cerner les particularités. Nous avons notamment consacré un important volet de l'étude à la chronologie relative des phénomènes mécaniques et électriques durant l'intermittence. Hormis des conditions particulières de fonctionnement, on constate un décalage temporel systématique du signal de résistance par rapport au signal de déflexion, qui n'est pas imputable au seul temps de mesure du Résiscope. Une conséquence de ce phénomène, non élucidé durant la thèse, est que la séquence de mesures de résistance est réalisée

postérieurement au pic de force. Enfin, nous avons illustré sur un échantillon de nanotubes de carbone faiblement ancrés sur un substrat d'or l'apport du mode intermittent par rapport au mode contact

Références de ce chapitre

[1] « Model 4121B Boxcar Integrator Module ». [En ligne]. Disponible sur http://www.signalrecovery.com/our-products/boxcar-signal-averagers/4121B.aspx
[2] T. Smith, "The hydrophylic nature of a clean gold surface", J. Colloid Interf. Sci. 75, pp.51-55, 1980.
[3] T. Ishida, S. Tsuneda, N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe, and W. Knoll, "Surface-Conditioning Effect of Gold Substrates on Octadecanethiol Self-Assembled Monolayer Growth", *Langmuir* **13**, pp.4638-4643, 1997.
[4] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, et C. F. Quate, « Atomic Resolution with Atomic Force Microscope », Europhys. Lett. EPL, vol. 3, no 12, p. 1281‑1286, juin 1987.
[5] U. K. Sur, « Graphene », in Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
[6] A. Stabel, K. Eichhorst-Gerner, J. P. Rabe, et A. R. Gonzalez-Elipe, « Surface defects and homogeneous distribution of silver particles on HOPG », Langmuir, vol. 14, no 25, p. 7324–7326, 1998.
[7] I. Lopez-Salido, D. C. Lim, et Y. D. Kim, « Ag nanoparticles on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) surfaces studied using STM and XPS », Surf. Sci., vol. 588, no 1‑3, p. 6‑18, août 2005.
[8] P.E. Mazeran, "Microscopie à force atomique et imagerie mécanique", thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, 20/02/1998.

Chapitre 4 : Application à la caractérisation d'échantillons organiques

4.1. **Les monocouches auto-assemblées (SAMs) d'alcanethiols** 111

4.1.1. Description des couches 111

4.1.2. Optimisation des conditions expérimentales 112

4.1.2.1. Influence de la rigidité des leviers 114

4.1.2.2. Influence de la fréquence d'oscillation 115

4.1.2.3. Nouvelles séries de mesures avec conditions optimisées 117

4.1.3. Avantage apporté par les mesures électriques en mode intermittent 120

4.1.4. Conclusion 121

4.2. **Réseau interpénétré de matériaux organiques P3HT-PCBM** 122

4.2.1. Description des couches 122

4.2.2. Détermination des conditions de balayage appropriées à ce matériau 123

4.2.3. Résultats électriques 125

4.2.3.1. Influence de la polarisation sur le P3HT:PCBM 125

4.2.3.1. a. Echantillon non recuit 125

4.2.3.1. b. Echantillon recuit 128

4.2.3.2. Origine du contraste des images Résiscope sur P3HT : PCBM 130

4.2.3.2. a. Images sur P3HT seul 130

4.2.3.2. b. Images sur PCBM seul 131

4.2.3.2. c. Retour au mélange P3HT:PCBM (non recuit) 132

4.2.3.3. Photoconductivité 134

4.2.3.3. a. Adaptation du système d'éclairement au dispositif de mesures électriques 134

4.2.3.3. b. Influence de l'éclairement sous différentes polarisations 135

4.2.4. Conclusion 137

Références de ce chapitre 138

Nous abordons dans ce chapitre l'application de l'imagerie Résiscope en force pulsée à la caractérisation d'échantillons de « matière molle », c'est-à-dire l'une des principales cibles visées par notre technique. Dans un premier temps nous nous intéressons à des échantillons à caractère plutôt académique, constitués de monocouches auto-assemblées d'alcanethiols déposées sur or. Nous montrons, sur ces objets modèles, la possibilité d'obtenir des informations non seulement qualitatives mais quantitatives. Puis nous passons à l'étude de matériaux destinés à des applications plus concrètes, à savoir des mélanges de constituants organiques donneurs et accepteurs formant des hétérojonctions 3D, mis en œuvre dans des cellules photovoltaïques (couches P3HT:PCBM sur ITO). Nous mettons en évidence la possibilité de discriminer électriquement les deux constituants et établissons un lien entre les cartographies de résistance à différentes polarisations et les caractéristiques courant-tension locales. Enfin nous étudions le comportement des couches selon qu'un éclairement est ou non appliqué.

4.1. Les monocouches auto-assemblées (SAMs) d'alcanethiols

Il est important de valider les mesures réalisées avec notre système PFM-Résiscope en utilisant des échantillons dont la structure est connue, de manière à vérifier que ces mesures sont cohérentes avec les phénomènes physiques attendus. Les monocouches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers : SAMs) d'alcanethiols, utilisées comme systèmes modèles pour différentes techniques de caractérisation, et notamment étudiées par STM et CP-AFM pour caractériser leurs propriétés électroniques [1], sont des objets de référence bien adaptés pour ce type de vérification.

4.1.1. Description des couches

Une monocouche auto-assemblée est une structure moléculaire ordonnée qui se forme spontanément par interaction entre un groupement fonctionnel porté par des molécules initialement libres et un substrat. Dans notre cas, les molécules utilisées, de formule semi-développée $CH_3–(CH_2)_n–SH$, comprennent une chaine alkyle terminée par un groupement thiol ; les SAMs sont formées par immersion d'un substrat revêtu d'or dans une solution d'éthanol contenant les molécules. La structure obtenue est représentée schématiquement sur la figure 4-1.

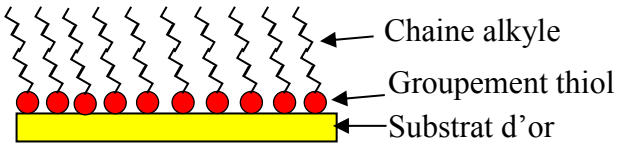


Figure 4-1: Schéma d'un échantillon de SAM alcanethiol sur or.

Il a été établi que le transport électronique dans la jonction métal/couche moléculaire/métal formée par la mise en contact d'une pointe AFM métallisée avec ce type d'échantillon se fait par effet tunnel [2,3]. La largeur de la barrière tunnel correspondant à la distance séparant l'extrémité de la pointe et la surface d'or située sous la couche dépend directement de la longueur des chaines alkyles. On s'attend alors à ce que le courant mesuré diminue exponentiellement en fonction de cette longueur de chaine. En termes de résistance, ceci se traduit par une loi de la forme [4]

$$R = \rho_0 \exp(\beta \cdot l) \qquad (4\text{-}1)$$

où l désigne la longueur de chaînes moléculaires, et β et Ro sont des paramètres respectivement dénommés facteur d'atténuation et résistance effective de contact. Nous allons donc effectuer des mesures sur des couches proposant des longueurs de chaines de 6, 8, 10, 12 et 14 atomes de carbone. Le calcul du paramètre β permettra de comparer nos résultats avec ceux présentés dans la littérature pour le mode contact classique, à savoir typiquement une augmentation d'une décade de la résistance pour deux atomes de carbone (≈0,2nm) supplémentaires. Les résultats qui suivent vont montrer que, avec les mesures électriques Résiscope en mode intermittent, nous retrouvons le même type de comportement.

4.1.2. Optimisation des conditions expérimentales

Nous avons déjà étudié l'influence des différents paramètres de réglage du système de mesures électriques sur le HOPG (*cf*. partie 3.4). Dans le cas des SAMs, leur nature étant différente (matière molle), il sera nécessaire d'en revoir certains avec, comme contrainte supplémentaire, des problèmes de contamination de pointes.
Avant d'obtenir les résultats escomptés, la recherche des paramètres expérimentaux adéquats a nécessité beaucoup d'investigations, pour à la fois limiter la contamination de la pointe, assurer une bonne reproductibilité des mesures et enfin éviter une altération de la surface.
Il en est ressorti dans un premier temps que les revêtements de pointe présentant les meilleurs résultats électriques sont de type Cr/Pt et que toutes les expériences doivent être réalisées sous azote, à la pression atmosphérique. L'enceinte n'étant pas hermétique, un débit d'environ 0,2 l/minute est utilisé.

Les premiers résultats satisfaisants obtenus dans ces conditions sont présentés sur la figure 4-2 Il s'agit d'images électriques obtenues pour trois couches de SAMs composées respectivement de chaines de 8, 10 et 12 atomes de carbone. La force d'appui appliquée est de 100nN, l'amplitude d'excitation est de 620nm et la raideur nominale de la pointe de 2N/m.

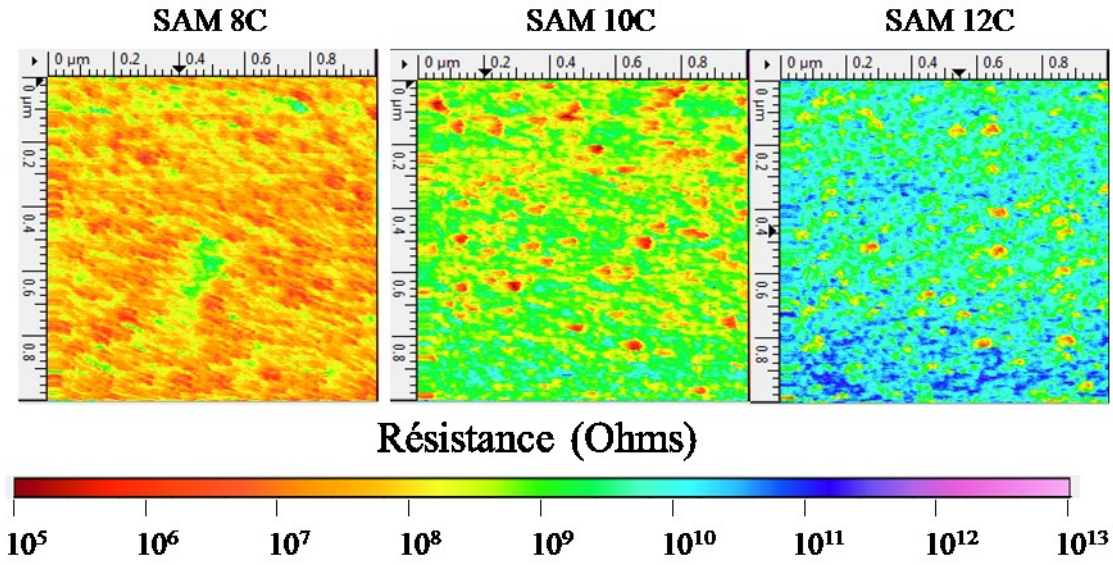


Figure 4-2 : Images de résistance de trois échantillons de SAMs avec des longueurs de chaine de 8, 10 et 12 atomes de carbone (CrPt, F=100nN, Vpol=-1V, F=512Hz, amplitude : 620nm)

Nous observons suivant l'échelle de couleur une augmentation du niveau de résistance moyen en fonction de l'allongement des chaines. Le tracé des histogrammes de distribution des valeurs de résistance associés à chacune de ces images, reportés sur la figure 4-3, permet de préciser cette tendance.

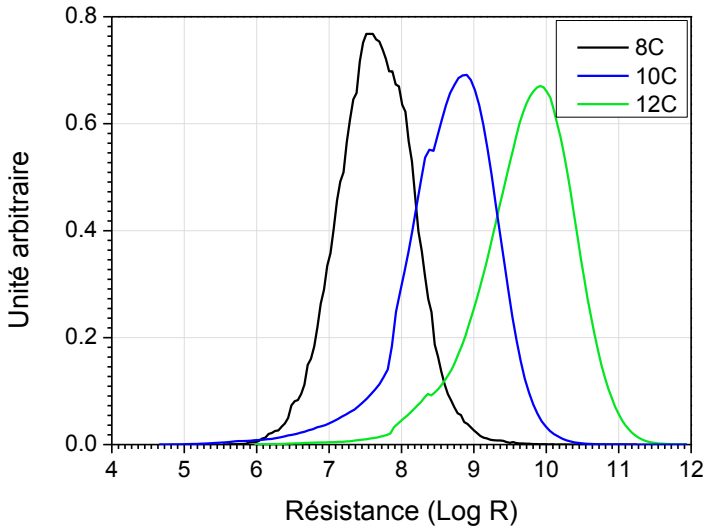


Figure 4-3: Histogrammes de résistance pour les SAMs de longueur de chaine 8C, 10C et 12C.

Conformément à des résultats de la littérature relatifs à des mesures en mode contact [4,5], nous obtenons une augmentation de la résistance électrique moyenne d'une décade pour chaque longueur supplémentaire de deux atomes des chaines carbonées.

Bien que ces résultats soient encourageants, nous allons maintenant chercher à optimiser les paramètres de réglage en déterminant les conditions expérimentales permettant d'obtenir des

résultats électriques exploitables. Les paramètres de force d'appui, de rigidité des leviers et de fréquence d'excitation vont donc être ré-examinés.

4.1.2.1. Influence de la rigidité des leviers

La figure 4-4 montre les images de résistance électrique obtenues sur une couche de SAM de longueur de chaine 8 atomes de carbone. Nous avons dans un premier temps continué à utiliser une pointe revêtue (Cr/Pt) avec une raideur nominale de levier de 2N/m. Des essais à différentes forces d'appui montrent que des zones conductrices apparaissent à partir de 40nN. Puis nous avons refait une série d'essais, avec le même type de revêtement de pointe, mais avec une raideur nominale de levier de 0,2N/m. Nous avons alors obtenu des zones de conduction à partir d'une force d'appui de seulement 1nN.

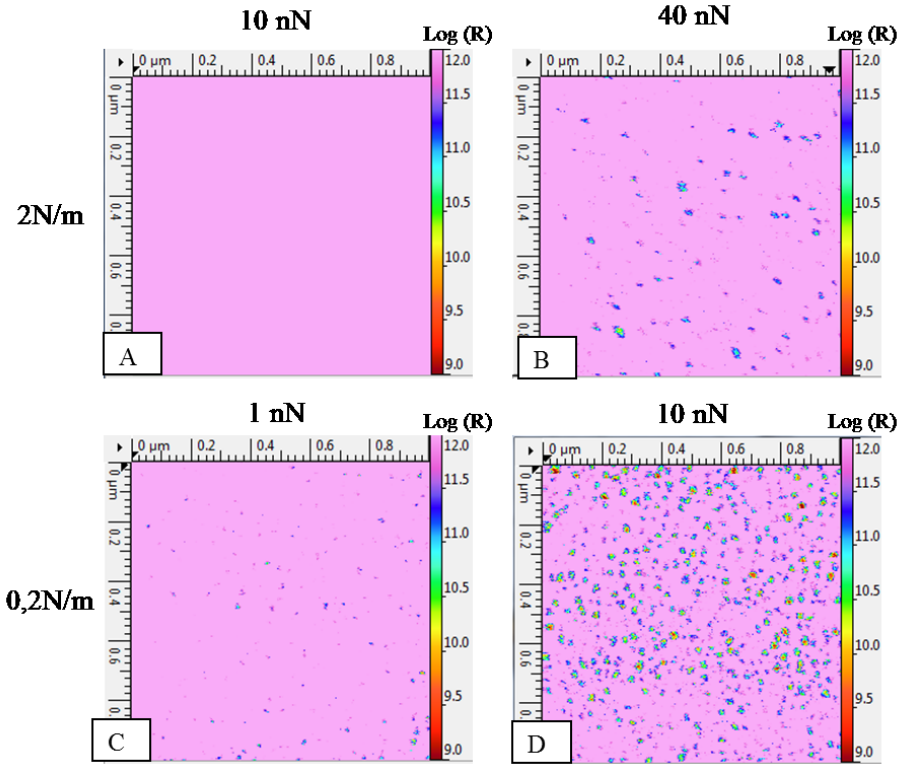


Figure 4-4: Images de résistance électrique d'une SAM composée de chaines de 8 atomes de carbone. Les images A et B ont été réalisées avec une pointe Cr/Pt de raideur nominale 2N/m (f=512Hz, amplitude= 300nm, Vpol=-1V par la pointe) avec une force d'appui de 10nN pour l'image A et 40nN pour l'image B. Les images C et D ont été réalisées avec une pointe Cr/Pt de raideur nominale 0,2N/m (f=512Hz, amplitude=300nm, Vpol =-1V par la pointe) avec une force d'appui de 1nN pour l'image C et 10nN pour l'image D.

Ces résultats sont reproductibles et montrent que l'utilisation de leviers souples donne, avec de très faibles forces d'appui, de meilleurs résultats électriques. Ainsi la force d'appui, dont on peut penser qu'elle réduit localement la distance entre la pointe et l'or en modifiant l'inclinaison des molécules, n'est pas le seul paramètre influent. Une explication pourrait être que le petit mouvement de glissement de la pointe résultant de la déflexion du levier permet également à la pointe, à partir d'un certain seuil lié à la distance entre molécules, d'éliminer

une éventuelle contamination et de s'enfoncer légèrement dans la couche. L'amplitude de ce glissement est en effet inchangée lorsque l'on réduit d'un même facteur la raideur du levier et la consigne de force d'appui, ce qui va dans le sens des observations.

4.1.2.2. Influence de la fréquence d'oscillation

Nous allons maintenant étudier l'influence de la fréquence d'oscillation de la pointe sur les mesures électriques. Sur la base des résultats qui précèdent, nous adopterons pour ces essais une pointe revêtue (Cr-Pt) avec levier de faible raideur nominale (0,2N/m), et une faible consigne de force d'appui (10nN). La figure 4-5 récapitule les cartographies de résistance obtenues sur l'échantillon de SAM de longueur de chaine 8C.

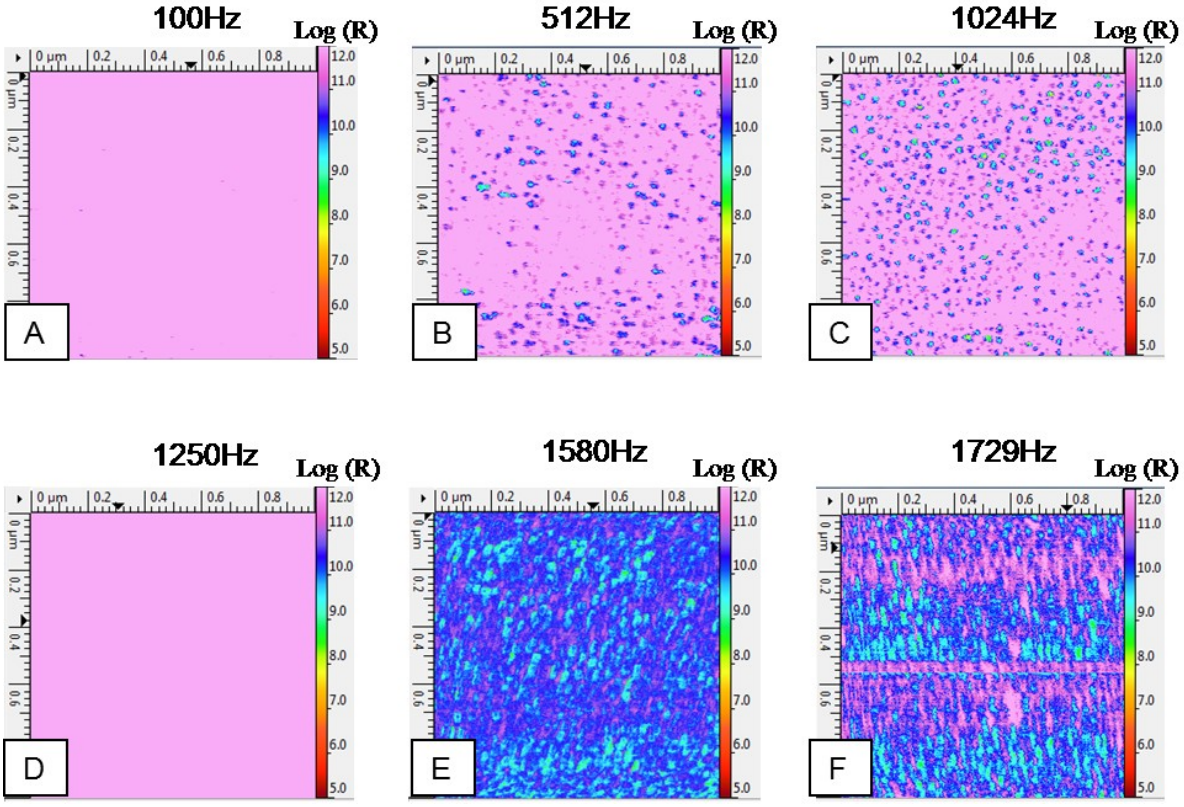


Figure 4-5: Images de résistance obtenues sur un échantillon de SAM de longueur de chaine 8 atomes de carbone pour différentes fréquences d'oscillation. (Pointe Cr-Pt, raideur nominale 0,2N/m, amplitude=62nm, F=10nN, Vpol =-1V par la pointe)

Sur les différentes images de la figure 4-5, nous voyons que suivant la fréquence d'oscillation du levier, la résistance mesurée varie grandement. En effet, seules les images réalisées pour les fréquences de 1580Hz et 1729Hz (E et F) donnent une distribution de résistance globalement exploitable. Pour les autres fréquences, il y a très peu, voir aucune, information de résistance électrique. Nous avons constaté par ailleurs que de faibles variations de fréquence peuvent donner des images électriques très différentes. La figure 4-6 montre ainsi les images acquises à des fréquences qui diffèrent de seulement 1% de la valeur centrale de 1580Hz ; on voit que les mesures obtenues ne donnent plus aucun résultat exploitable.

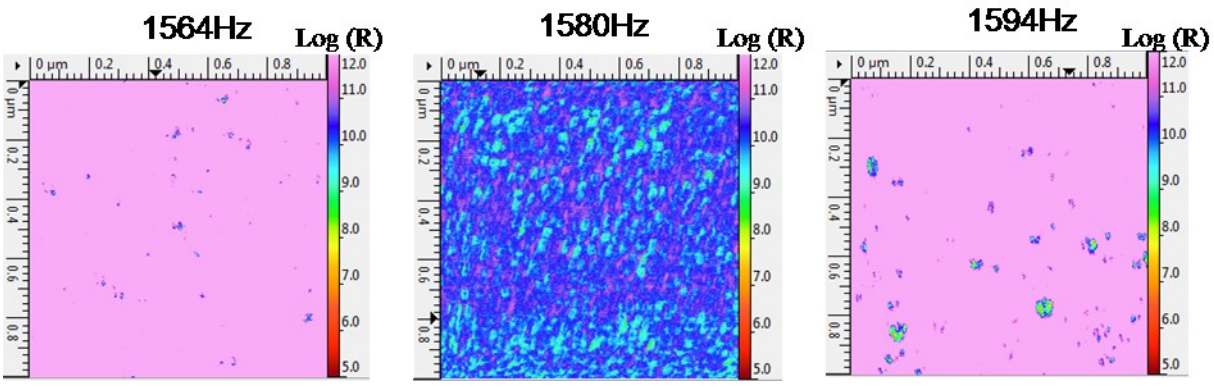


Figure 4-6: Images de résistance obtenues sur un échantillon de SAM de longueur de chaine 8 atomes de carbone pour des fréquences d'oscillation voisines. (Pointe Cr-Pt, raideur nominale 0,2N/m, amplitude=62nm, F=10nN, Vpol =-1V par la pointe)

La figure 4-7 ci-dessous montre les histogrammes de valeurs de résistances obtenus à 1580Hz (image E de la figure 4-5). Cette fréquence s'avèrera convenir à l'ensemble des couches étudiées.

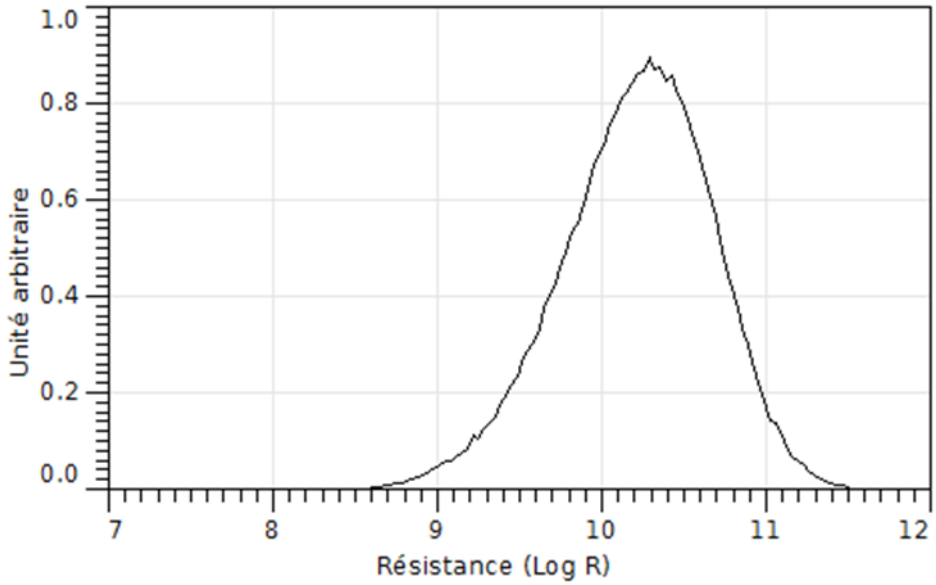


Figure 4-7: Histogramme des valeurs de résistance à 1580Hz sur des SAMs 8C. (Pointe Cr-Pt, Fmax=10nN, amplitude=62nm, Vpol=-1V)

Par extrapolation du niveau de résistance moyen sur la base d'une augmentation d'une décade pour 2 atomes de carbone supplémentaires, il apparait que pour des longueurs de chaines supérieures à 12C, notre système sera en limite de résolution. Nous avons donc cherché la valeur de consigne de force supérieure à 10nN permettant de décaler les valeurs moyennes de résistance d'environ une décade. Une force de 25nN convient et sera adoptée pour la suite des essais.

4.1.2.3. Nouvelles séries de mesures avec conditions optimisées

Nous allons donc maintenant effectuer de nouvelles mesures en utilisant cette fois les paramètres de réglage suivants :

- Pointes Cr/Pt, 0,2N/m (nominale)
- Fréquence: 1580Hz
- Amplitude: 62nm
- Force d'appui: 25nN

La figure 4-8 présente les résultats électriques obtenus avec ces nouveaux paramètres sur une autre série d'échantillons de 5 SAMs ayant respectivement une longueur de chaine de 6, 8, 10, 12 et 14 atomes de carbone.

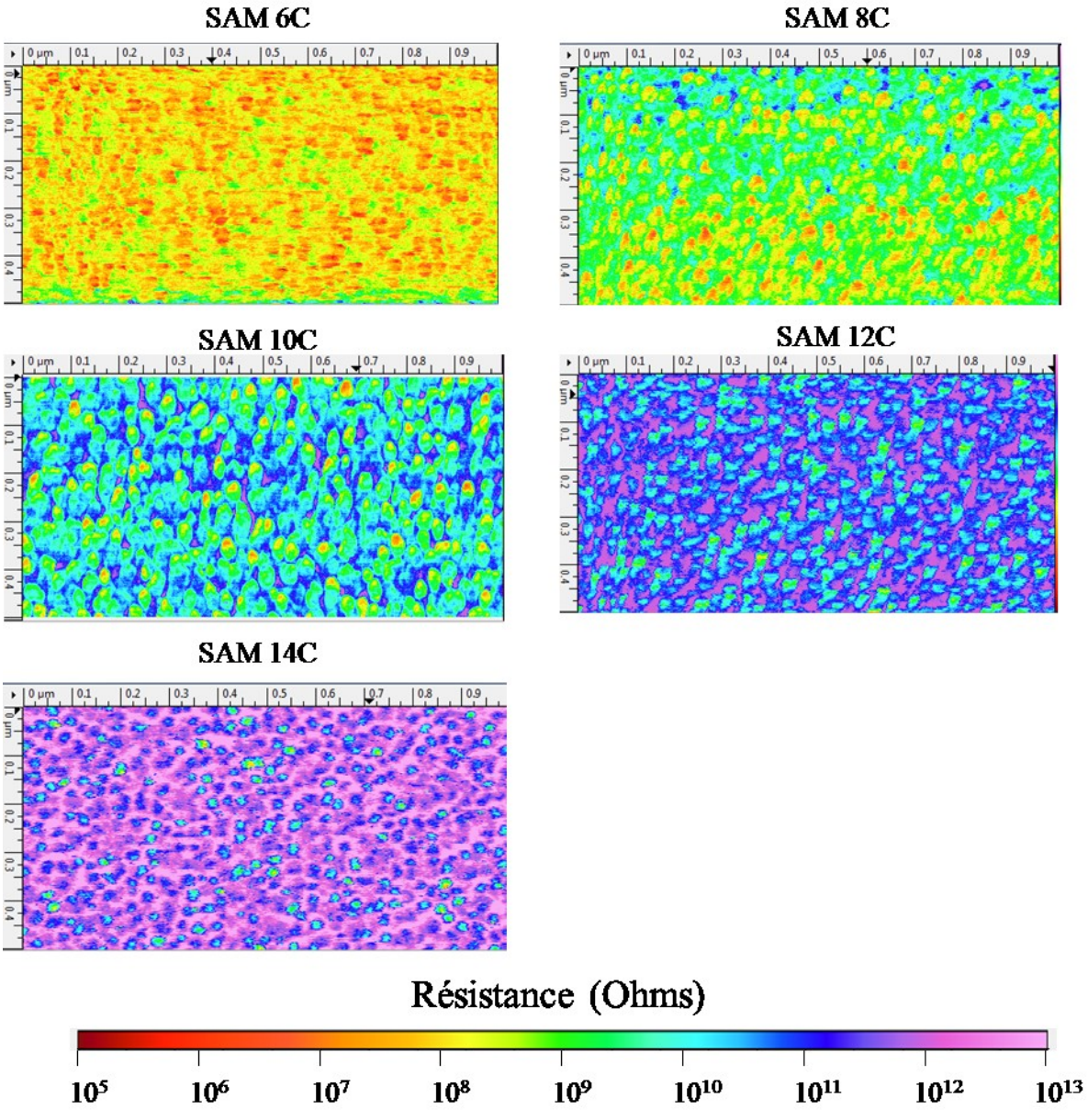


Figure 4-8: Images de résistances sur des échantillons de SAM avec des longueurs de chaine comprises entre 6 et 14 atomes de carbone. (CrPt, F=25nN, Vpol=-1V, F=1580Hz, amplitude : 62nm)

En fonction de la longueur des chaines, la couleur dominante passe progressivement du rouge orangé au violet. Le graphe de la figure 4-9 montre les 5 courbes d'histogramme correspondantes qui, à nouveau, illustrent la progression par décades de la résistance en fonction de la longueur des chaines.

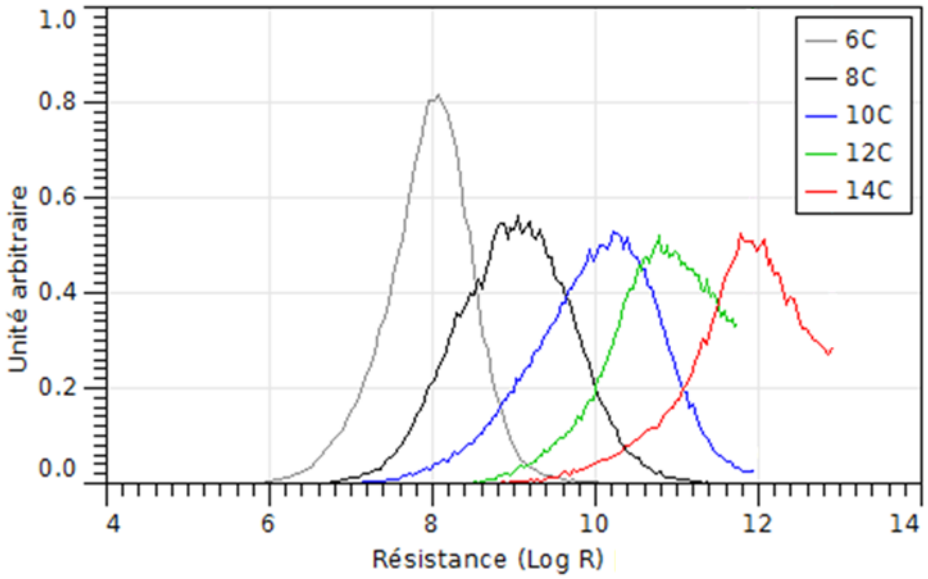


Figure 4-9: Graphique montrant l'évolution des histogrammes de résistance pour les différentes SAM de longueur de chaine comprise entre 6 et 14 atomes de carbone.

Une autre représentation des résultats peut être obtenue en reportant sur un graphe la résistance moyenne associée à chaque image ainsi que la dispersion des valeurs déduite de la largeur à mi-hauteur des histogrammes. Le résultat est présenté sur la figure 4-10.

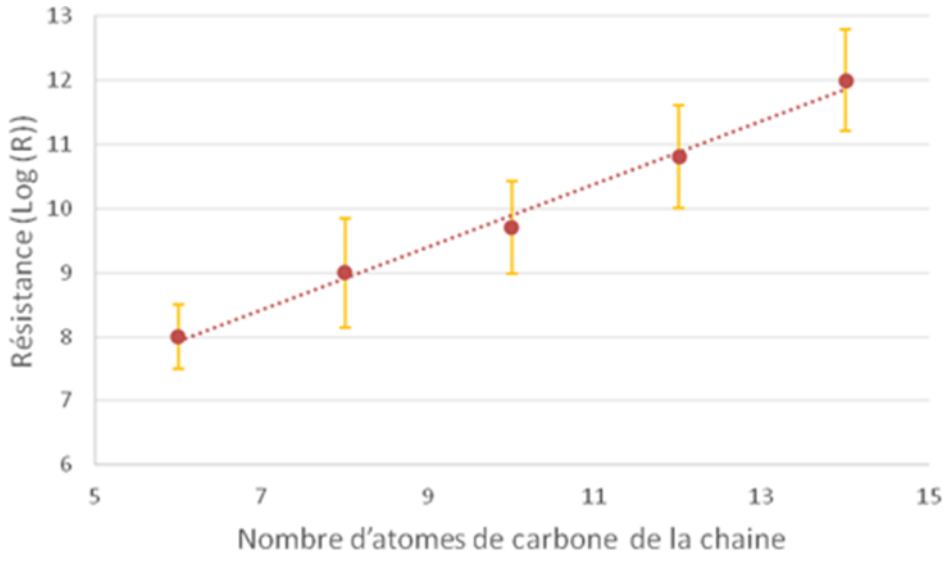


Figure 4-10: Graphique montrant l'évolution de la résistance électrique moyenne mesurée sur les différents échantillons de SAM en fonction de la longueur des chaines.

Conformément aux attentes, cette représentation met bien en évidence une augmentation de la résistance électrique d'une décade tous les deux atomes de carbone. A noter que le Résiscope expérimental utilisé habituellement ne pouvait pas mesurer des valeurs de résistance

supérieures à 10^{12} Ω (*cf.* la courbe d'histogramme tronquée pour l'échantillon 12C). Pour résoudre ce problème, un autre Résiscope couvrant un spectre de résistance décalé d'une décade vers le haut a été utilisé pour mesurer les SAMs ayant une longueur de chaine de 14 atomes de carbone. Sur le graphique ci-dessus, nous constatons que le dernier point, bien qu'il soit issu d'un autre système de mesure, est en accord avec la tendance donnée par les autres points.

Pour s'assurer de la reproductibilité des mesures faites quelle que soit la variante du Résiscope utilisée, nous avons refait avec le nouveau système des mesures sur l'une des SAMs de chaine plus courte (8 atomes de carbone) et nous avons obtenu les mêmes résultats qu'avec le premier module. Les deux systèmes de mesures sont dont parfaitement compatibles et se complètent pour donner des résultats cohérents entre 10^{8} Ω et 10^{12} Ω.

Enfin, nous avons vérifié la reproductibilité des résultats en faisant plusieurs autres scans de 1µm×0,5µm sur chaque échantillon. La figure 4-11 récapitule l'ensemble des moyennes calculées à partir des images pour les cinq longueurs de chaine.

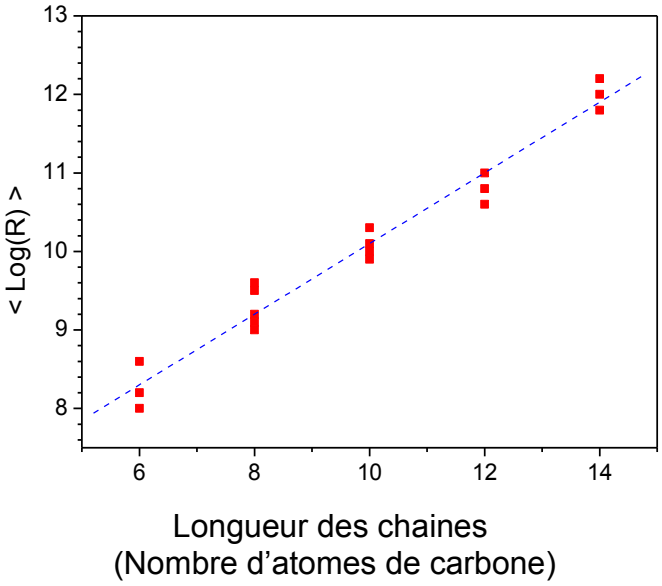


Figure4-11 : Ensemble des valeurs de Log R moyen calculées à partir des images de résistance électrique pour les cinq longueurs de chaine.

En considérant que la résistance dépend exponentiellement de la longueur des chaines (expression 4-1), on peut à partir d'un ajustement linéaire des points expérimentaux calculer le coefficient d'atténuation β intervenant dans l'exponentielle. On trouve

$$\beta = 1{,}04 \text{ par atome de carbone (soit } 0{,}83 \text{ Å}^{-1})$$

Ce résultat concorde bien avec ce que l'on trouve dans la littérature [4-5].

4.1.3. Avantage apporté par les mesures électriques en mode intermittent

Au début de cette partie consacrée aux SAMs, nous avions effectué une série d'essais sur 3 films de longueurs de chaines respectives: 8C, 10C et 12C avec les paramètres suivants:

- Pointe Cr/Pt, 2N/m (nominale)
- Force d'appui: 100nN
- Fréquence: 512Hz
- Amplitude: 620nm

Après optimisation des paramètres expérimentaux pour obtenir les images électriques les plus homogènes et reproductibles, avec un minimum de contraintes mécaniques, nous avons effectué une série d'essais sur 5 films de longueurs de chaine respectives: 6C, 8C, 10C, 12C et 14C avec les paramètres suivants:

- Pointe Cr/Pt, 0,2N/m (nominale)
- Force d'appui: 25nN
- Fréquence: 1580Hz
- Amplitude: 62nm

Par souci de comparaison entre le mode contact et le mode force pulsée, nous avons enfin réalisé une série de mesures électriques en mode contact sur les 5 films utilisés lors de l'étape précédente avec les paramètres suivants :
- Pointe Cr/Pt, 0,2N/m (nominale)
- Force d'appui: 5nN
Le graphique de la figure 4-12 ci-dessous récapitule les résultats obtenus.

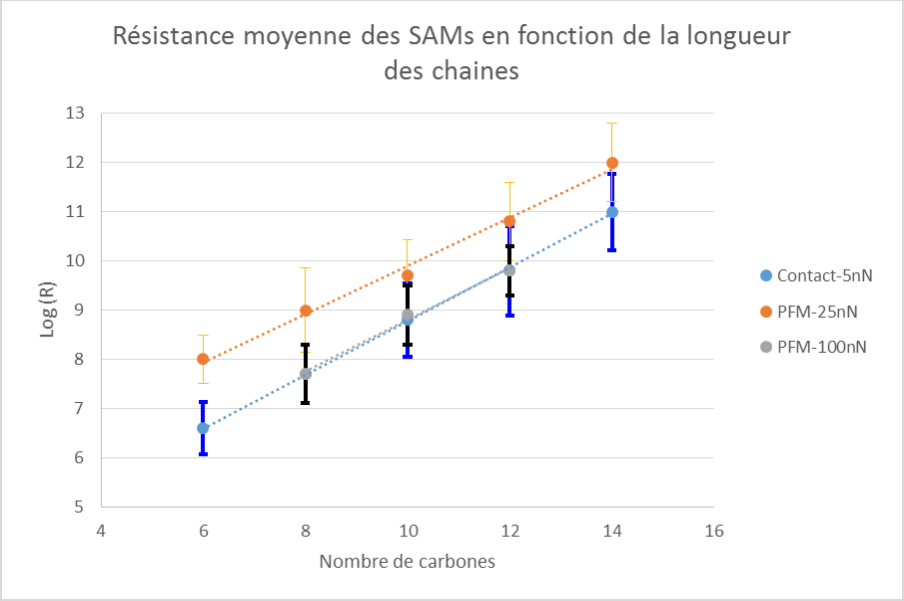


Figure 4-12: Graphique montrant l'évolution comparative de la résistance moyenne mesurée sur les différents échantillons de SAM en fonction de la longueur des chaines en mode contact (bleu), en mode intermittent à 25nN (orange) et à 100nN (gris)

Ce graphique montre que, à 100nN en mode intermittent, nous obtenons des résultats électriques similaires à ceux obtenus en mode contact à 5nN. Par ailleurs, on constate que lorsqu'on diminue en mode force pulsée la force d'appui de 100nN à 25nN (en changeant de raideur de levier) ainsi que l'amplitude d'oscillation de 620nm à 62nm, on obtient un décalage vers le haut des valeurs de résistances d'un peu plus d'une décade. Enfin, on remarque que les droites d'ajustement des séries de mesures ne sont pas rigoureusement parallèles, la pente la plus importante (coefficient β) concernant les données du mode contact et du PFM à force et amplitude plus élevées.

Ces dernières observations attestent d'un effet de la force exercée par la pointe qui comprime localement la couche de SAM (plus ou moins intensément, en continu ou brièvement). On a notamment, pour les valeurs de Log(R) moyen mesurées en force pulsée sur la couche 8C, un écart de plus d'une décade entre les forces 25nN et 100nN (points gris et orange de la figure 4-12) et il y a également plus d'une décade entre les forces 25nN et 100nN (valeur de Log(R) moyen de 10,3 d'après l'histogramme de la figure 4-7). Il a été montré dans la littérature que la compression locale sous la pointe influence doublement l'intensité du courant tunnel, par l'augmentation de l'aire de contact et par la déformation de la barrière de potentiel de la structure métal-isolant-métal [6]. Des expérimentations plus poussées (courbes résistance-force, courant-tension) seraient nécessaires pour quantifier ces effets dans le cas de nos couches et de nos conditions de contact.

4.1.4. Conclusion

Nous avons étudié des échantillons de référence constitués de couches auto-assemblées d'alcanethiols avec différentes longueurs de chaînes, de 6 à 14 atomes de carbone. Ces couches se caractérisent par une épaisseur très régulière et, les molécules choisies étant isolantes, doivent donner lieu à du transport par effet tunnel. Après optimisation des conditions expérimentales, l'analyse des cartographies électriques obtenues par Résiscope en mode force pulsée a révélé effectivement une dépendance exponentielle de la résistance moyenne avec la longueur des chaînes carbonées (typiquement une décade pour 2 atomes C). Ces résultats sont en bon accord avec des mesures publiées antérieurement réalisées en mode contact permanent.

4.2. Réseau interpénétré de matériaux organiques P3HT :PCBM

Cette partie a été réalisée en collaboration avec l'ex-équipe Semiconducteurs en Couches Minces (SCM) du LGEP-GeePs et l'équipe ORGA-SACLAY du Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique (commune avec LICSEN-CEA Saclay).

4.2.1. Description des couches

Le photovoltaïque s'est énormément développé ces dernières années et beaucoup de recherches ont porté sur les matériaux organiques. Pour ce type de matériaux, en raison de leur faible longueur de diffusion des excitons, les recherches ont convergé vers une architecture appelée hétérojonction de volume (Bulk HeteroJunction, BHJ) où la couche active absorbante est formée d'un réseau interpénétré de deux constituants, l'un donneur d'électrons (D) et l'autre accepteur d'électrons (A). L'intérêt de ce type d'architecture est que les excitons n'ont alors qu'une distance faible distance à parcourir pour être dissociés en paires électrons-trous « libres » à l'interface D/A. Cette architecture est aussi bien adaptée aux faibles longueurs de diffusion des porteurs libres dans les semiconducteurs organiques, contrairement au cas d'une jonction planaire classique, architecture plus simple et la plus utilisée pour les cellules photovoltaïques à base de semiconducteurs minéraux, qui est, elle, bien adaptée aux longueurs de diffusion plus grandes des porteurs libres. Les matériaux D et A les plus étudiés sont le P3HT (poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)) et le PCBM ([6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle) [7-11]. En langage dérivé des semiconducteurs minéraux, le P3HT est un polymère semiconducteur de type P tandis que le PCBM est un matériau (petite molécule) semiconducteur de type N. Pour fabriquer la couche active d'une cellule photovoltaïque, ces deux matériaux sont mélangés dans un solvant puis déposés sur une électrode d'ITO par spin-coating. Afin d'éliminer le solvant plus rapidement, une étape de recuit est réalisée. Enfin, une deuxième électrode métallique est déposée sur la structure afin de compléter la cellule. La proportion des deux matériaux, les solvants utilisés, la vitesse de rotation de la tournette, le temps et la température de recuit [12] sont autant de paramètres pouvant modifier la morphologie et par voie de conséquence, les propriétés électriques et mécaniques du P3HT:PCBM. Cette structure étant molle, fragile et conductrice, elle constitue donc pour nous une base idéalement propice à la caractérisation électrique en mode intermittent via notre système.

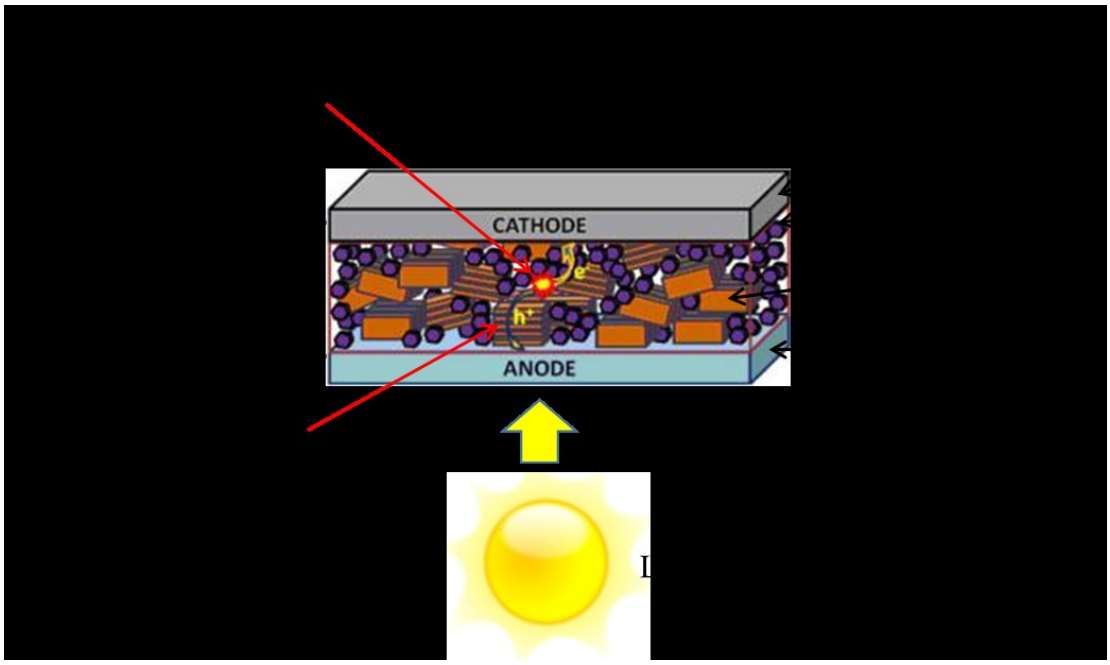


Figure 4-13: Schéma d'une cellule composée d'une couche active à base de P3HT : PCBM - [13]

Lorsqu'un photon entre en contact avec le P3HT (matériau donneur d'électrons), il se crée un exciton. Celui-ci peut se déplacer de quelques dizaines de nanomètres avant de disparaître. Si sur cette distance il entre en contact avec du PCBM (matériau accepteur d'électrons), l'électron se sépare du trou. Chaque porteur de charge va alors se déplacer *via* un polymère donné (le P3HT pour les trous et le PCBM pour les électrons) jusqu'à atteindre son électrode respective et crée ainsi un courant. Dans notre cas, l'analyse des résultats électriques portera principalement sur la nature des porteurs de charges en fonction du polymère par l'observation d'un contraste sur les images électriques obtenues.

4.2.2. Détermination des conditions de balayage appropriées à ce matériau

Pour valider l'intérêt de la mesure électrique en mode intermittent sur le P3HT:PCBM, nous avons cherché à connaitre les limites mécaniques à partir desquelles le matériau se dégrade, en comparant des surfaces balayées en mode contact et en mode force pulsée en fonction de la force appliquée, pour des échantillons non recuits et recuits.

Pour ces expériences, nous avons d'abord effectué, pour des consignes de force graduelles, un balayage sur une surface de 1µm × 1µm en mode contact ou en mode force pulsée. Puis dans les deux cas, nous avons ensuite effectué un deuxième balayage, en mode force pulsée, centré sur le premier carré mais cette fois sur une surface de 5µm × 5µm. Il est ainsi possible d'observer l'état de la surface issue du premier balayage. Pour limiter les altérations pouvant survenir lors du deuxième passage, la force d'appui pour celui-ci a été fixée à 20nN suite à différents essais préalables. Nous présentons sur la figure 4-14 ci-dessous les résultats obtenus sur un échantillon non recuit.

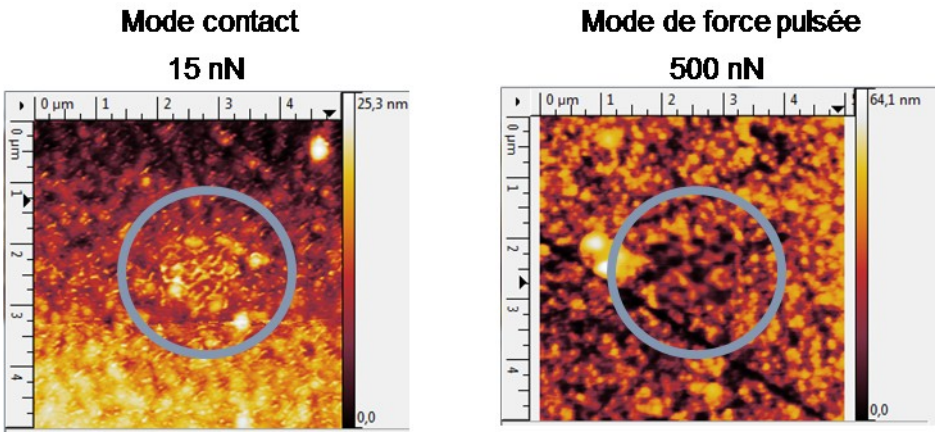


Figure 4-14: Images topographiques d'une surface de P3HT:PCBM non recuit. A gauche en mode contact et à droite en mode force pulsée. (Diamant, vitesse de balayage: 0,5l/s, f=2kHz, Vpol=2V)

Nous remarquons qu'en mode contact, la surface est modifiée avec une force d'appui de seulement 15nN, alors que dans le cas du mode force pulsée, il faut appliquer jusqu'à 500nN pour commencer à endommager la surface. Cela nous montre que, par rapport au mode contact, le mode pulsé permet, sur ce matériau, d'utiliser une consigne de setpoint au moins 30 fois plus importante avant de l'altérer.

Le même type d'essai a été réalisé sur des échantillons recuits. La figure 4-15 montre un exemple de résultat obtenu.

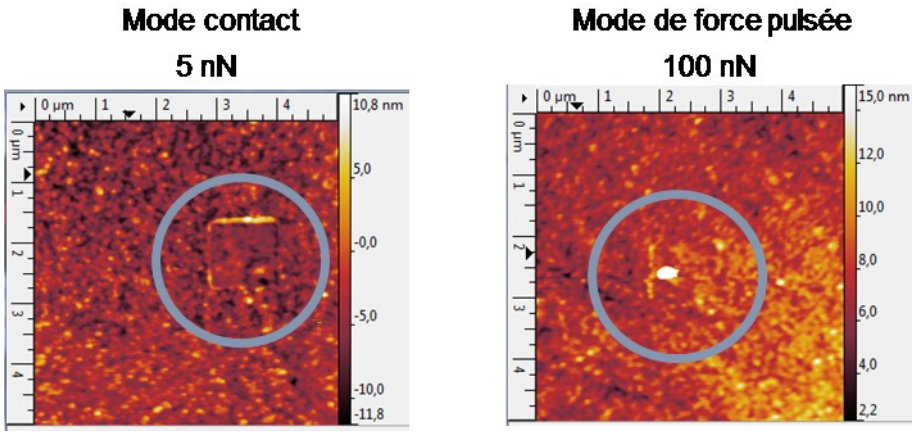


Figure 4-15: Images topographiques d'une surface de P3HT:PCBM recuit. A gauche en mode contact et à droite en mode force pulsée. (Diamant, vitesse de balayage: 0,5l/s, f= 2kHz, Vpol=2V)

On constate que la surface de P3HT:PCBM recuit s'altère beaucoup plus facilement que dans le cas du matériau non recuit. En effet, nous voyons que le mode de force pulsée endommage la surface de l'échantillon à partir de 100nN alors qu'en mode contact 5nN suffisent.

A l'issue de ces résultats, et en nous basant sur les échantillons les plus fragiles, nous limiterons la force d'appui des mesures qui suivent à 50nN. Cette force d'appui sera un bon compromis pour à la fois ne pas endommager mécaniquement les surfaces et obtenir des résultats électriques exploitables.

4.2.3. Résultats électriques

Nous allons commencer par étudier le comportement du P3HT:PCBM en fonction de la polarisation, pour le matériau non recuit puis pour le recuit. Nous montrerons ensuite qu'une meilleure résolution spatiale des images peut être obtenue en utilisant des pointes avec revêtement à base de platine (Pt-Ir ou Pt-Si) au lieu des pointes diamant. Nous étudierons alors les comportements respectifs du P3HT seul et du PCBM seul, déposés séparément, afin de mieux comprendre l'influence de chaque composant. Enfin, nous reviendrons au mélange pour réaliser de nouvelles séries de mesures cette fois sous éclairement.

4.2.3.1. Influence de la polarisation sur le P3HT:PCBM

Comme nous avons constaté l'influence du recuit sur les propriétés mécaniques du P3HT:PCBM, nous étudierons cet effet afin de déterminer si le recuit a aussi une influence sur les propriétés électriques locales.

4.2.3.1. a. Echantillon non recuit

La figure 4-16 ci-dessous présente l'influence de la polarisation sur un échantillon de P3HT:PCBM non recuit soumis à des tensions allant de -3V à +3V.

Sauf pour +3V, qui présente un niveau de résistance beaucoup plus élevé qu'attendu, le matériau voit sa conductivité augmenter avec la valeur absolue de la tension appliquée. Cependant, si pour les tensions de polarisations négatives nous observons des regroupements d'îlots, pour les tensions positives, une relative homogénéité de la résistance est observée (seuls quelques petits ilots plus conducteurs sont visibles sur l'image à +2V).

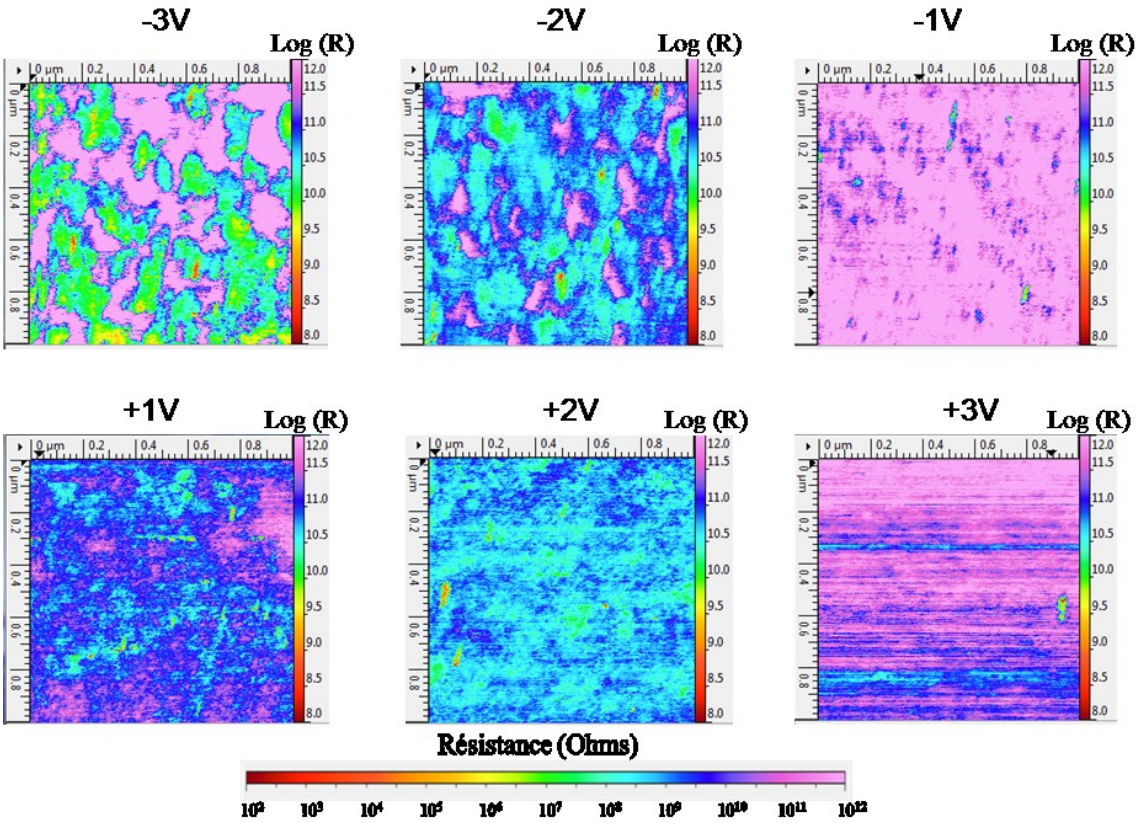


Figure 4-16: Images de résistance d'une surface de P3HT:PCBM non recuit sur ITO à différentes polarisation (de -3V à 3V). (Diamant, vitesse de balayage: 0,5l/s, f=2kHz, F=50nN)

Dans le but de corréler ces cartographies de résistance avec des courbes *I(V)*, nous avons calculé la résistance moyenne des images électriques acquises à différentes polarisations et converti les valeurs obtenues en 'courant moyen'. Les résultats sont reportés sur le graphe de gauche de la figure 4-17, le graphe de droite présentant une caractéristique courant-tension typique obtenue en mode contact. A noter que la polarisation est réalisée par la pointe en mode force pulsée tandis qu'elle est réalisée par l'échantillon pour les courbes *I(V)*, nous choisirons par convention pour la polarisation indiquée la quantité $(V_{pointe} - V_{échantillon})$.

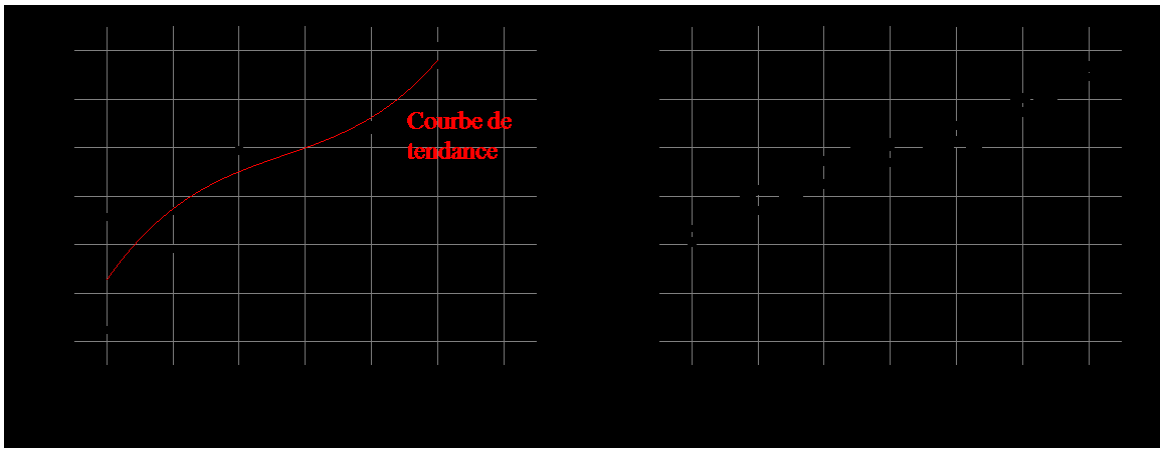


Figure 4-17: Le graphe de gauche représente l'évolution des courants moyens calculés à partir des images électriques obtenues en mode force pulsée pour des polarisations comprises entre -3V et +2V. Le graphe de droite montre une courbe I(V) obtenue sur un échantillon ayant la même structure.

Sur le graphe de gauche, nous avons volontairement exclu les valeurs correspondant aux images obtenues à +3V qui présentaient un comportement singulier, Précisons que pour l'obtention de la courbe *I(V)*, la polarisation est réalisée de 0V à -3V, puis de -3V à +3V et enfin de +3V à 0V. Un effet d'hystérésis est visible. Cet effet peut être lié à une vitesse de balayage un peu élevée pour ce type de matériau très peu conducteur. En effet, pour être vraiment en régime permanent après l'application d'un niveau de tension donné, il faudrait attendre un laps de temps au moins égal au temps de relaxation diélectrique, qui peut être de l'ordre de la seconde, voire plus, dans ces matériaux. Un compromis pratique nous amène à faire des mesures plus rapides, néanmoins les deux courbes restant proches, la courbe moyenne des deux qui correspondrait à un régime de tension bien établie n'est pas très éloignée des courbes mesurées dans les sens croissant ou décroissant de tension. Nous obtenons au final une bonne correspondance entre les deux modes de mesures, aussi bien en termes d'allure de courbe que d'ordre de grandeur des intensités de courant.

Les essais réalisés jusqu'ici ont été effectués avec des pointes diamant. Dans le cas des échantillons non recuits, les îlots que nous observons ont une taille proche de la centaine de nanomètres, c'est-à-dire le même ordre de grandeur que le rayon de courbure de ces pointes. Nous avons donc cherché à obtenir une meilleure résolution spatiale pour les images électriques en opérant avec une pointe plus fine. Nous avons ainsi repris l'étude des échantillons non recuits avec des pointes revêtues de Pt-Si dont le rayon de courbure est de l'ordre de 25nm. Une série d'images équivalentes à celles de la figure 4-16 est ainsi montrée sur la figure 4-18.

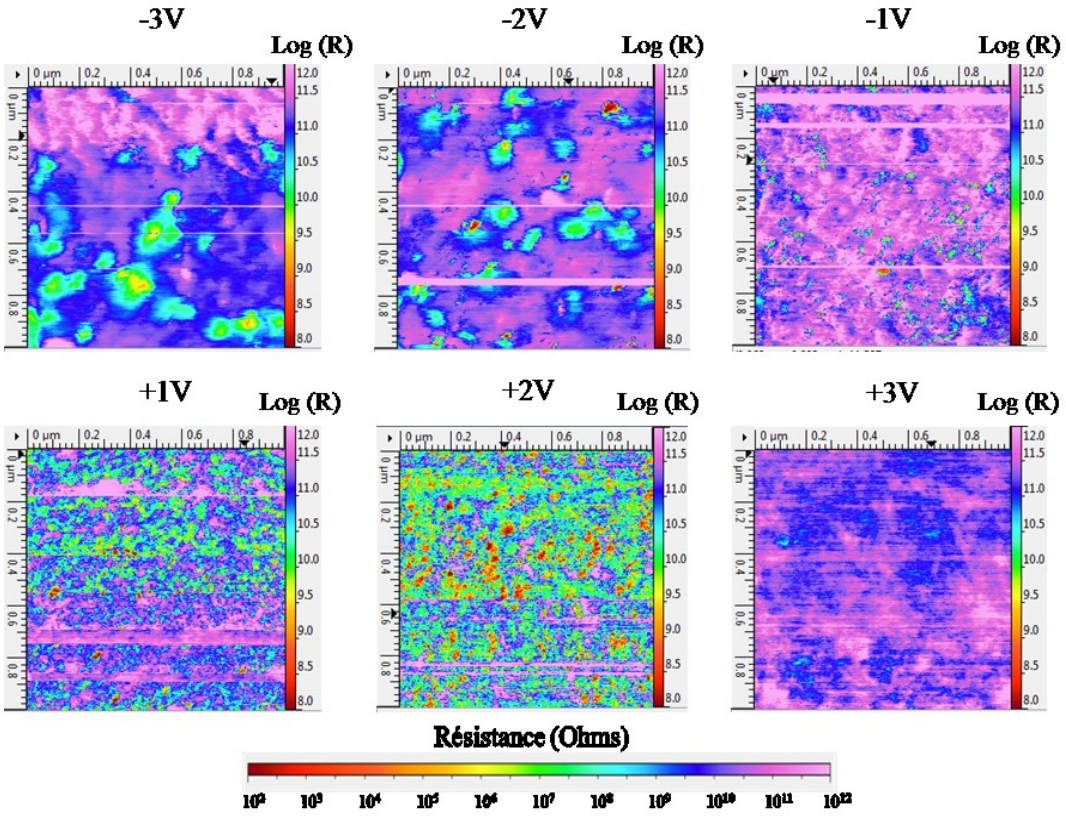


Figure 4-18: Images de résistance d'une surface de P3HT:PCBM non recuit sur ITO à différentes polarisation (de -3V à 3V). (PtSi, vitesse de balayage: 0,5l/s, f=2kHz, F=50nN)

En fonction de la polarisation, nous retrouvons les mêmes comportements que ceux observés sur la figure 4-16 (notamment la singularité pour la polarisation +3V). Cependant, les images gagnent en précision et les îlots sont visibles quel que soit le signe de la polarisation. Des résultats comparables ont été obtenus avec des pointes revêtues de Pt-Ir.

4.2.3.1. b. Echantillon recuit

Nous allons maintenant répéter cette même expérience sur échantillons recuit. Pour comparer les images et les graphes présentés sur les figures 4-16 et 4-17 avec ce qui suit, nous avons employé de nouveau des pointes revêtues de diamant. Les images de résistance acquises aux mêmes polarisations sont présentées sur la figure 4-19.

L'influence du recuit est perceptible puisque nous obtenons des résultats bien différents. En effet, c'est cette fois pour la polarisation -3V que nous observons systématiquement un comportement singulier, avec des résistances beaucoup plus basses qu'attendu ; d'autre part sur les autres images, les niveaux de résistance moyens sont globalement plus élevés que pour le non-recuit. Enfin, la structure en îlots apparaît moins marquée sur cet échantillon recuit.

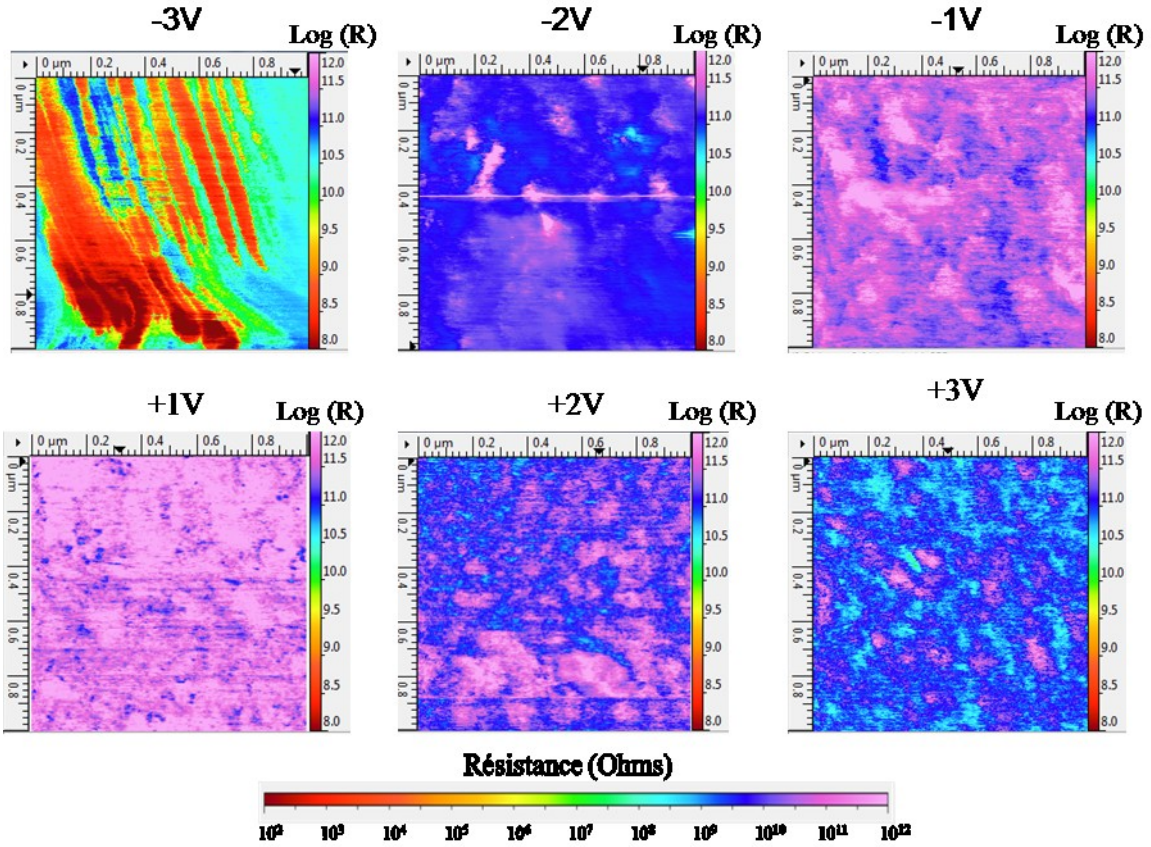


Figure 4-19: Images de résistance d'une surface de P3HT:PCBM recuit sur ITO à différentes polarisation (de -3V à 3V) L'échelle de couleur pour l'image à -3V est différente car les résistances sont bien moins importantes. (Diamant, vitesse de balayage: 0,5l/s, 2kHz, F=50nN)

En procédant comme précédemment, nous établissons sur la figure 4-20 ci-dessous le lien entre les images électriques de la figure 4-19 et les courbes *I(V)*.

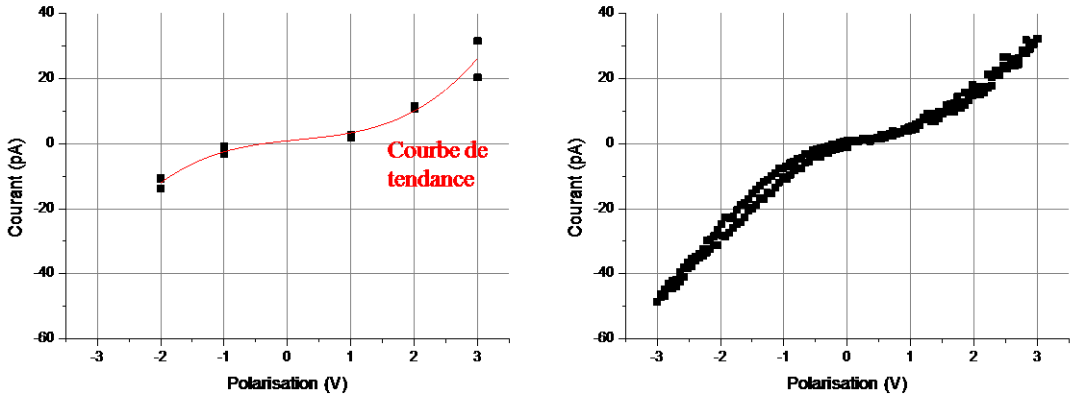


Figure 4-20: Le graphe de gauche représente les courants moyens correspondant aux résistances moyennes obtenues pour les différentes images électriques acquises en mode force pulsée pour des polarisations comprises entre -3V et +3V. Le graphe de droite montre une courbe I(V) obtenue sur un échantillon ayant la même structure.

Nous avons volontairement exclu cette fois les valeurs correspondant aux images obtenues à -3V qui présentaient un comportement singulier. Pour l'obtention de la courbe I(V), la polarisation est réalisée de 0V à -3V, puis de -3V à +3V et enfin de +3V à 0V. Un effet d'hystérésis est là encore visible.

Nous obtenons à nouveau une bonne correspondance entre les deux modes de mesures, aussi bien en termes d'allure de courbe que d'ordre de grandeur des intensités de courant.

Revenons sur le cas de la polarisation à -3V. L'aspect très particulier de l'image de résistance peut suggérer que la couche a été altérée sous l'effet de la sollicitation électrique. En réalisant un nouveau balayage plus large au même endroit, nous obtenons le résultat sur la figure 4-21 :

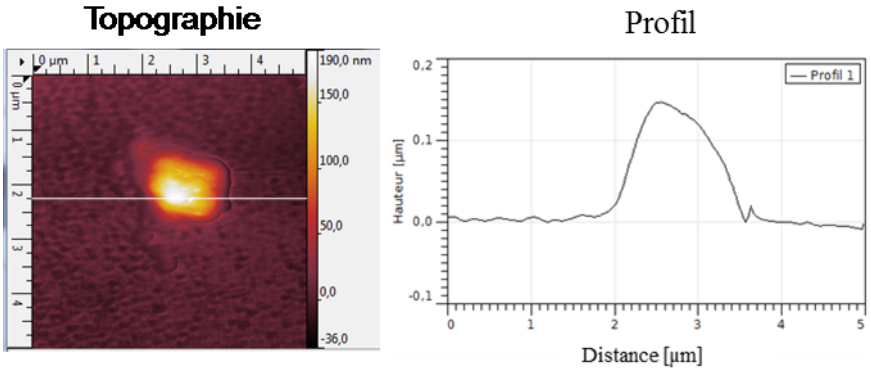


Figure 4-21: Image topographique d'une surface de P3HT:PCBM recuit sur ITO dont la zone centrale a été préalablement balayée à une tension de polarisation de -3V (à gauche). A droite, le profil correspondant au trait blanc. (Diamant, vitesse de balayage: 0,5l/s, f=2kHz, F=50nN)

Nous voyons clairement qu'une modification locale de la couche est survenue. Le phénomène s'est avéré reproductible à cette valeur de polarisation, sans que nous ayons pu élucider son origine.

Hormis ce cas très particulier, on voit que la technique du Résiscope en mode force pulsée permet de réaliser des mesures électriques locales sans abimer la surface du P3HT : PCBM, avec pour certaines polarisations des contrastes de résistance bien marqués. Nous allons maintenant chercher à comprendre ces contrastes.

4.2.3.2. Origine du contraste des images Résiscope sur P3HT : PCBM

Nous allons commencer par observer chacun des constituants pris isolément, puis nous reviendrons au mélange.

4.2.3.2. a. Images sur P3HT seul

La figure 4-22 présente des cartographies de résistance obtenues sur P3HT seul avec une tension de polarisation de -3V et +3V.

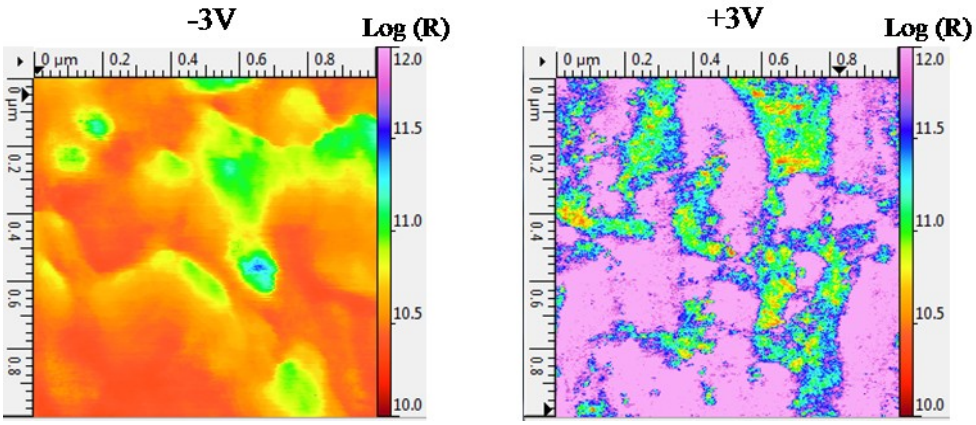


Figure 4-22 : Images de résistance d'une couche de P3HT avec une tension de polarisation de -3V à gauche et +3V à droite (PtIr, F=20nN, f=2kHz, amplitude 62nm, vitesse de balayage de 0,5l/s)

On constate que les valeurs de résistance sont notablement plus basses avec la polarisation de -3V. Comme précédemment nous avons cherché à corréler les cartographies de résistance avec des courbes *I(V)*. Nous avons donc à nouveau calculé la résistance moyenne associée à chacune des images électriques acquises à différentes polarisations, puis traduit en 'courant moyen' les valeurs obtenues. Les résultats sont reportés sur le graphe de gauche de la figure 4-23, le graphe de droite présentant une caractéristique courant-tension typique obtenue en mode contact.

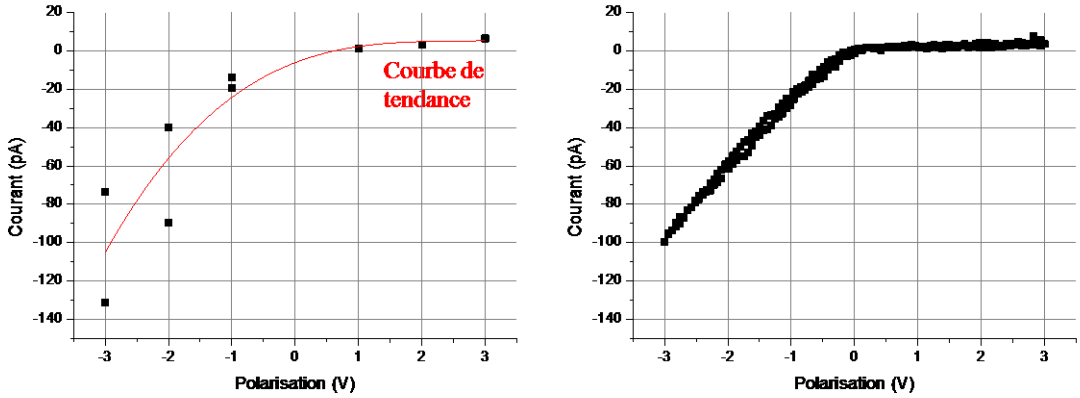


Figure 4-23 Le graphe de gauche représente l'évolution des courants moyens calculés à partir des images de résistance obtenues en mode force pulsée pour des polarisations comprises entre -3V et +3V. Le graphe de droite représente une des courbes I(V) obtenues mode en contact sur le même échantillon.

On observe dans les deux modes un comportement redresseur, avec, de plus, des intensités de courant du même ordre de grandeur.

Cependant, là où la courbe *I(V)* apporte des informations pour un point donné de la surface, les images apportent des informations sur l'ensemble des points de la surface balayée.

4.2.3.2. b. Images sur PCBM seul

Sur PCBM seul, les images réalisées à différentes polarisations montrent que le matériau apparait uniformément isolant. La figure 4-24 montre les images obtenues à -3V et +3V.

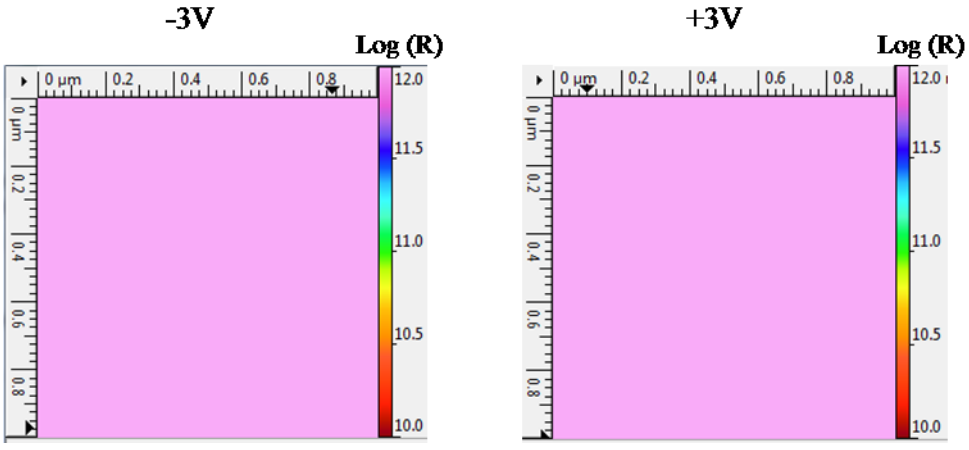


Figure 4-24: Images de résistance d'une couche de PCBM avec une tension de polarisation de -3V à gauche et +3V à droite (PtIr, F=20nN, f=2kHz, amplitude 62nm, vitesse de balayage de 0,5l/s)

Le diagramme des niveaux d'énergie de ces deux matériaux (figure 4-25) apporte quelques explications aux résultats électriques obtenus ci-dessus.

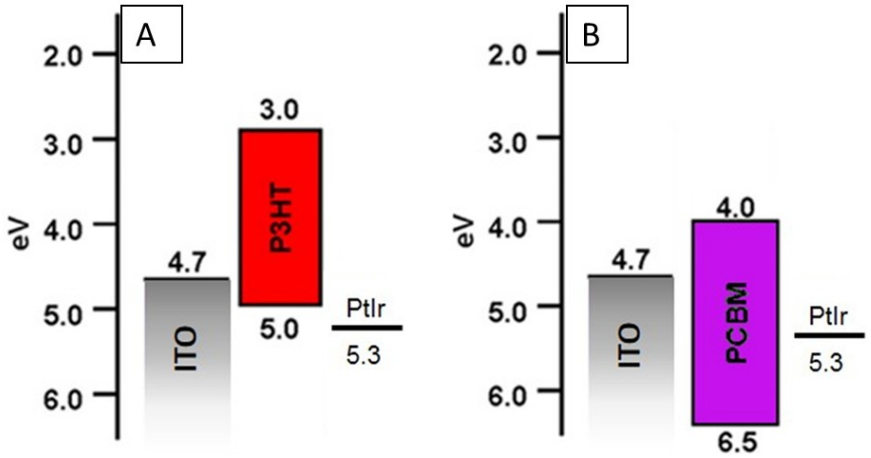


Figure 4-25 Diagramme des énergies (à l'équilibre, les matériaux n'étant pas considérés en contact) présentant les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du P3HT (image A) et du PCBM (image B), ainsi que les niveaux de Fermi (correspondant aux travaux de sortie) de l'électrode d'ITO et de la pointe PtIr utilisées dans les expériences [14]

D'après la figure A, les niveaux de Fermi de l'ITO et du PtIr sont relativement proches [15] du niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, équivalent de la bande de valence pour les semiconducteurs inorganiques) du P3HT alors qu'ils sont très éloignés (de plus de 1 eV) de son niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, équivalent de la bande de conduction pour les semiconducteurs inorganiques). Nous avons alors une conduction qui favorise le passage des trous. La polarisation de la pointe, qui vient déplacer l'énergie de sortie des électrons, va alors réduire ou augmenter l'écart entre le niveau de l'ITO et celui de la pointe. Compte tenu du fait que le travail de sortie de l'ITO est inférieur à celui du PtIr, le courant de trous sera plus important lorsque la différence de potentiel $V_{ITO} - V_{PtIr}$ sera positive, ce qui correspond aux polarisations négatives de la figure 4-23. Et c'est bien le comportement observé sur cette figure.

D'après la figure 4-25-B, les énergies de sortie des électrons de l'ITO et de la pointe PtIr sont proches du milieu du gap du PCBM. Une conduction par les trous et les électrons n'est alors pas possible, même aux polarisations maximales imposées.

4.2.3.2. c. Retour au mélange P3HT:PCBM (non recuit)

Le meilleur contraste de résistance a été obtenu avec les pointes PtIr sur le mélange non recuit pour une polarisation de -3V. Nous présentons sur la figure 4-26 une image de résistance obtenue dans ces conditions, ainsi que l'image topographique associée.

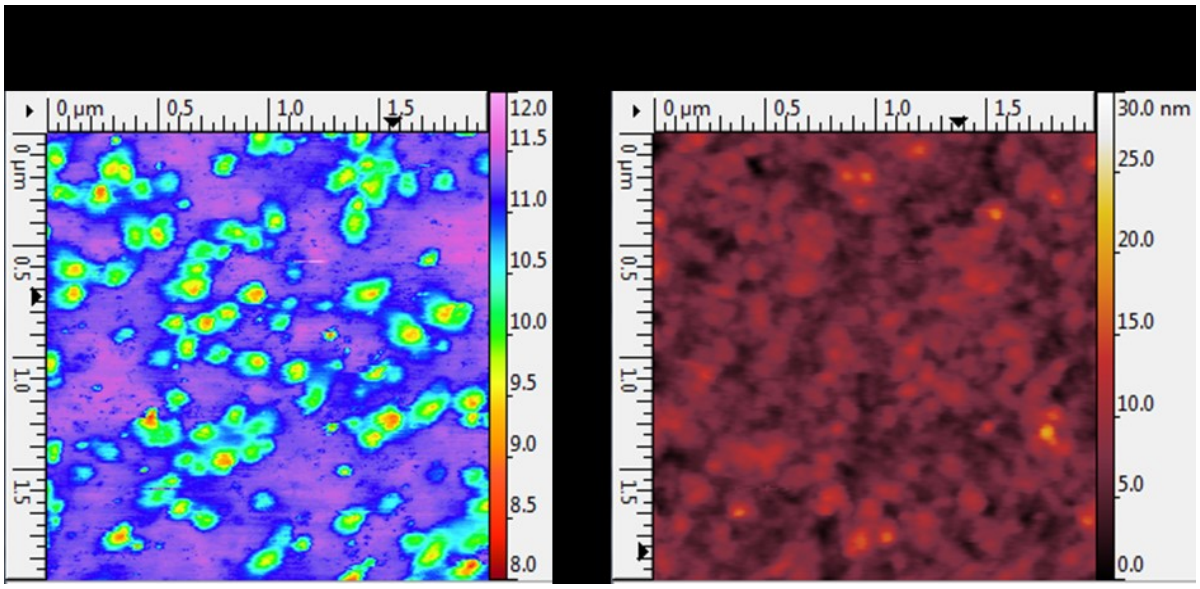


Figure 4-26 : Images de résistance (à gauche) et de topographie (à droite) d'une surface de P3HT : PCBM non recuit. (PtIr, f=2kHz, F=50nN, Vpol=-3V, vitesse de balayage de 0,5l/s)

Sur l'image électrique, nous voyons des zones rouges plus conductrices que le reste de l'image. D'après les observations tirées des figures 4-21 et 4-23 précédentes, nous pouvons déduire que ces taches correspondent à du P3HT. Les zones plus isolantes seraient quant à elles relatives au PCBM. Cependant, la couche que nous étudions est un mélange de ces deux matériaux à la fois dans le plan et dans l'épaisseur (on parle d'hétérojonction en volume). Les zones rouges révèlent donc la présence de 'chemins' de P3HT sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche, jusqu'à l'ITO relié électriquement au support de l'échantillon. Les halos verts et bleus qui les entourent correspondent alors à différentes proportions de PCBM entre la pointe AFM et ces zones de P3HT. Lorsque la proportion de PCBM devient trop importante, la résistance devient trop élevée pour que le Résiscope puisse la mesurer.

En comparant l'image électrique et l'image topographique, nous constatons qu'il n'y a pas de correspondances entre les zones conductrices et les variations de hauteurs. La différenciation des deux composés n'est donc possible que via les observations de l'image de résistance.

Les mesures Résiscope en mode force pulsée peuvent donc être utilisées pour contrôler l'influence des différents procédés de fabrication sur l'organisation morphologique du mélange et sur ses propriétés électriques et mécaniques. Les séries d'essais que nous avons réalisées ont montré que les pointes revêtues de PtIr ou de PtSi offrent un bon compromis entre résolution spatiale et contraste électrique.

4.2.3.3. Photoconductivité

Comme ces échantillons ont des propriétés photovoltaïques, nous avons cherché à savoir comment se traduit l'effet de l'éclairement sur les images électriques, et en premier lieu si notre système est capable de mesurer une différence de résistance selon qu'une zone est illuminée ou non. Pour cela, nous avons modifié le dispositif expérimental pour y intégrer une source laser d'une puissance de 18mW, de longueur d'onde 532nm proche du pic d'absorption du P3HT:PCBM recuit (*cf.* figure 4-27).

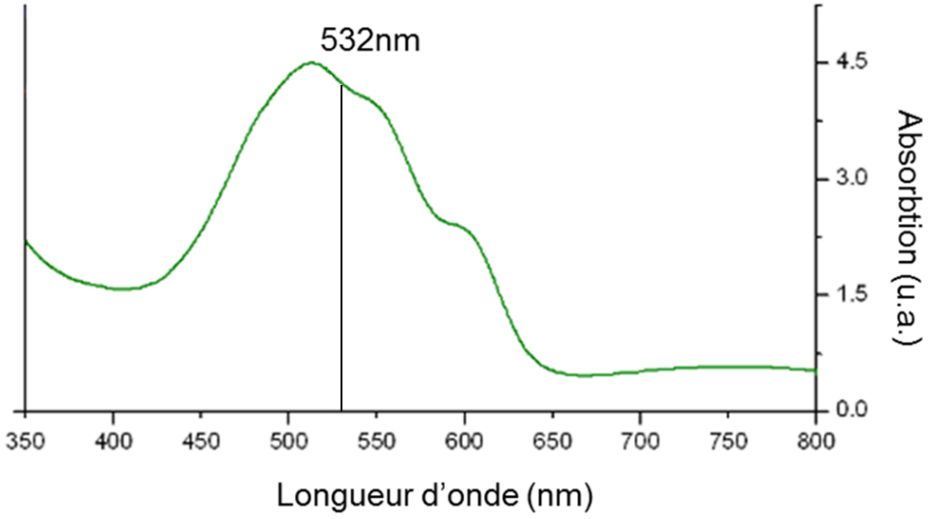


Figure 4-27: Spectre d'absorption, du P3HT:PCBM [16]

Ainsi nous devrions avoir des conditions favorables pour obtenir une variation de résistance en fonction de l'éclairement de l'échantillon.

4.2.3.3. a. Adaptation du système d'éclairement au dispositif de mesures électriques

L'AFM utilisé pour les mesures électriques en mode intermittent n'étant pas équipé d'une source de lumière pour les mesures en photoconductivité (il existe par ailleurs des « Photo-Conductive AFMs » ou PC-AFM), nous l'avons donc adapté. Pour cela, nous avons utilisé un cube séparateur permettant à la fois, pour la partie éclairement, de transmettre verticalement la lumière du laser vers l'échantillon et, pour la partie "visée optique" de la caméra, de réfléchir la lumière provenant de l'échantillon horizontalement vers la caméra (*cf.* figure 4-28).

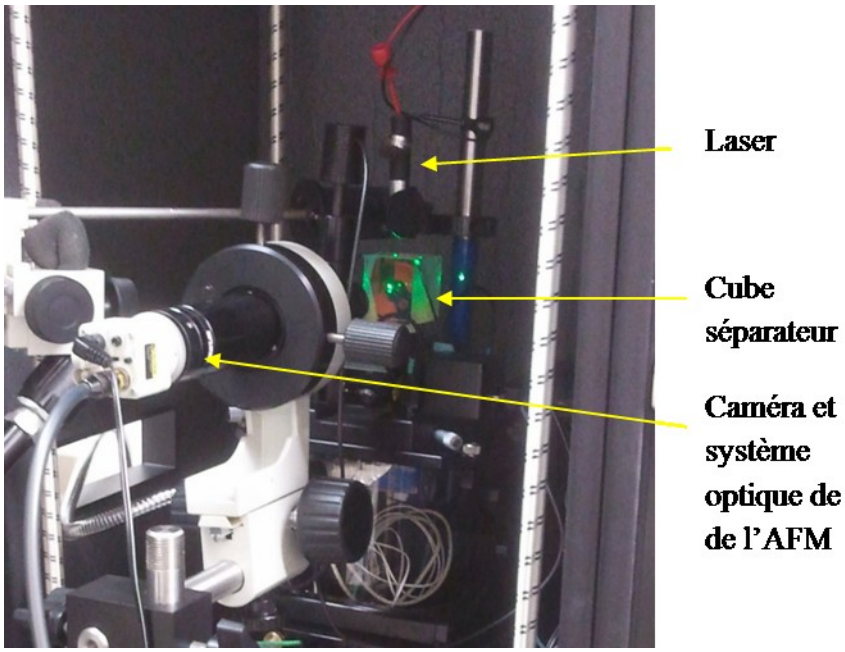


Figure 4-28 : Photo du montage en mode PC-AFM.

Nous avons vérifié par la mesure que le cube laissait bien passer la lumière pour la longueur d'onde d'éclairement choisie. La figure 4-29 ci-dessous montre qu'à 532nm, la transmission est de 95%, ce qui permet donc à la majorité de la lumière du laser d'illuminer l'échantillon.

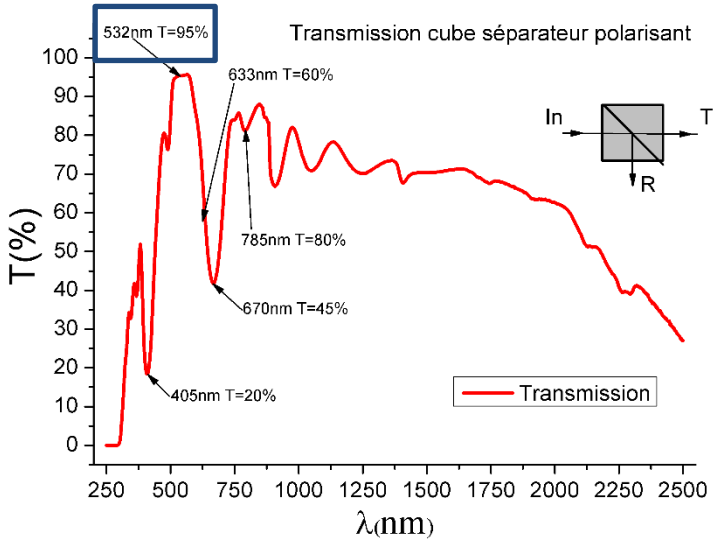


Figure 4-29 : Spectre de la transmission du cube séparateur (mesure réalisée au LGEP)

4.2.3.3. b. Influence de l'éclairement à différentes polarisations

Une fois nos modifications effectuées, nous avons imagé l'influence de la lumière laser sur la résistance mesurée pour différentes tension de polarisation. Pour cela, durant le balayage, nous avons dans un premier temps illuminé l'échantillon sur la moitié inférieure de

l'image, le reste de l'image étant ensuite réalisé sans illumination. La figure 4-30 montre les résultats obtenus pour différentes tension de polarisation allant de -3V à +3V.

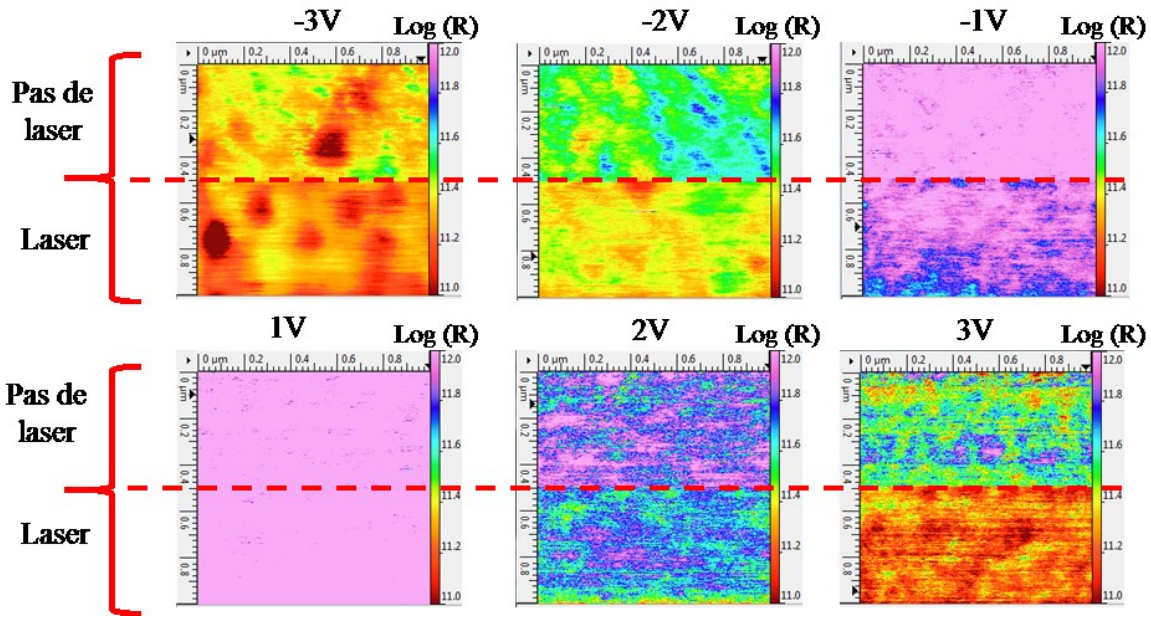


Figure 4-30: Images de résistance d'une surface de P3HT:PCBM pour une tension de polarisation comprise entre -3V et 3V. La moitié basse des images est illuminée par le laser alors que celui-ci est éteint dans la partie haute (PtIr, F=50nN, f=2kHz, amplitude de 62nm, vitesse de balayage de 0,5l/s)

Nous pouvons observer l'influence notable de l'illumination sur les propriétés électriques du matériau qui, hormis le cas de la polarisation à +1V, montre une chute notable du niveau de résistance lorsqu'il est illuminé. En effet, sous l'effet de la lumière, des excitons sont créés, et par suite le nombre d'électrons et de trous qui se trouvent séparés à l'interface entre les deux matériaux augmente. Les porteurs de charge étant plus abondants, il en découle une diminution de la résistance du matériau éclairé.

Tentons maintenant d'analyser plus précisément l'image bien contrastée obtenue à +3V. Nous allons pour cela extraire grâce à un logiciel de traitement l'histogramme des valeurs de résistance pour chacune des deux zones de l'image correspondant à la partie éclairée et à la partie non éclairée. Les résultats sont représentés sur la figure 4-31.

Les courbes d'histogramme données ci-dessus montrent que la valeur moyenne de résistance de la zone illuminée est de $1{,}7.10^{11}$ Ω (Log (R) =11,22), tandis que celle de la zone non illuminée est de $3{,}6.10^{11}$ Ω (Log (R) =11,56). Cela représente une résistance moyenne presque 2,2 fois plus faible dans la partie éclairée par rapport à la partie non éclairée.

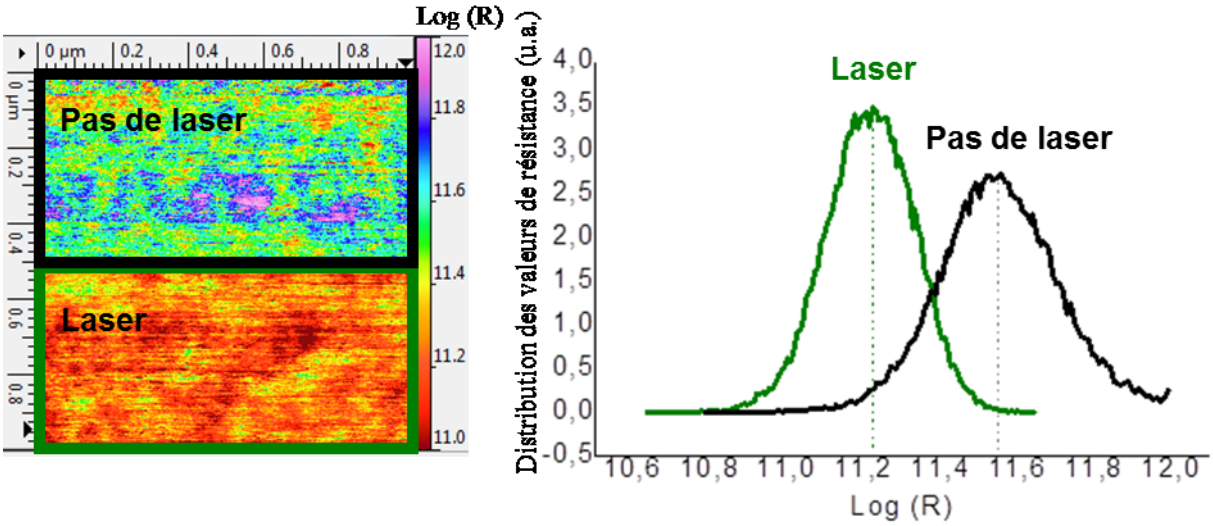


Figure 4-31: A gauche, rappel de l'image de résistance obtenue à +3V à l'obscurité et sous éclairement. Le graphe de droite représente la distribution des valeurs de résistance de la partie éclairée par le laser (en vert) et de la partie non éclairée (en noire). (PtIr, F=50nN, f=2kHz, amplitude de 62nm, vitesse de balayage de 0,5l/s)

Pour résumer, nous avons poursuivi l'évaluation du Résiscope en mode contact intermittent en montrant que ce dispositif permet de discerner de manière qualitative l'influence d'un éclairement du matériau. Les résultats pourraient être exploités de manière plus quantitative en considérant l'énergie lumineuse apportée à la couche *via* les caractéristiques du spot utilisé pour l'illumination.

4.2.4. Conclusion

Nous avons montré que le P3HT:PCBM, matériau mou très sensible aux forces de friction, peut être imagé sans endommagement grâce au mode force pulsée. Les mesures électriques Résiscope permettent de bien discriminer chacun des constituants, ce qui n'est pas possible à partir de la seule image topographique. Cette technique représente donc un outil de choix pour guider l'optimisation des conditions d'élaboration. Enfin, les premiers essais que nous avons faits sous illumination ouvrent la voie à des études plus systématiques des propriétés photovoltaïques de matériaux organiques.

Références de ce chapitre

[1] F. Schreiber, "Structure and growth of self-assembling monolayers", *Progress in Surface Science* **65** (2000) pp.151-256.

[2] D.J. Wold, C.D. Frisbie, "Formation of Metal-Molecule-Metal Tunnel Junctions: Microcontacts to Alkanethiol Monolayers with a Conducting AFM Tip", *Journal of the American Chemical Society* **122** (2000), pp. 2970-2971.

[3] X. D. Cui, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. Primak, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, "Making electrical contacts to molecular monolayers", *Nanotechnology* **13** (2002) pp. 5–14.

[4] D. J. Wold, R. Haag, M. A. Rampi, C. D. Frisbie, "Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy: Unsaturated versus Saturated Molecular Junctions", *Journal of Physical Chemistry B* **106** (11) (2002) pp. 2813-2816.

[5] V. B. Engelkes, J. M. Beebe, C. D. Frisbie, "Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effect of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance", *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004), pp. 14287-14296.

[6] H. Song, C. Lee, Y. Kang, T. Lee, "Electronic transport and tip-loading force effect in self-assembled monolayer studied by conducting atomic force microscopy", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **284–285** (2006) pp. 583–588.

[7] K. Norrman, M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan, et F. C. Krebs, « Degradation Patterns in Water and Oxygen of an Inverted Polymer Solar Cell », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 47, p. 16883‑16892, déc. 2010.

[8] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, et J. V. Manca, « P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, n° 14, p. 2150‑2158, sept. 2006.

[9] J. A. Hauch, P. Schilinsky, S. A. Choulis, R. Childers, M. Biele, et C. J. Brabec, « Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 7, p. 727‑731, juill. 2008.

[10] Y.-C. Huang, Y.-C. Liao, S.-S. Li, M.-C. Wu, C.-W. Chen, et W.-F. Su, « Study of the effect of annealing process on the performance of P3HT/PCBM photovoltaic devices using scanning-probe microscopy », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 6‑7, p. 888‑892, juin 2009.

[11] P. G. Karagiannidis, S. Kassavetis, C. Pitsalidis, et S. Logothetidis, « Thermal annealing effect on the nanomechanical properties and structure of P3HT: PCBM thin films », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 12, p. 4105‑4109, avr. 2011.

[12] N. D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, et M. L. Chabinyc, « Interdiffusion of PCBM and P3HT Reveals Miscibility in a Photovoltaically Active Blend », *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, n° 1, p. 82‑89, janv. 2011.

[13] « Uncovering the relationship between the active layer structure and device performance in organic solar cells », 28-févr-2011. [En ligne]. Disponible sur: http://www-

ssrl.slac.stanford.edu/content/science/highlight/2011-02-28/uncovering-relationship-between-active-layer-structure-and-device.
[14] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, et T. J. Marks, « p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.pnas.org. [Consulté le: 03-sept-2014].
[15] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. CRC Press, 2012.
[16] A. Capasso, L. Salamandra, A. Di Carlo, J. M. Bell, et N. Motta, « Low-temperature synthesis of carbon nanotubes on indium tin oxide electrodes for organic solar cells », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 3, p. 524‑532, juill. 2012.

Chapitre 5 : Croissance d'une couche en conditions extrêmes de contact intermittent

5.1. **Influence des paramètres** 144
5.1.1. Recherches des paramètres AFM exacerbant la croissance 144
5.1.1.1. *Influence de la fréquence d'oscillation* 144
5.1.1.2. *Influence de la force d'appui* 145
5.1.1.3. *Influence de la vitesse de balayage* 148
5.1.1.4. *Influence de l'amplitude d'oscillation* 150
5.1.1.5. *Premières conclusions* 151
5.1.2. Influence d'autres paramètres 152
5.1.2.1. *Influence de la polarisation* 152
5.1.2.2. *Influence du substrat* 153
5.1.2.3. *Influence de la propreté de la surface de l'échantillon* 155
5.1.2.4. *Influence de l'atmosphère* 156
5.1.2.5. *Conclusion* 156
5.2. **Investigations sur la nature de la matière formée** 157
5.2.1. Préparation des échantillons 157
5.2.2. Analyses XPS et Auger des échantillons 158
5.2.2.1. *Spectroscopie XPS* 158
5.2.2.2. *Spectroscopie Auger* 159
5.2.2.3. *Cartographies en énergie* 160
5.2.3. Caractérisation des pointes 162
5.2.3.1. *Images MEB de la pointe AFM* 164
5.2.3.2. *Cartographies EDX de la pointe AFM* 164
5.2.4. Caractérisation de la surface de l'échantillon 167
5.2.4.1. *Images MEB de la surface de l'échantillon* 167
5.2.4.2. *Spectres EDX de la surface de l'échantillon* 168
5.2.5. Discussion 168
5.2.6. Conclusion 170
Références de ce chapitre 171

Durant la phase de mise au point de la technique, après avoir constaté les inconvénients (relatifs) des échantillons d'or et de HOPG, nous avions cherché à étudier d'autres types de matériaux présentant des propriétés mécaniques et électriques stables. Parmi ceux-ci figuraient des échantillons composés d'une couche de 100nm de platine sur un substrat de silicium.
Contrairement à notre attente, nous avons observé au cours des balayages successifs sur ce type de matériau une augmentation progressive de la résistance. De plus, des scans de taille plus importante autour de la zone préalablement sollicitée ont révélé que cette modification s'accompagnait d'une augmentation locale de hauteur, donnant une impression de croissance ou de dépôt de matière. La figure 5-1 montre un exemple de résultat obtenu. Durant la suite de cette étude, nous ferons référence à ce phénomène en parlant de « croissance ».

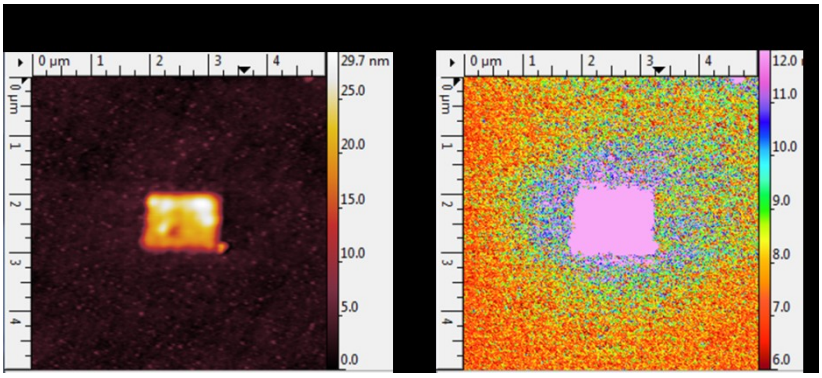


Figure 5-1: Images topographique (à gauche) et électrique (à droite) présentant le phénomène de croissance. (Pointe diamant sur une surface de platine, Fmax=200nN, fréquence de 2kHz, amplitude de 62nm, 0,2l/s, Vpol=-1V)

En constatant ce phénomène, nous nous sommes demandé quelle pouvait bien en être la cause. Dans un premier temps, nous avons pensé que ce phénomène pouvait être lié à une réaction d'oxydo-réduction. Cependant, comme les variations de hauteur pouvaient dépasser la dizaine de nanomètres, en fonction des réglages AFM, nous avons tout d'abord écarté cette hypothèse.
Nous avons ensuite fait le rapprochement entre ce phénomène et des observations faites lors d'expérimentations antérieures où par exemple, sur un point fixe (sans balayage), il arrivait que la résistance mesurée augmente au cours du temps à un point tel qu'elle ne soit plus mesurable par le Résiscope, comme nous pouvons le voir sur l'exemple de la figure 5-2.

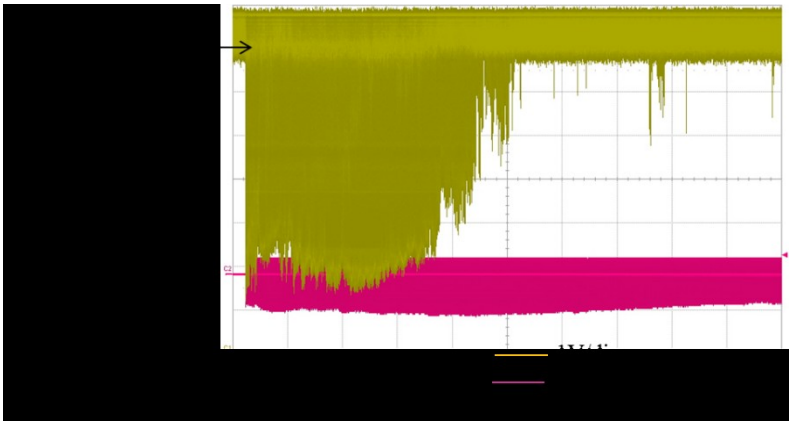


Figure 5-2: Oscillogramme montrant l'évolution sur 20s de la déflexion et du signal électrique en mode de force pulsée en statique (sans balayage). (Diamant, surface de platine, f=512Hz, F=50nN, Vpol=-1V)

Afin de mieux comprendre l'origine de ces modifications locales, nous avons cherché quels paramètres de balayage ont une influence sur ce phénomène. Nous allons voir ainsi l'influence de la fréquence d'oscillation, de la force d'appui, de la vitesse de balayage et enfin de l'amplitude d'oscillation sur ce phénomène de croissance. Pour cette étude, la même procédure a été suivie : dans un premier temps, un balayage de 1µm a été effectué avec des conditions expérimentales particulières ; dans un deuxième temps, un balayage de 5µm a été réalisé au même endroit dans le but d'imager l'influence du premier balayage sur la surface de l'échantillon (*cf.* figure 5-3), en prenant comme paramètres : force d'appui maximale : 50nN, fréquence 1000Hz, amplitude 62nm, vitesse de balayage : 1l/s. Les deux balayages sont toujours effectués du bas vers le haut. Dans les descriptions des prochaines figures de cette partie, seuls les paramètres des premiers balayages seront précisés.

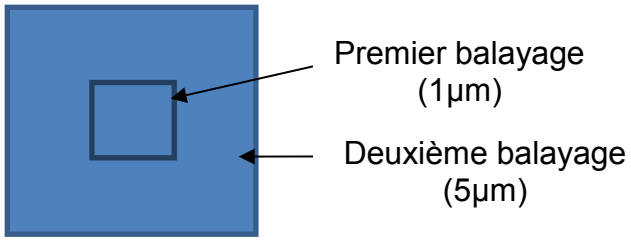


Figure 5-3: Schéma de principes des expériences réalisées dans cette partie. Premier balayage de 1µm de côté avec des conditions expérimentales particulières. Deuxième balayage de 5µm de côté, au même endroit (force d'appui : 50nN, fréquence 1000Hz, vitesse de balayage : 1l/s, taille de balayage : 5µm).

5.1. Influence des paramètres

5.1.1. Recherches des paramètres AFM exacerbant la croissance

5.1.1.1. Influence de la fréquence d'oscillation

Dans cette partie, nous allons mesurer l'influence de la fréquence d'oscillation sur ce phénomène de croissance. La figure 5-4 montre les résultats obtenus à 100Hz, 1000Hz 2000Hz. Hormis la fréquence, les autres paramètres restent identiques à ceux utilisés pour le deuxième scan.

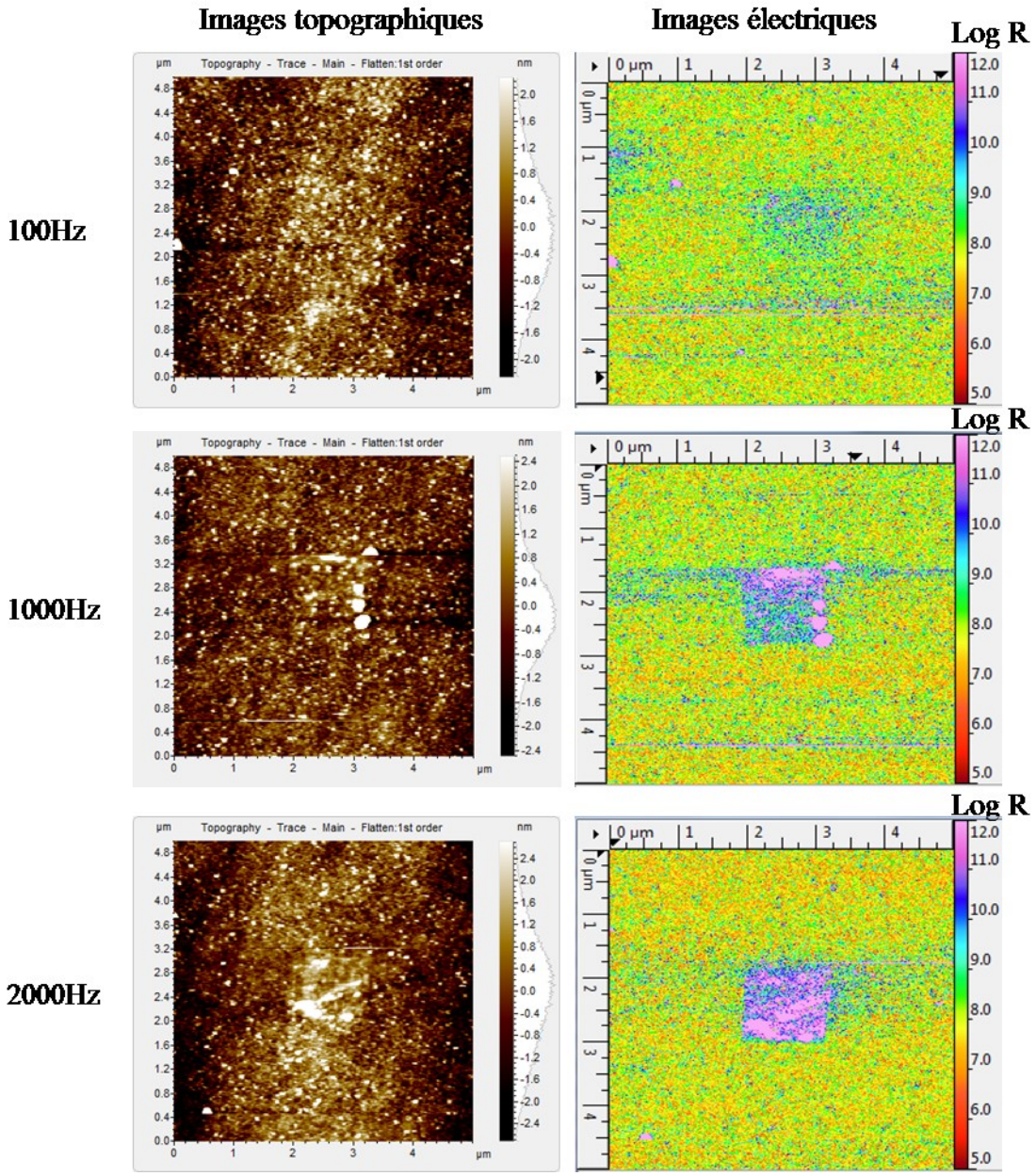


Figure 5-4:Images topographiques (à gauche) et électriques (à droite) d'une surface de platine, réalisées à différentes fréquences. (Diamant, surface de platine, Fmax= 50nN, amplitude de 62nm, 1l/s, Vpol=-1V)

Cet exemple montre, aussi bien sur les images de topographie que de résistance, que plus la fréquence de balayage est élevée, plus le phénomène de croissance est important.

5.1.1.2. Influence de la force d'appui

Nous allons maintenant faire varier la force d'appui. La figure 5-5 présente les résultats obtenus avec des forces d'appui de 15nN, 50nN et 200nN. Dans tous les cas, la fréquence d'oscillation est de 1000Hz, l'amplitude de 62nm et la vitesse de balayage de 1l/s.

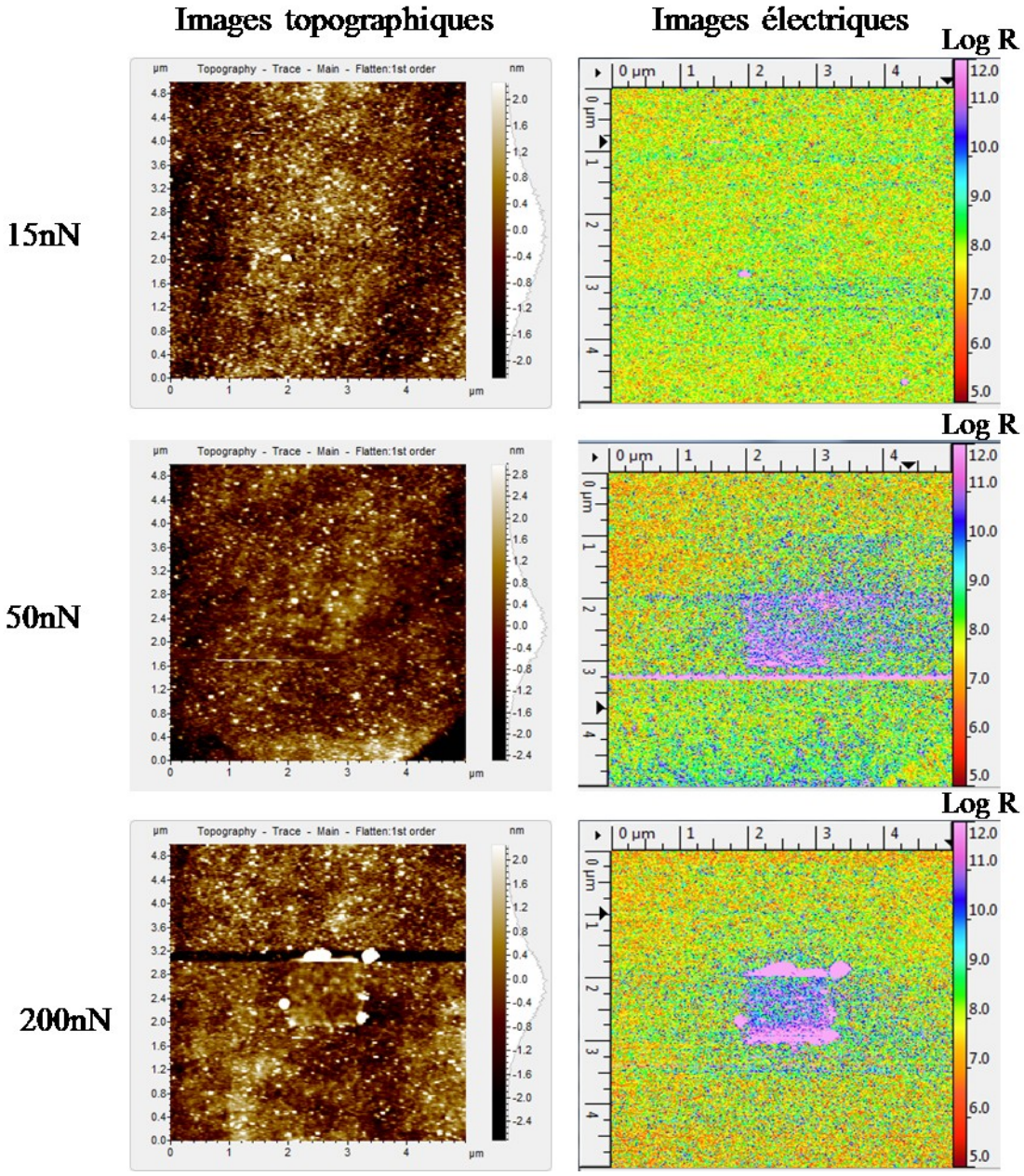


Figure 5-5: Images topographiques (à gauche) et électriques (à droite) d'une surface de platine, réalisées à différentes forces d'appui. (Diamant, surface de platine f=1000Hz, amplitude de 62nm, 1l/s, Vpol=-1V)

Concernant les images électriques, nous voyons une augmentation de la résistance en fonction de la force d'appui. En revanche, sur les images topographiques, nous ne distinguons aucune modification à 15nN et 50nN mais nous observons qu'à 200nN des amas se sont formées autour de la zone de balayage. Ces amas pourraient résulter de la friction de la pointe sur l'échantillon qui repousserait de la matière (contamination) en bout de trace. Afin de bien s'assurer que la pointe ne fait pas que repousser de la matière, nous avons fait varier la force d'appui au cours du balayage, en passant progressivement de 50nN à 250nN avec des paliers de 50nN. Nous voyons les résultats sur la figure 5-6.

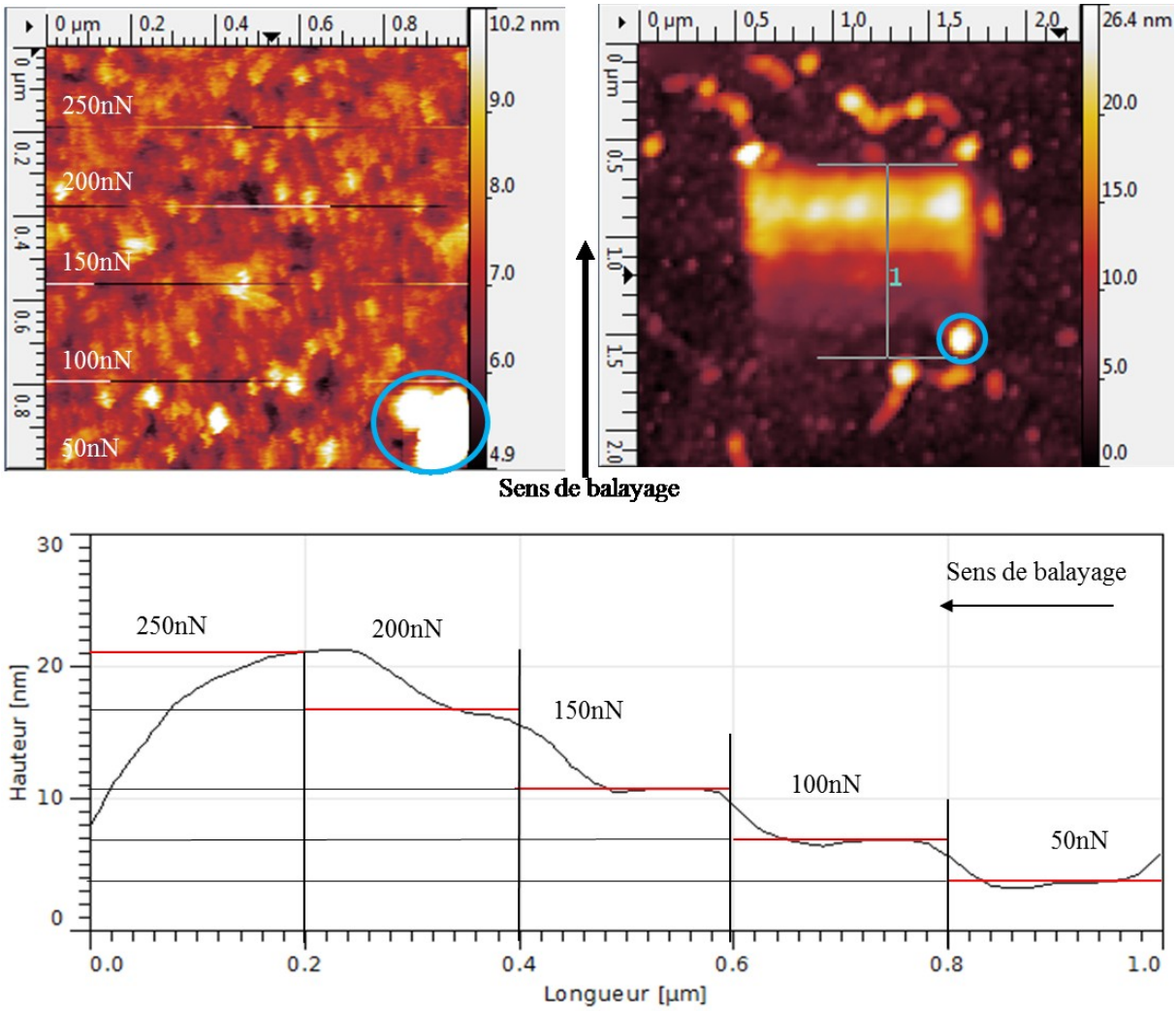


Figure 5-6: Images topographiques de 1µm (en haut à gauche) où la force d'appui augmente par paliers de 50nN à 250nN. Image topographique de 2,3µm (en haut à droite) permettant de visualiser l'influence du premier balayage sur la surface. En bas, le profil moyenné de la zone sélectionnée sur l'image de 2,3µm. (Diamant, surface de platine f=2000Hz, amplitude de 62nm, 0,2l/s, Vpol=-1V)

L'image en haut à gauche est acquise en augmentant la force d'appui par paliers de 50nN tous les 0,2µm. Un pic présent en bas à droite (cercle bleu) est facilement reconnaissable sur l'image de 2,3µm. Sur cette image, les strates de différentes couleurs correspondent aux différentes forces d'appui. Le profil de cette image placé en dessous montre la hauteur de chacune des strates. Nous voyons ainsi 5 hauteurs différentes, en comptant le niveau de référence : 4nm pour 50nN, 7nm pour 100nN, 11nm pour 150nN, 17nm pour 200nN et 21nm pour 250nN. Plus la force augmente, plus la variation de hauteur est importante. Cependant, pour une force d'appui de 250nN, nous constatons une diminution progressive de la hauteur, qui pourrait être causée par une sorte d'affaissement de la matière formée suite à l'arrêt du premier balayage.

Afin de vérifier cela, nous avons réalisé la même expérience mais avec une variation de force symétrique, c'est-à-dire que nous augmentons dans un premier temps la force d'appui, puis nous la diminuons de la même manière. De plus, afin de garder les mêmes distances parcourues par la pointe, le premier balayage est réalisé sur une surface de 1µm × 2µm. Les résultats sont présentés sur la figure 5-7.

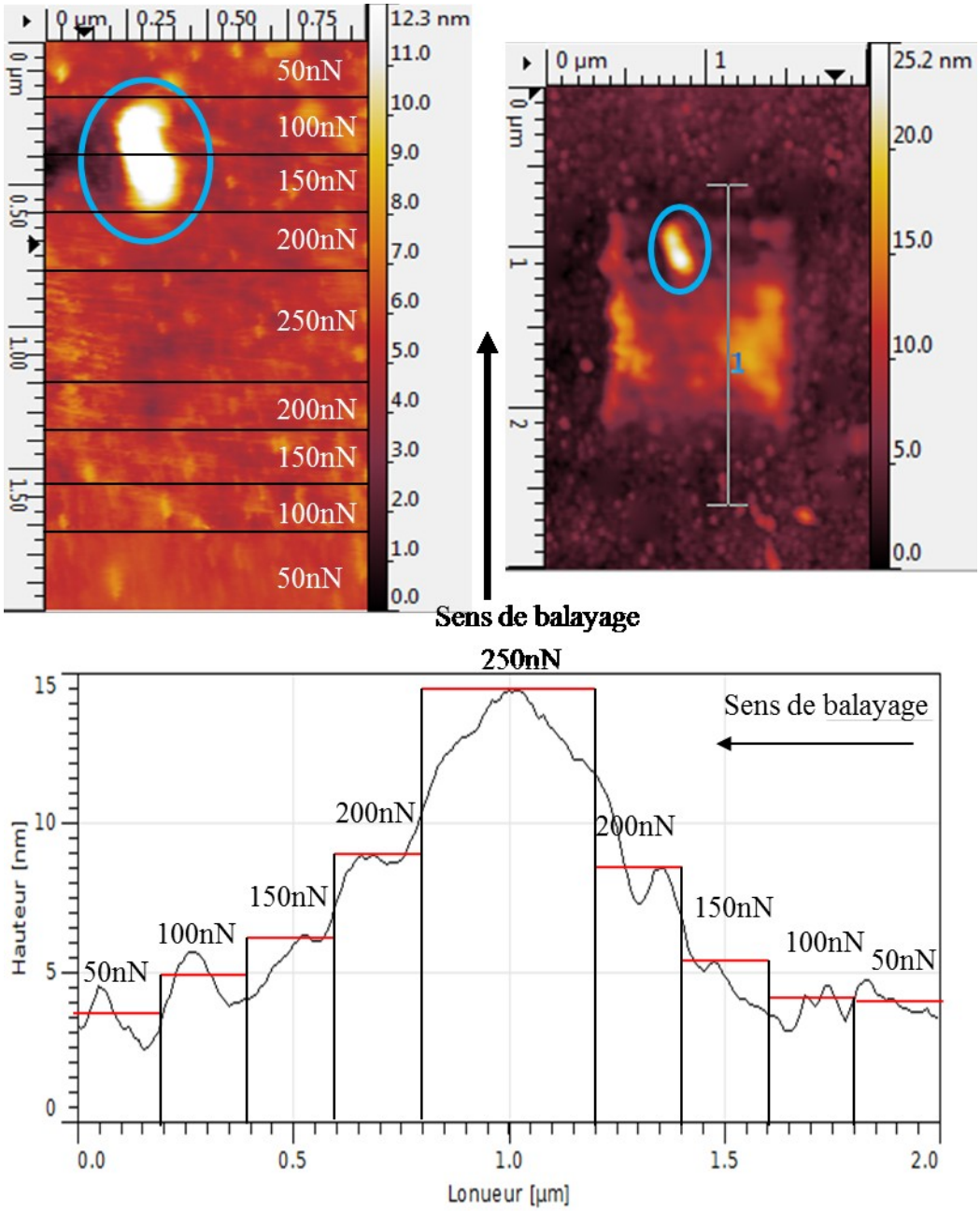


Figure 5-7: Images topographiques pour différentes forces d'appui (50-100-150-200-250-200-150-100-50 nN) sur une surface de platine (en haut à gauche, 1µm x 2µm). Image topographique de 2µm x 3µm (en haut à droite) permettant de visualiser l'influence du premier balayage sur la surface. En bas, le profil de l'image de 2µm x 3µm. (Diamant, surface de platine f=2000Hz, amplitude de 62nm, 0,2l/s, Vpol=-1V).

Sur cette figure, nous constatons que le dépôt formé est symétrique, ce qui montre que la pointe ne déplace pas de matière mais en fait croître. Par ailleurs, contrairement à ce qui a été observé sur la figure 5-6, la matière formée à 250nN est cette fois maintenue en place par symétrie du volume formé.

5.1.1.3. Influence de la vitesse de balayage

Sur la figure 5-8, nous montrons les images topographiques et électriques obtenues pour trois valeurs de la vitesse de balayage : 0,25l/s, 1l/s et 3l/s. La force d'appui est de 50nN, l'amplitude est de 62nm et la fréquence d'oscillation est de 1000Hz.

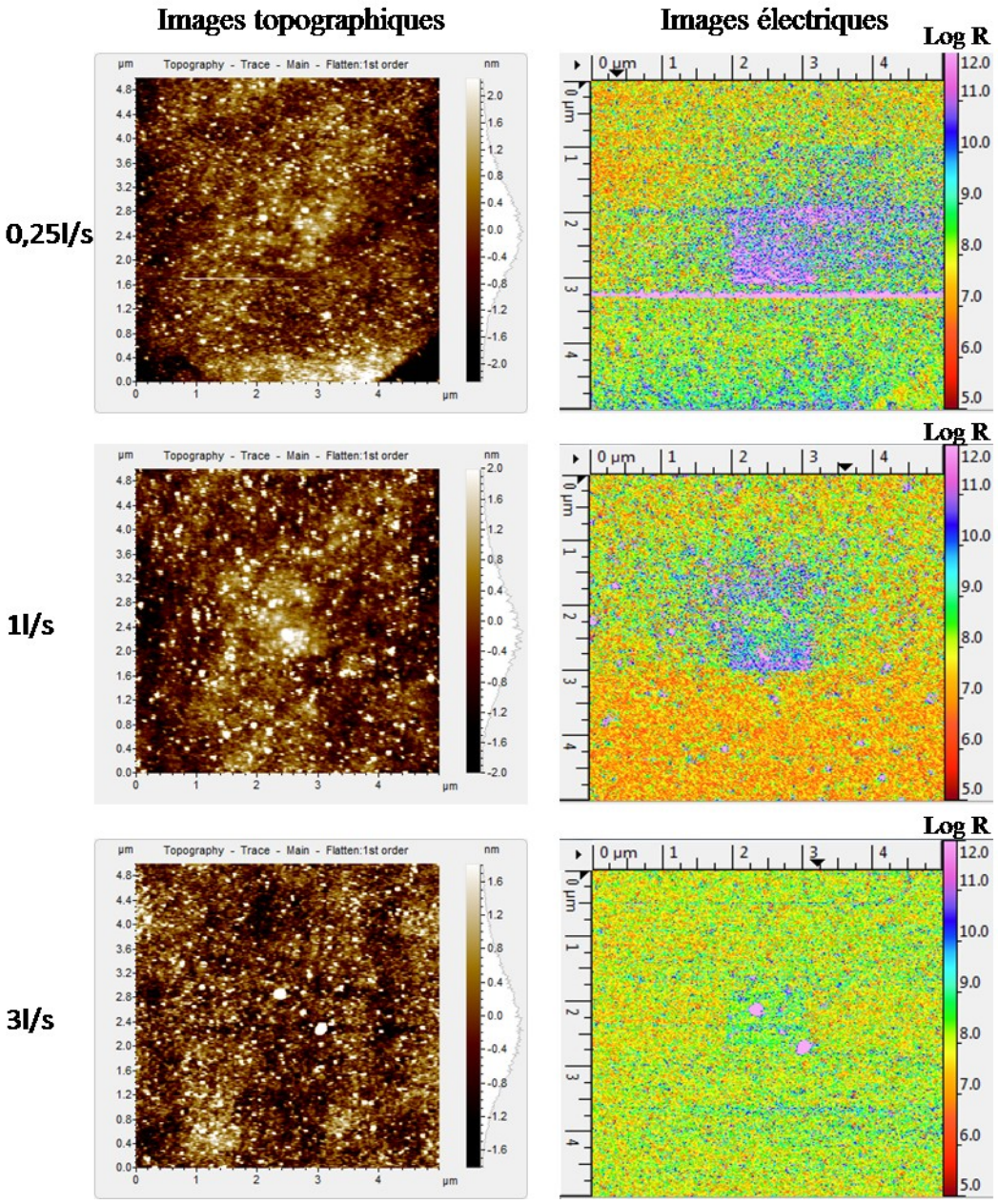


Figure 5-8: Images topographiques (à gauche) et électriques (à droite) d'une surface de platine, réalisées à différentes vitesses de balayage. (Diamant, surface de platine f=1000Hz, F=50nN, amplitude de 62nm, Vpol=-1V)

Sur les images électriques, nous observons une extension progressive de la zone plus résistante concomitante à la diminution de la vitesse de balayage. En revanche, aucune modification notable n'est constatée sur les images topographiques. Cet exemple montre une influence moindre de la vitesse de balayage sur le phénomène de croissance par rapport à la force d'appui et à la fréquence d'oscillation.

5.1.1.4. Influence de l'amplitude d'oscillation

Sur la figure 5-9, nous montrons les images topographiques et électriques obtenues pour trois valeurs de l'amplitude d'oscillation : 62nm, 300nm et 620nm. La force d'appui est de 50nN, la vitesse de balayage est de 1l/s et la fréquence d'oscillation est de 1000Hz.

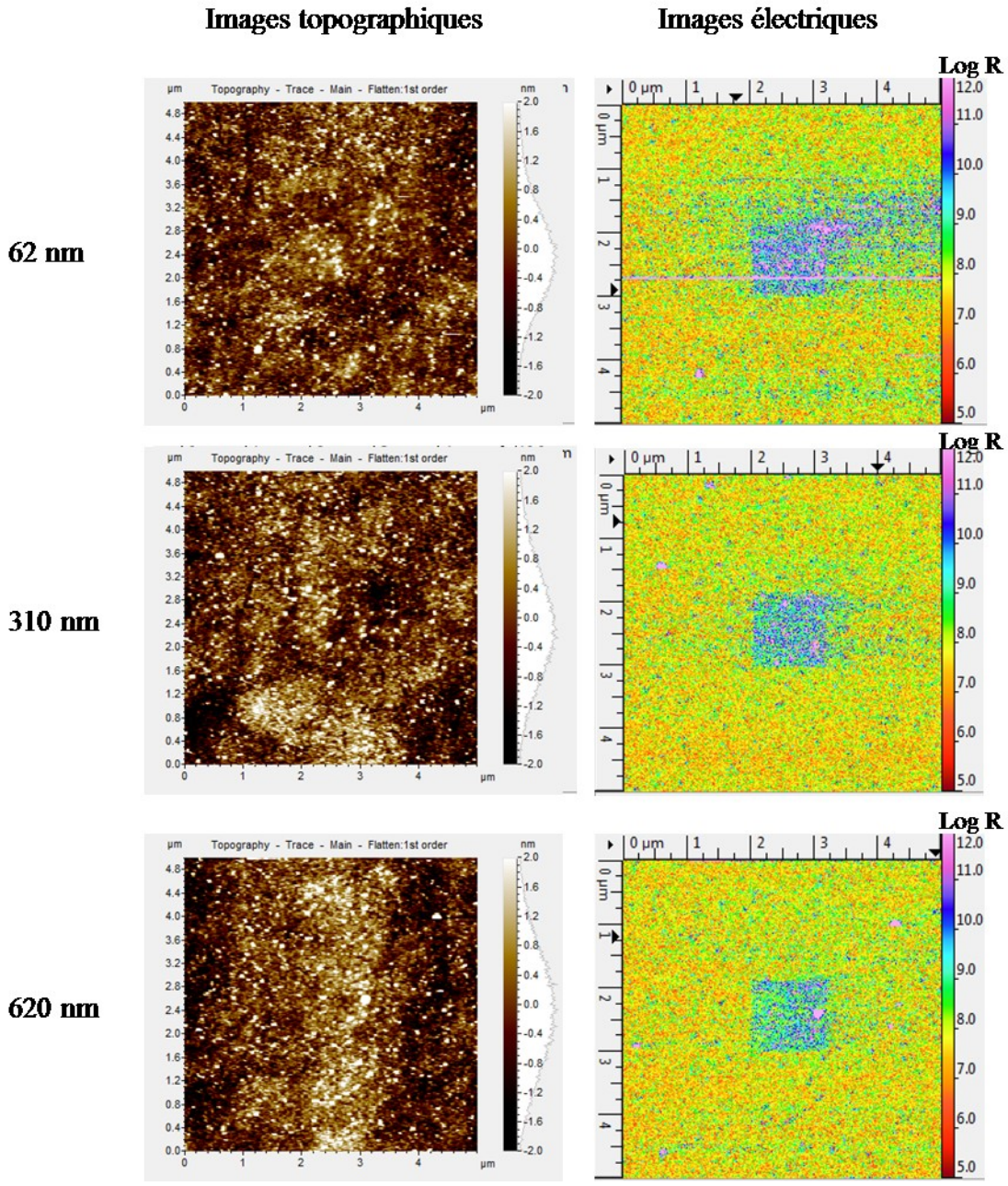


Figure 5-9: Images topographiques (à gauche) et électriques (à droite) d'une surface de platine, réalisées à différentes valeurs d'amplitude d'oscillation. (Diamant, surface de platine f=1000Hz, F=50nN, 1l/s, Vpol=-1V)

Sur les images électriques, la zone centrale balayée initialement à faible amplitude semble un peu plus résistante que celles balayées avec des amplitudes plus élevées. Aucune modification n'est constatée sur les images topographiques.

Cependant, lorsque d'autres paramètres favorisant la croissance sont employés, alors l'effet de l'amplitude d'oscillation est bien plus visible. La figure 5-10 présente les résultats obtenus

pour les mêmes amplitudes d'oscillation mais avec une force maximale et une fréquence d'oscillation plus élevées, ainsi qu'une vitesse de balayage plus faible.

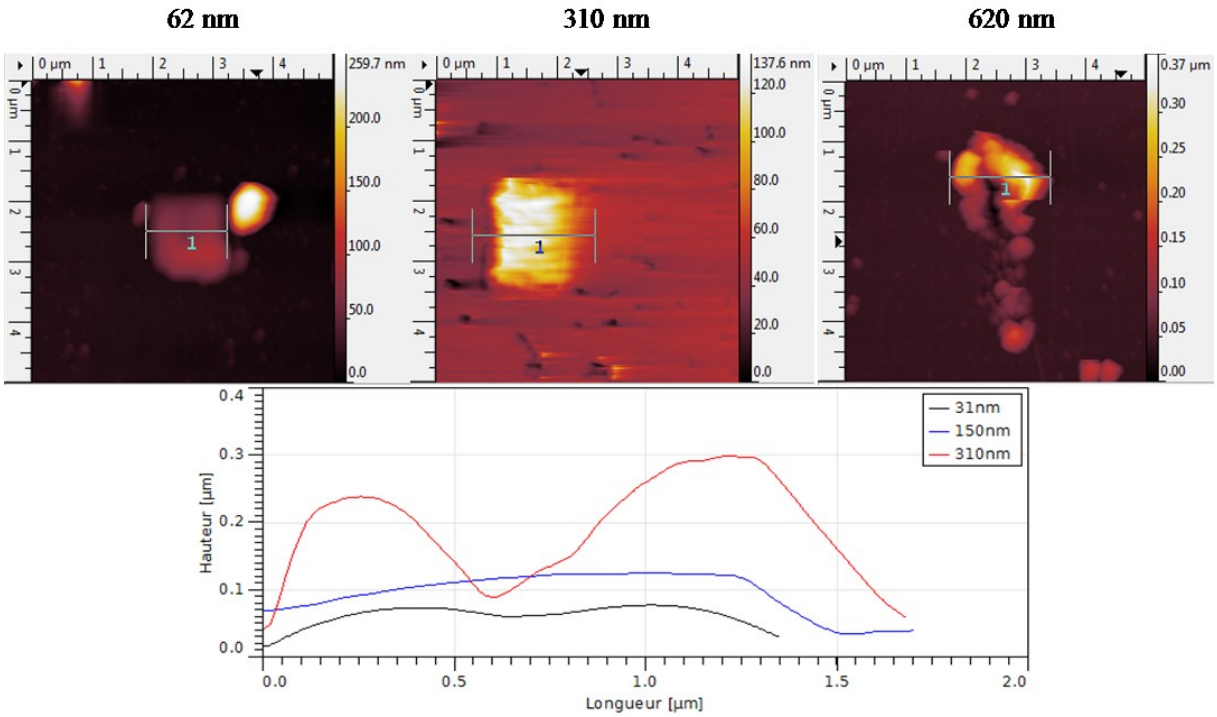


Figure 5-10: Images topographiques obtenues sur une surface de platine pour différentes valeurs d'amplitude (en haut) et profils de ces images (en bas). (Diamant, surface de platine f=2kHz, F=200nN, 0,2l/s, Vpol=-1V)

Dans ces conditions, les résultats sont bien différents de ceux de la figure 5-9. Nous mesurons une croissance respective d'environ 60nm, 120nm et 250nm pour les amplitudes d'oscillation de 62nm, 300nm et 620nm. Plus l'amplitude d'oscillation est importante, plus la croissance est importante.
Nous montrons ainsi que, contrairement à la force d'appui et à la fréquence qui ont une forte influence directe, l'amplitude d'oscillation joue un rôle secondaire d'accentuation dès lors que les conditions de croissance sont réunies.
Sur l'image de droite, nous observons qu'une partie de la matière a été déplacée vers le bas. Cela pourrait être dû au déplacement de la pointe pour initier le second balayage plus large.

5.1.1.5. Premières conclusions

Ces différentes expériences montrent qu'il est nécessaire de mettre en œuvre des conditions expérimentales particulières pour obtenir le phénomène de croissance et que les différents paramètres sont liés. Plus précisément, il ressort que les paramètres les plus influents sur la croissance sont la fréquence d'oscillation, la force d'appui et la vitesse de balayage. Ceci tend à indiquer que la croissance est favorisée par les frottements (liés à la force d'appui) et la distance entre deux contacts successifs (conditionnée par la fréquence et la vitesse de balayage).
Pour optimiser les paramètres, nous avons choisi une force d'appui ainsi qu'une fréquence élevées, de valeurs respectives 200nN et 2000Hz. Nous avons également choisi une vitesse de

balayage lente, de 0,2l/s. Nous avons finalement gardé une amplitude de 62nm puisqu'avec cette valeur la hauteur de matière formée est déjà assez importante et qu'une hauteur plus grande présente des risques d'affaissement. Un exemple de modification de la surface obtenue avec ces paramètres est présenté sur la figure 5-11. On voit que la hauteur de la matière formée atteint 60nm.

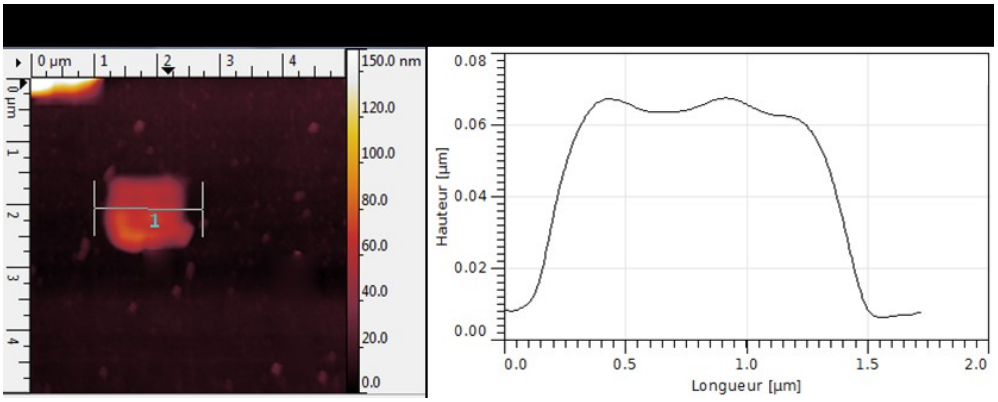


Figure 5-11: A gauche, image topographique d'une surface de platine en cumulant une force élevée(200nN), une fréquence élevée (2000Hz) et une vitesse de balayage faible (0,2l/s) et une amplitude faible (62nm) A droite le profil correspondant.

Ces expériences ne permettent pas de conclure sur l'origine du phénomène. Nous allons maintenant observer l'influence de paramètres non liés à l'actionnement de l'AFM.

5.1.2. Influence d'autres paramètres

5.1.2.1. Influence de la polarisation

Au début de ce chapitre, nous avions écarté l'hypothèse d'une réaction d'oxydo-réduction pour expliquer le phénomène de croissance. Nous allons cependant vérifier cette hypothèse sur un échantillon sensible à l'oxydation : le silicium. Nous allons pour cela modifier la tension de polarisation au cours du balayage en passant alternativement de +1V à -1V. Les images obtenues sont présentées sur la figure 5-12.

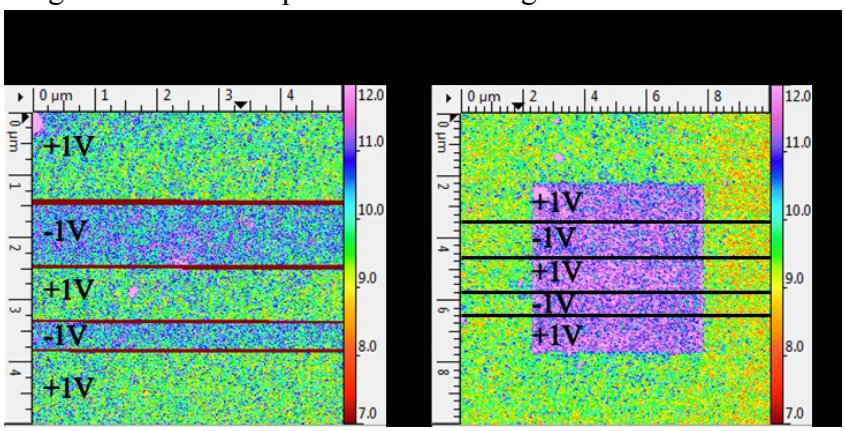


Figure 5-12: Images électriques d'une même surface de silicium. L'image de gauche correspond à un 1er balayage de 5µm de côté en faisant alternativement varier la tension de polarisation de +1V à -1V. L'image de droite présente la cartographie obtenue en agrandissant la zone de balayage à 10µm et en restant à une tension de polarisation de -1V. (Pointe diamant, échantillon de silicium, fréquence de 1000Hz, Fmax=50nN, vitesse : 1l/s, amplitude : 62nm)

Si la résistance augmentait uniquement à cause d'une réaction d'oxydo-réduction liée à la polarisation nous devrions obtenir des bandes sur l'image de droite. Comme ce n'est pas le cas, cela signifie qu'un autre phénomène est impliqué et que cet essai ne permet pas de conclure.
Afin d'exclure toute influence d'origine électrique, nous avons repris le matériau initial (platine) sur lequel nous avions observé la croissance d'une substance isolante, et nous avons réalisé le premier balayage de 1µm en désactivant la polarisation (fil débranché) et en connectant l'échantillon à la masse du système de mesure. Dans ces conditions, nous obtenons les résultats présentés sur la figure 5-13.

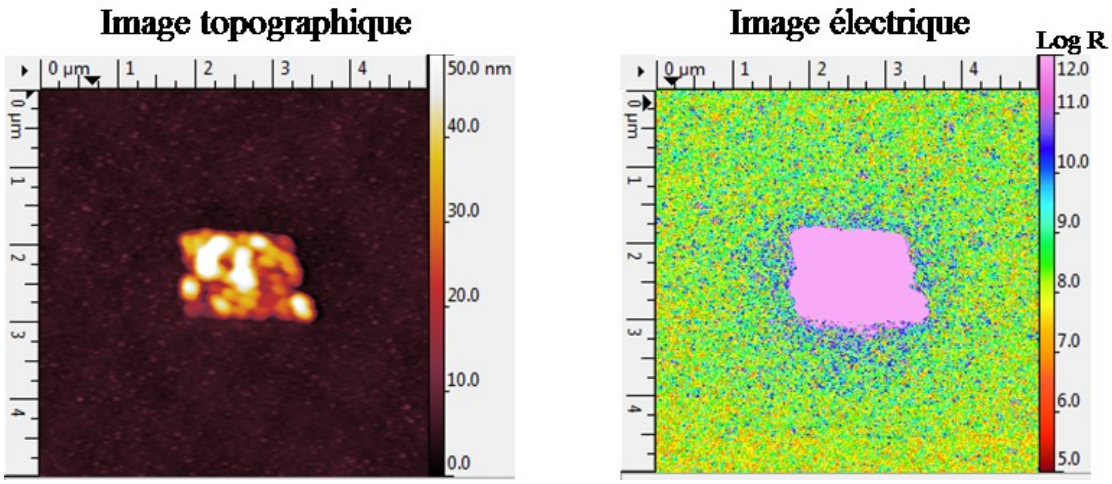


Figure 5-13: Images topographique (à gauche) et électrique (à droite) d'une surface de platine. La zone centrale a été balayée en l'absence de polarisation et avec l'échantillon relié à la masse.

Comme pour les mesures précédentes effectuées sous polarisation, nous constatons à nouveau le phénomène de croissance d'une substance isolante, qui ne résulte donc pas d'une réaction d'oxydo-réduction.

5.1.2.2. Influence du substrat

Nous avons jusqu'ici observé le phénomène de croissance sur du platine et du silicium. Nous allons maintenant chercher si le même phénomène peut se produire sur des matériaux différents. La figure 5-14 présente les résultats obtenus sur le titane, le HOPG (après clivage), l'or et l'oxyde de silicium.

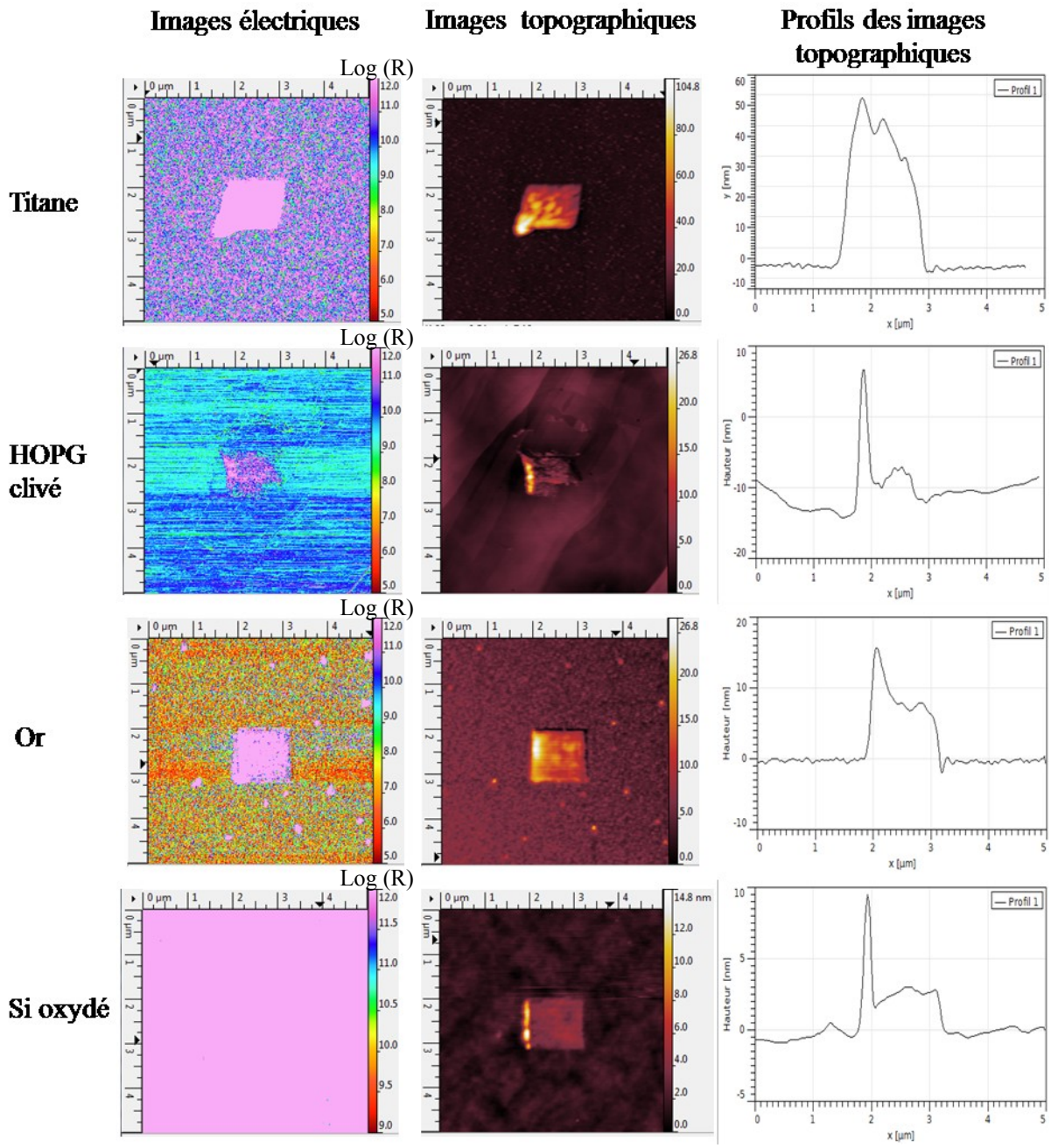


Figure 5-14: Images électriques (à gauche), topographiques (au centre) et profils des images topographiques (à droite) du phénomène de croissance sur différent matériaux. (F= 2kHz, amplitude : 62nm, force d'appui : 200nN, polarisation :-1V par la pointe, vitesse de balayage : 0,2l/s, pointe diamant).

Matériaux	Platine	Titane	HOPG c livé	Or	Silicium
Croissance moyenne (nm)	41.7	50.0	2.3	8.3	2.3
Ecart-type (nm)	6.3	2.5	0.3	0.8	0.6

Tableau 5-1 : Hauteur moyenne de matière formée mesurée sur différents matériaux (3 essais par matériau).

Le phénomène de croissance est toujours présent, quel que soit le substrat utilisé. Cependant, la hauteur de matière formée peut être très variable (*cf.* tableau 5-1). En particulier, nous observons que le platine et le titane permettent une croissance bien plus importante que les

autres matériaux. Ces matériaux sont connus pour leurs propriétés catalytiques [1-3], qui pourraient jouer un rôle dans ce phénomène. Nous constatons également que les hauteurs de matière formée les plus faibles correspondent aux substrats les mieux nettoyés (HOPG fraichement clivé, silicium oxydé).

5.1.2.3. Influence de la propreté de la surface de l'échantillon

Nous avons cherché à confirmer l'influence de la propreté de la surface sur la croissance. Dans cette optique, nous avons réalisé deux essais sur du HOPG, l'un sur une surface fraichement exfoliée, l'autre sur une surface ayant passé plus d'une semaine à l'air libre.

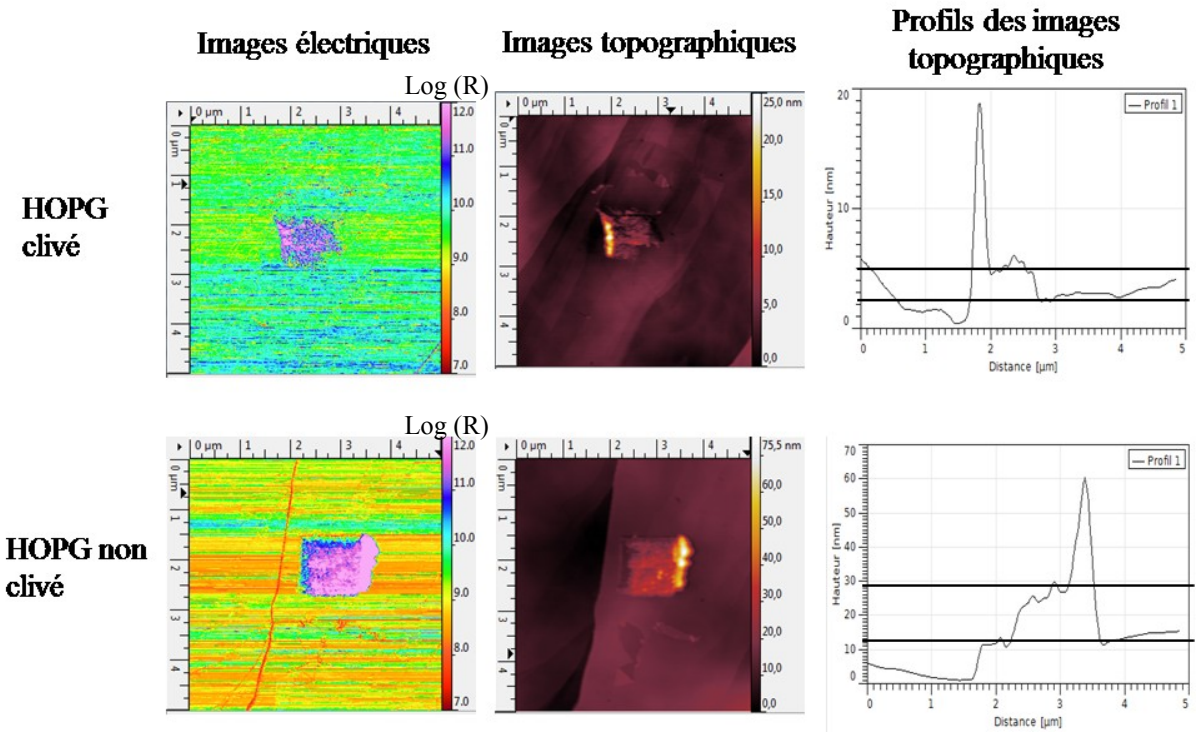


Figure 5-15: Images électriques à gauche, images topographiques au centre et profils des images topographiques à droite d'une surface de HOPG. En haut: HOPG fraichement clivé, en bas: HOPG contaminé par l'air. (Pointe: diamant, fréquence: 2kHz, F=200nN-Vpol=-1V, vitesse de balayage : 0,2l/s)

Matériaux	HOPG clivé	HOPG contaminé
Croissance moyenne (nm)	2,3	14,3
Ecart-type (nm)	0,3	1,1

Tableau 5-2 : Moyenne de croissance mesurée sur du HOPG clivé ou non (3 essais dans chaque cas).

La figure 5-15 présente les résultats obtenus. Nous constatons bien dans les deux cas une croissance, mais elle est bien plus importante sur la surface contaminée (14,3nm) que sur la surface propre (2,3nm).

La contamination présente sur les surfaces se compose principalement de substances carbonées [4] qui jouent peut-être aussi un rôle dans le phénomène de croissance. Cette contamination étant le plus souvent apportée par l'atmosphère environnante, nous allons maintenant étudier l'influence de celle-ci.

5.1.2.4. Influence de l'atmosphère

Pour étudier l'influence de l'atmosphère sur le phénomène de croissance, nous allons comparer des essais réalisés sans précaution particulière dans la pièce et des essais effectués dans une enceinte sous azote dans le but d'avoir une atmosphère propre avec une humidité proche de 0%.

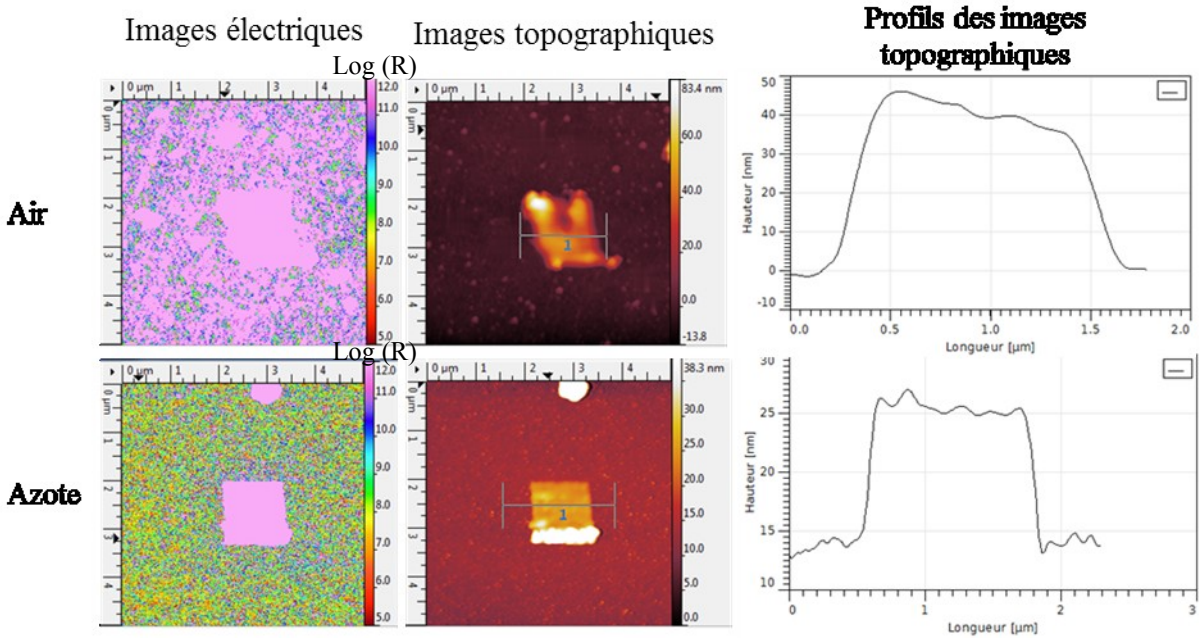


Figure 5-16: Images électriques à gauche, images topographiques au centre et profils des images topographiques à droite d'une surface de platine. En haut : à l'air ambiant, en bas: sous azote. (Pointe: diamant, fréquence: 2kHz, F=200nN, Vpol= -1V, vitesse de balayage : 0,2l/s)

Matériaux	platine	Platine + azote
Croissance moyenne (nm)	41,7	14,0
Ecart-type (nm)	6,3	2,6

Tableau 5-3: Moyenne de croissance mesurée sur du platine dans un environnement à l'air ambient ou sous azote (3 essais dans chaque cas).

La figure 5-16 montre l'influence de l'atmosphère environnante sur le phénomène de croissance. Nous avons bien dans les deux cas une croissance, plus importante sous air (41,7nm) que sous azote (14,0nm).

5.1.2.5. Conclusion

Le phénomène de croissance est présent sur des substrats variés et est indépendant de la polarisation, ce qui exclut une origine liée à l'oxydation. Cela est de plus confirmé par la survenue de ce phénomène sur des matériaux non oxydables comme l'or ou le HOPG. Par ailleurs, les matériaux ayant des propriétés catalytiques amplifient le phénomène. L'influence

de la contamination (propreté de la surface de l'échantillon, atmosphère ambiante) suggère que la couche de croissance pourrait résulter de réactions favorisées par ces propriétés catalytiques. L'AFM ne pouvant nous apporter de plus amples informations, il est nécessaire, pour aller plus loin, d'utiliser d'autres techniques d'investigation, afin de déterminer la nature de la matière formée.

5.2. Investigations sur la nature de la matière formée

Dans un premier temps, nous caractériserons les zones de croissance par des techniques de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et Auger (AES), puis dans un second temps par des mesures par microscopie électronique à balayage (MEB) et par analyse dispersive en énergie (EDX). Le principe de ces différentes techniques est sommairement exposé en annexe.

5.2.1. Préparation des échantillons

Les matériaux sur lesquels le phénomène de croissance est le plus important sont le titane et le platine. Afin de retrouver les zones balayées en AFM par les techniques de caractérisation citées ci-dessus, il est nécessaire d'avoir des points de repère. Pour cela nous avons choisi de déposer une grille d'or sur l'échantillon à caractériser, ce qui nous a conduits à utiliser préférentiellement le titane car les spectres d'énergie en XPS de l'or et du platine sont très similaires [5]. La figure suivante montre la grille d'or déposée sur la surface de titane.

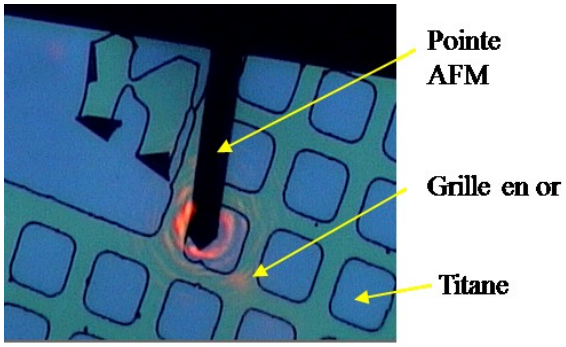


Figure 5-17: Image par le système de visualisation intégré de l'AFM d'une surface de titane avec dépôt d'une grille d'or.

Les balayages utilisés jusqu'ici pour réaliser la croissance faisaient 1µm de côté, ce qui convient pour réaliser les mesures Auger, puisque le spot incident a un diamètre de l'ordre de 100nm, mais est insuffisant pour les mesures XPS pour lesquelles le spot a un diamètre de l'ordre de 10µm. Il a donc été nécessaire d'augmenter la surface du balayage. Cependant, pour des contraintes de temps, un compromis a dû être trouvé afin de conserver des conditions de balayage proches de celles utilisées jusqu'à présent. Nous nous sommes ainsi restreint à une largeur de balayage de 5µm, avec une réduction de la vitesse de balayage de 0,2l/s à 0,04l/s, et une augmentation de la résolution de 256 pixels/ligne à 1024 pixels/ligne. Dans ces conditions, une seule image nécessite plus de 7 heures de balayage. Nous voyons sur la figure 5-18 le résultat obtenu.

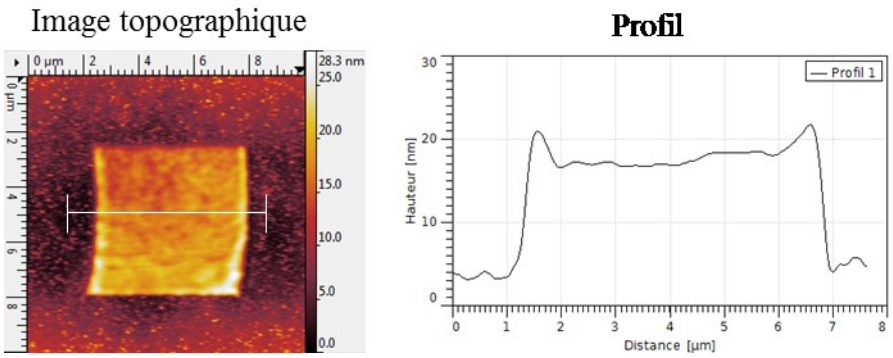


Figure 5-18: Images topographique (à gauche) et profil de la croissance (à droite) sur l'échantillon de titane. (Pointe: diamant, fréquence: 2kHz, F=200nN-Vpol=-1V par la pointe, vitesse de balayage : 0,04l/s, résolution : 1024pixel/ligne).

Sur l'image de gauche, nous voyons le résultat de la croissance obtenue avec les paramètres cités et sur l'image de droite, le profil correspondant. L'augmentation de hauteur est relativement faible puisqu'elle est d'environ 15 nm, alors que nous avons obtenu environ 50nm pour un balayage de 1µm (*cf.* figure 5-14). Cette différence provient probablement de la relative propreté de la surface. Cependant, l'épaisseur obtenue est suffisante pour les mesures XPS et Auger qui caractérisent les premiers nanomètres de la surface.

5.2.2. Analyses XPS et Auger des échantillons

5.2.2.1. Spectroscopie XPS

Pour réaliser les mesures de spectroscopie XPS, nous avons utilisé un spectromètre PHI 5000 VersaProbe [6]. Afin de localiser la zone balayée par l'AFM, nous utilisons l'image des électrons secondaires induits par la source d'électrons (image MEB) qui a une meilleure résolution que celle des électrons secondaires induits par la souce X (image SXI). Cette dernière image permet cependant de s'assurer que l'analyse XPS est réalisée sur les zones d'intérêt. La figure 5-19 montre des images typiques obtenues.

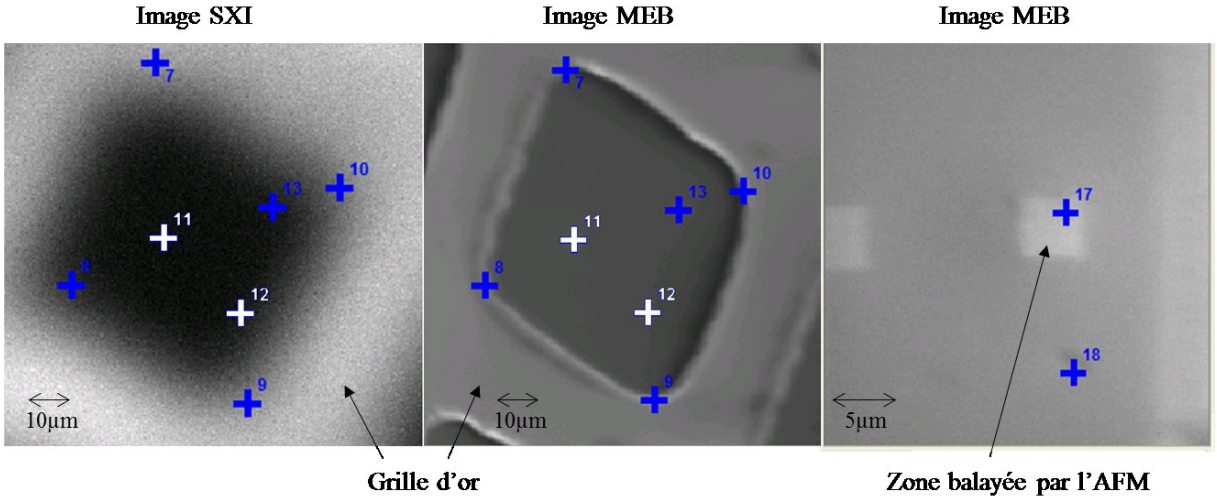


Figure 5-19: Images d'électrons secondaires induits par la source X (à gauche, dimensions 250 µm x 250 µm) et induits par la source d'électrons (au centre et à droite).

Nous réalisons ensuite des spectres en énergie dans la zone balayée par l'AFM et sur d'autres zones de la surface qui serviront de zones de référence. Ces premiers spectres permettent de déterminer les éléments présents dans ces zones. Ensuite, nous nous attardons plus particulièrement sur les énergies correspondant aux éléments détectés. Les résultats sont montrés sur la figure 5-20, avec à gauche ceux de la zone balayée (point 11) et à droite ceux d'une zone non balayée (point 12).

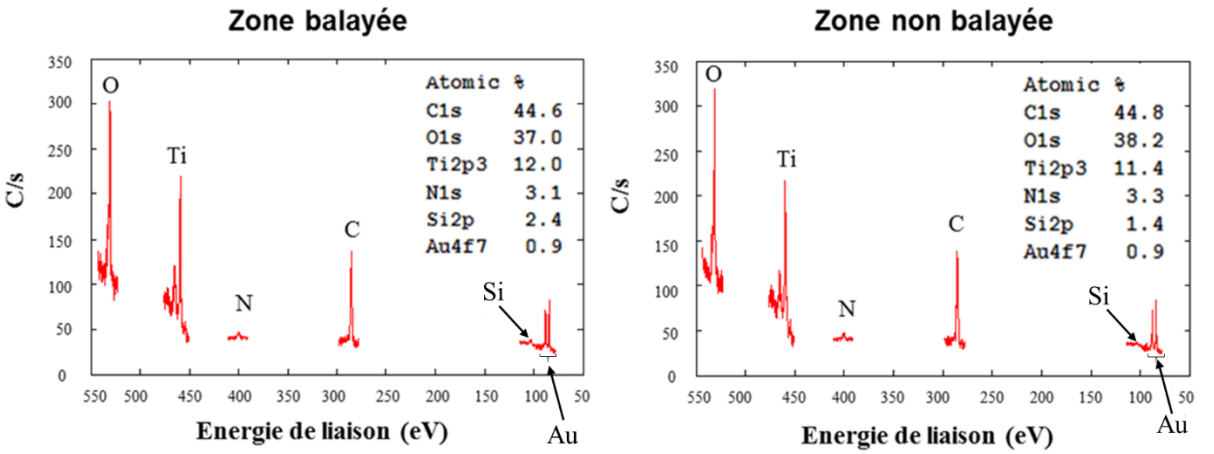


Figure 5-20:Concentrations atomiques déterminées sur les spectres détaillés. Résultats de la zone balayée à gauche et d'une zone non balayée à droite.

L'abondance de carbone et d'oxygène est due à la contamination de l'échantillon lors de son exposition à l'air. La concentration de titane est pratiquement la même pour les deux zones. Cela vient probablement du fait que le spot de l'XPS, de 10µm de diamètre, n'était pas bien centré sur la zone balayée. Nous constatons par ailleurs qu'il y a un peu plus de silicium sur cette zone. Néanmoins, l'écart n'est pas assez significatif pour en tirer des conclusions. La dimension des balayages est probablement trop faible.
Pour gagner en résolution spatiale (x, y), il est nécessaire de réaliser des analyses par spectroscopie Auger. Cependant la profondeur analysée en Auger (de l'ordre de 2nm) n'est pas aussi importante que celle analysée en XPS (de l'ordre de 5nm).

5.2.2.2. Spectroscopie Auger

Nous allons donc maintenant réaliser le même type d'expérience mais cette fois-ci en utilisant la spectroscopie Auger, sur des zones différentes de celles utilisées précédemment. Des spectres en énergie sont effectués sur des zones balayées et non balayées par l'AFM, et nous nous attardons plus particulièrement sur les énergies correspondant aux éléments présents sur la surface. Les résultats sont montrés sur la figure 5-21, avec à gauche ceux de la zone balayée et à droite ceux d'une zone non balayée.

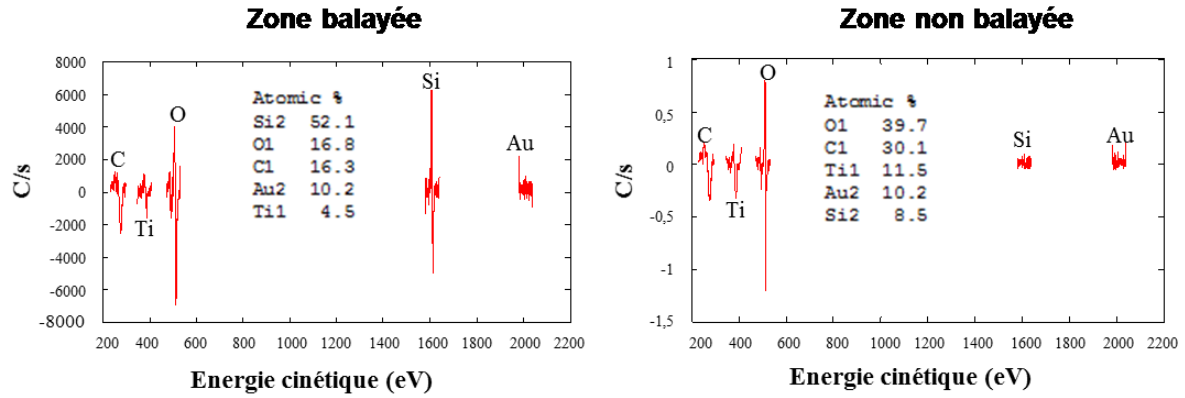


Figure 5-21: Concentrations atomiques déterminées sur les spectres détaillés. Résultats de la zone balayée à gauche et d'une zone non balayée à droite.

Cette fois ci, nous constatons des différences significatives entre zone balayée et zone non balayée. Sur la zone balayée, le silicium est l'élément majoritaire ; suivent le carbone et le l'oxygène dans des proportions similaires, puis l'or et enfin un peu de titane. La présence d'or provient sûrement des étapes de dépôt de la grille.
Sur la zone non balayée, l'oxygène et le carbone sont les composés les plus présents. Nous retrouvons ensuite du titane et de l'or, dans des proportions similaires et enfin du silicium.
La concentration importante en silicium sur la zone balayée est étonnante. En effet, le substrat de l'échantillon est issu d'un wafer de silicium, mais la couche de titane déposée dessus a une épaisseur de 100nm et la spectroscopie Auger ne peut donc pas détecter le silicium sous-jacent. L'autre source potentielle de silicium est le cœur de la pointe normalement revêtue de diamant. Cela impliquerait que soit le revêtement s'est fissuré, soit le bout de la pointe s'est cassé, mettant alors le silicium en contact avec l'échantillon.
Nous allons chercher à confirmer ces résultats provenant de points précis sur des zones plus étendues et nous allons pour cela réaliser des cartographies en énergie.

5.2.2.3. Cartographies en énergie

Nous allons dans un premier temps analyser les spectres d'énergie correspondant aux différents éléments observés dans la partie précédente. La figure 5-22 présente les résultats obtenus pour une zone balayée par l'AFM (courbes rouges) et une zone vierge de la surface de l'échantillon (courbes bleues) ; les zones sont repérées 17 et 18 sur le cliché MEB de droite de la figure 5-19. Les graphes sont centrés sur l'énergie de chacun des éléments concernés.

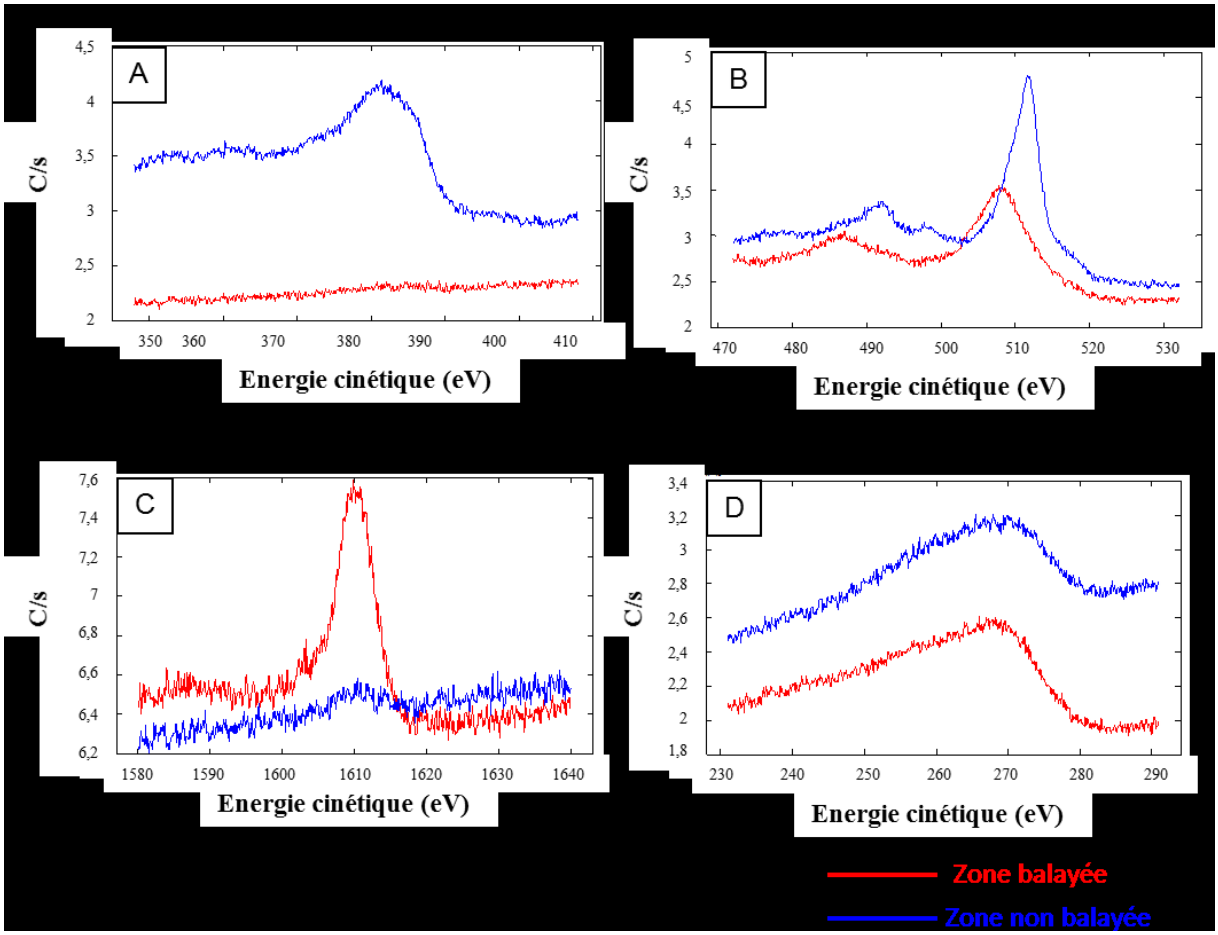


Figure 5-22: Spectres d'énergie Auger de différents éléments (A : titane, B : oxygène, C : silicium, D : carbone) sur surface de titane. Les courbes rouges correspondent à la zone balayée en AFM et les courbes bleues à celle non balayée.

Sur le graphe 5-22A (titane), on distingue facilement le pic indiquant la présence de ce métal pour la zone non balayée. En revanche, il n'y a aucun pic pour la zone balayée, attestant que les autres matériaux recouvrent bien le titane.
Sur le graphe 5-22B (oxygène), un pic est présent pour chacune des deux zones, mais les pics sont décalés en énergie. Cela signifie que les liaisons chimiques de l'oxygène dans les deux régions ne sont pas les mêmes : dans la zone balayée il est lié au silicium, tandis que dans la zone non balayée il est lié au titane.
Sur le graphe 5-22C (silicium), nous distinguons à peine un pic pour la zone non balayée alors qu'il est bien visible sur la zone balayée. Cela signifie qu'il y a bien plus de silicium sur la zone balayée.
Enfin, sur le graphe 5-22D (carbone), nous distinguons bien un pic très large pour les deux zones.

A partir de ces spectres, il est possible de balayer la surface de l'échantillon en ne prenant en compte que les électrons d'énergie correspondant aux pics sélectionnés. La figure 5-23 montre les cartographies obtenues. Pour les différentes cartes, plus la couleur est claire, plus l'élément correspondant est en quantité importante. De plus, le contraste se fait par rapport à la hauteur maximale du pic par rapport au bruit de fond.

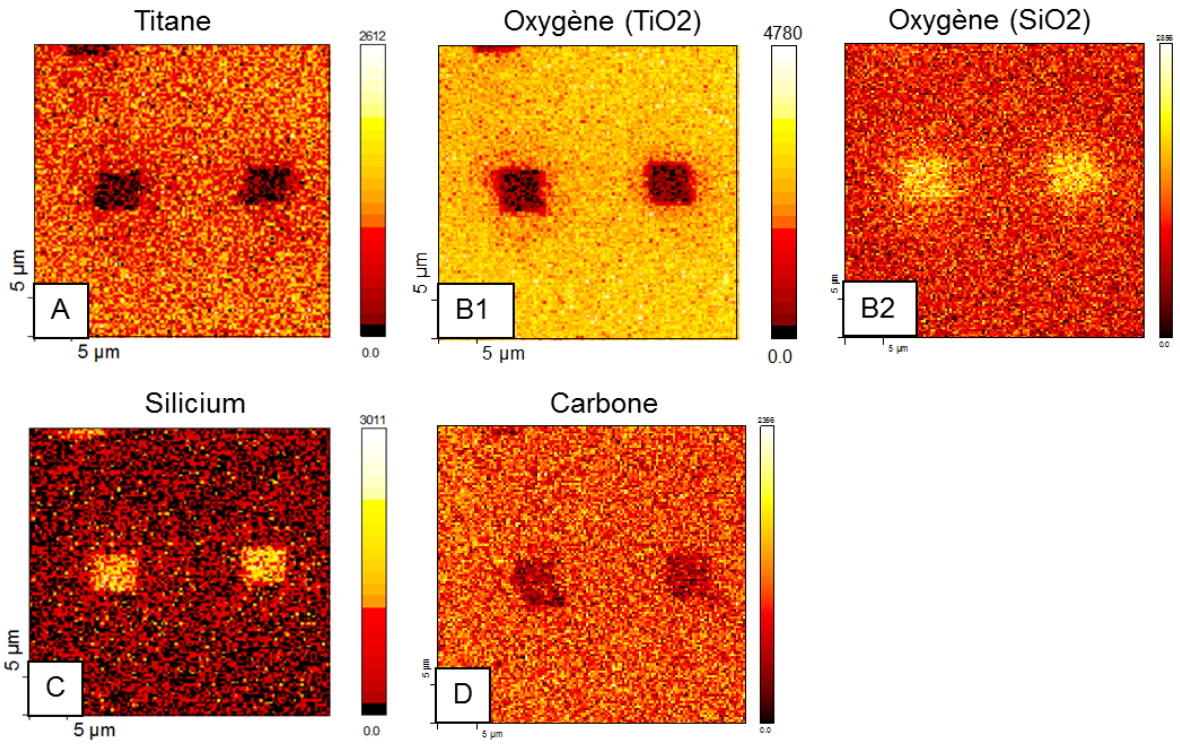


Figure 5-23: Cartographie en énergie de différents éléments chimiques (A : carbone, B1 : oxygène, B2 : oxygène, C : titane, D : silicium) sur et autour des zones balayé par l'AFM.

Sur la carte 5-23A, nous constatons qu'il y a moins de titane sur les zones balayées.
Il y a deux cartes pour l'oxygène car on voit sur la figure 5-23B que les pics majoritaires des deux zones sont décalés en énergie. Nous observons sur la carte 5-23B1 qu'il y a moins d'oxygène lié au titane sur les zones balayées et sur la carte 5-23B2 qu'il y a plus d'oxygène lié au silicium sur les zones balayées.
Sur la carte 5-23C, nous voyons qu'il y a plus de silicium sur les zones balayées.
Enfin, sur la carte 5-23D, il apparaît moins de carbone sur les zones balayées.

Nous obtenons les mêmes tendances que précédemment sur les spectres locaux (figure 5-21), ce qui montre l'homogénéité des couches formées. La présence de silicium sur l'ensemble de la zone balayée suggère que des particules de ce matériau ont été apportées par la pointe. Nous allons donc maintenant chercher à mettre en évidence une éventuelle dégradation des pointes.

5.2.3. Caractérisation des pointes

Pour ce volet d'étude, nous avons réalisé une nouvelle série d'essais pour lesquels les pointes ont systématiquement été observées au MEB avant et après utilisation. Par ailleurs, afin de rendre plus sévères les conditions de contact et d'exacerber ainsi l'usure de la pointe, nous avons augmenté la force d'appui par rapport aux expériences précédentes, tout en gardant les autres paramètres identiques. Nous avons réalisé sur un échantillon de titane 16 balayages de 1µm de côté à 600nN, puis 8 à 1200nN et enfin 8 à 2400nN, afin de chercher une éventuelle progression dans la quantité de matière formée sur la surface (l'amplitude

d'oscillation a été ajustée de manière à conserver le même temps de contact quelle que soit la force). Les volumes formés ont été déterminés à l'aide du logiciel Gwyddion suivant le protocole décrit sur la figure 5-24.

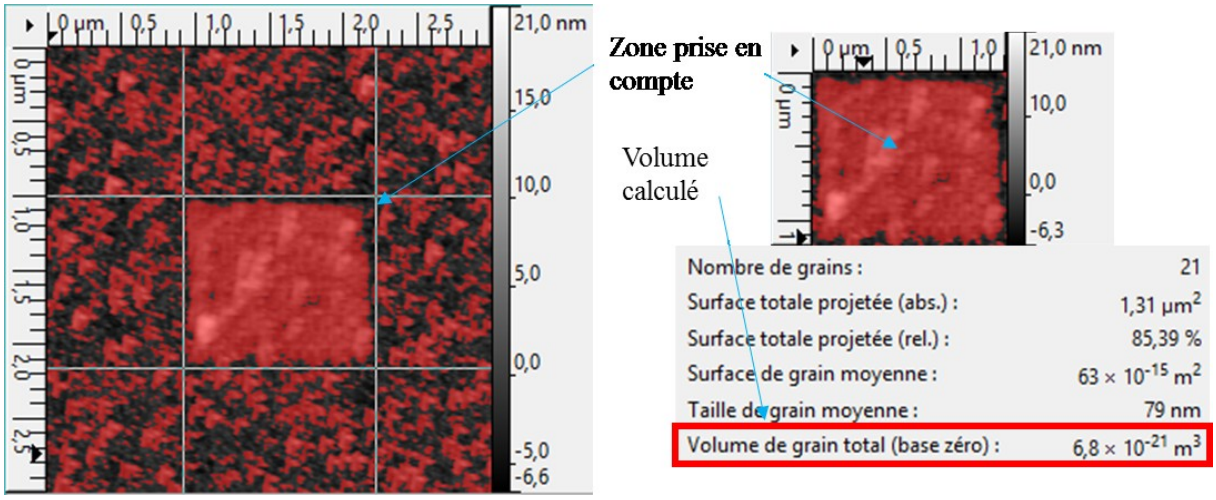


Figure 5-24:Procédé utilisé pour calculer le volume des dépôts, avec à gauche l'image topographique réalisée après une étape de dépôt. La tache rouge représente la surface considérée et l'image de droite indique le volume de la zone considérée. La valeur de volume choisie (base zéro) correspond au volume calculé par rapport au plan le plus bas (z=0).

L'évolution du volume formé au cours des balayages est présentée sur la figure 5-25. Nous remarquons que les 3 premiers balayages donnent lieu à un volume de matière formée relativement faible, inférieur à 0,01µm^3. Ensuite, de manière générale, plus le nombre de balayages augmente pour une même force d'appui, plus le volume formé s'accroît globalement.



Figure 5-25:Volume formé sur la surface de titane pour chacun des balayages réalisés par la pointe diamant. (Balayage 1 à 16, Fmax =600nN ; balayage 17 à 25, Fmax=1200nN, balayage 25 à 32 Fmax=2400nN). Volume total déposé : 1µm^3

Avec cette pointe, le volume total formé est de l'ordre de 1µm^3. Si on devait supposer que ce volume de matière formée provient uniquement de la pointe, cela impliquerait une dégradation importante de l'apex de celle-ci qui devrait pouvoir être observée au MEB.

5.2.3.1. Images MEB de la pointe AFM

La figure 5-26 présente les images de la pointe impliquée dans la série de balayages de la partie précédente, à gauche à l'état neuf et à droite après utilisation.

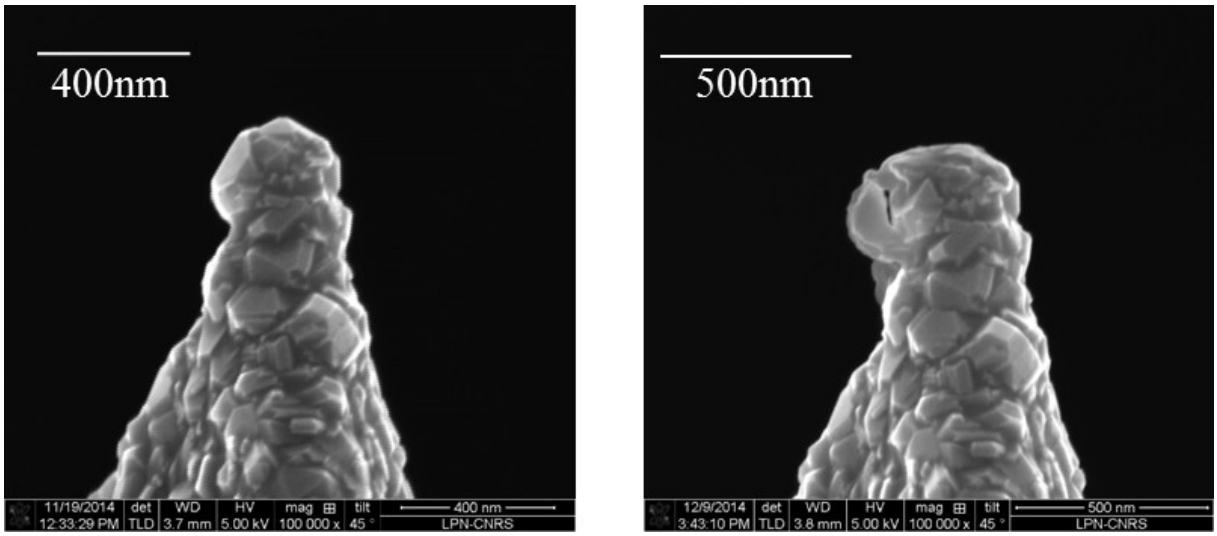


Figure 5-26:Images MEB d'une pointe diamant neuve à gauche et après utilisation à droite. (Grossissement x100 000, MEB MAGELLAN, LPN)

Sur l'image de la pointe neuve, nous distinguons les cristaux de diamant et l'extrémité de la pointe est composée d'un unique cristal. Sur l'image de la même pointe après utilisation (les 32 balayages avec des forces d'appui variant de 600nN jusqu'à 2400nN), l'apex apparaît poli et le cristal situé sur le côté gauche semble commencer à se détacher. Cependant, la pointe n'est pas tronquée et le revêtement de diamant est toujours présent. Nous voyons donc que le volume correspondant à la partie dégradée de l'extrémité de la pointe est bien inférieur au volume de matière formée évalué au paragraphe précédent. L'origine de cette matière est donc à chercher ailleurs. Néanmoins, la cassure du revêtement peut permettre à du silicium du cœur de la pointe de sortir de celle-ci, ce qui expliquerait la présence de ce matériau observée par XPS et Auger.

5.2.3.2. Cartographies EDX de la pointe AFM

Afin de préciser les espèces présentes à l'extrémité de la pointe, nous avons ensuite réalisé sur celle-ci des mesures EDX permettant de déterminer la composition chimique de la zone observée. L'image ci-dessous présente les résultats pour une énergie incidente de 5keV.

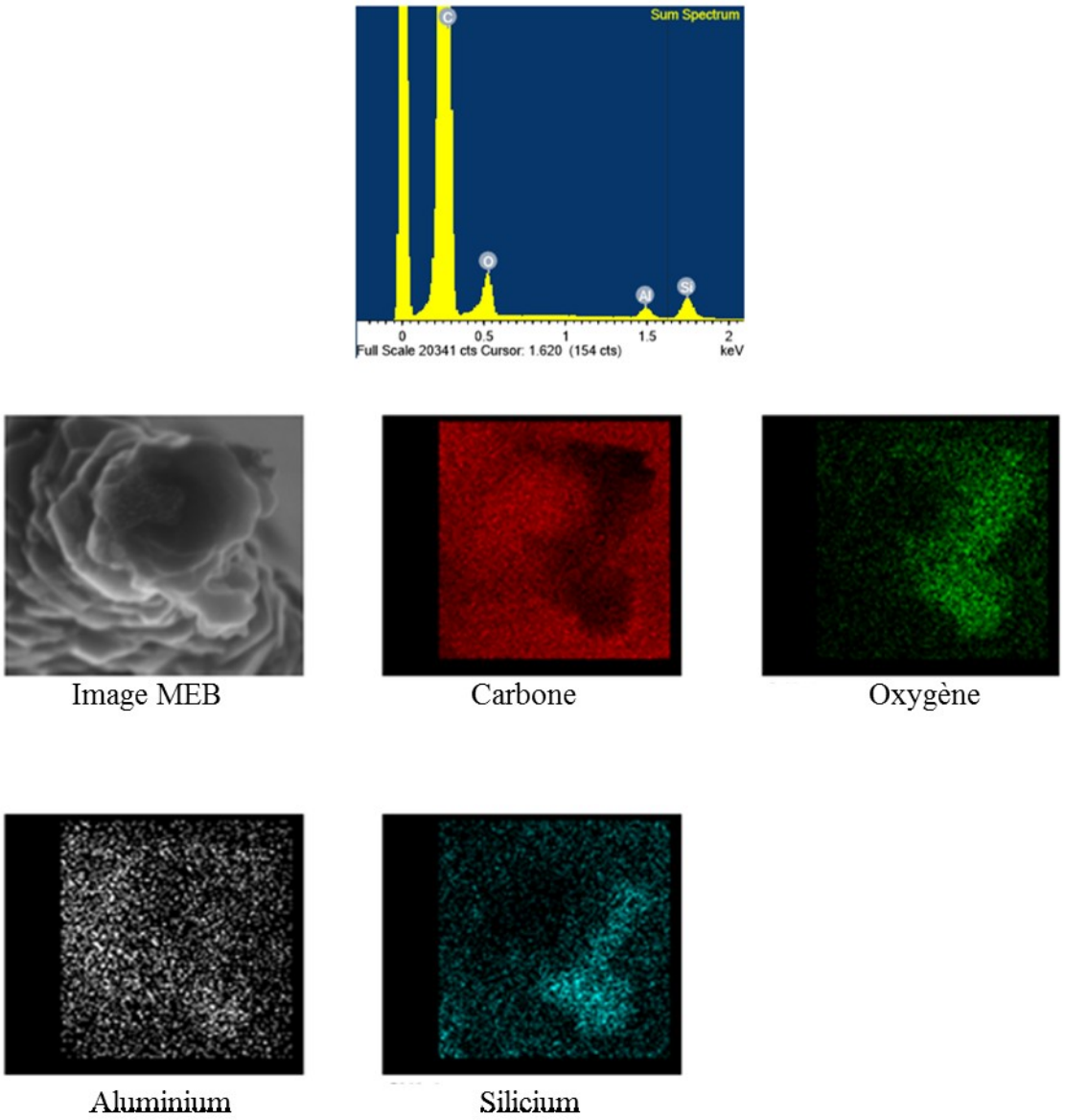


Figure 5-27:Image MEB, spectre et cartographies EDX du sommet de la pointe AFM utilisée (cœur en silicium et revêtement en diamant). (Energie des électrons : 5keV, MEB MAGELLAN, LPN)

Le spectre fait apparaître la composition chimique sur l'ensemble de la zone cartographiée, visualisée par l'image MEB. Les éléments présents sont le carbone, l'oxygène, l'aluminium et le silicium. La présence de carbone est majoritairement due au revêtement diamant de la pointe. On remarque sur la partie droite de la carte de cet élément, une zone plus sombre où la quantité de carbone est plus faible. On observe sur cette zone la présence simultanée de silicium et d'oxygène, signifiant la présence de SiO_2. Cela pourrait correspondre à la zone où la pointe était en contact avec la surface de l'échantillon. Quant à la présence d'aluminium, répartie de manière homogène sur l'ensemble de la carte, elle est probablement due à la métallisation de la face supérieure qui permet la réflexion du laser de l'AFM.

En augmentant l'énergie du faisceau, les électrons pénètrent plus dans la matière. Cela peut également permettre de trouver des éléments plus lourds tels que le titane. En passant à 10keV, nous obtenons les résultats de la figure 5-28 ci-dessous.

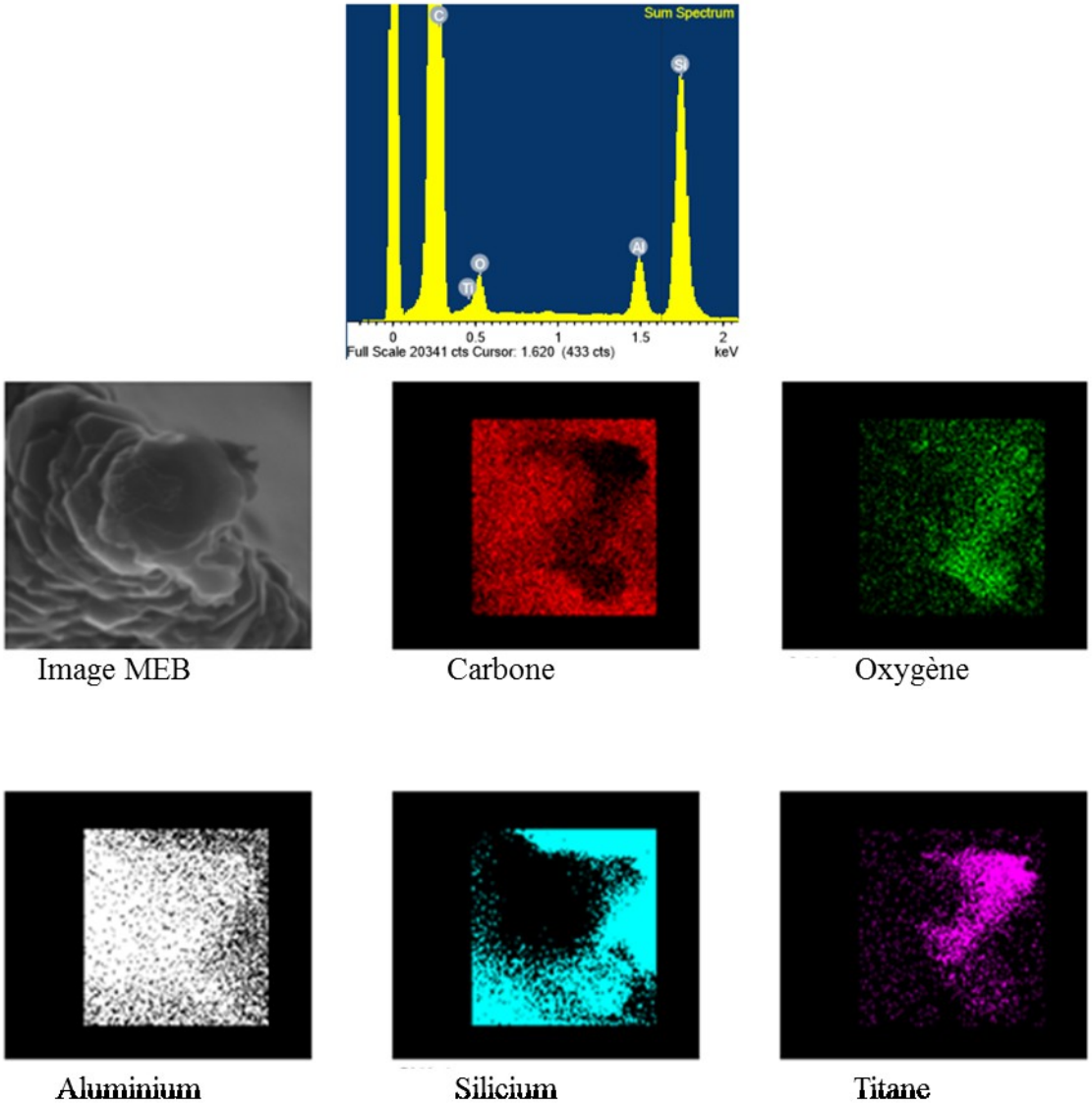


Figure 5-28: Image MEB, spectre et cartographies EDX du sommet de la pointe AFM utilisée (cœur en silicium et revêtement en diamant). (Energie des électrons : 10keV, MEB MAGELLAN, LPN)

Nous retrouvons les mêmes éléments que précédemment, dans des proportions différentes, auxquels s'ajoute maintenant le titane, qui se trouve lui aussi dans la zone où le carbone est présent en faible quantité. La présence de titane sur la pointe ne peut provenir que d'un transfert de matière de l'échantillon lors des impacts successifs ; ceci renforce l'hypothèse faite précédemment que l'on visualise la zone de contact.
La cartographie du silicium est grandement modifiée par rapport à l'image précédente. En effet, comme les électrons sont plus pénétrants, nous observons mieux les éléments présents plus en profondeur, donc en particulier le silicium.

Premières conclusions

Le phénomène de croissance observé à la surface de l'échantillon n'est pas dû à l'usure de la pointe. En effet, la quantité de matière cumulée formée à la surface de l'échantillon est bien plus importante que ce que laisse apparaître l'usure de la pointe, malgré une force d'appui maximale de 2400nN. La présence au sommet de la pointe d'une zone où apparaissent

concomitamment du silicium, provenant du cœur de la pointe, et du titane, issu de l'échantillon, semblent révéler tout ou partie de la surface de contact pointe-échantillon.
Il nous reste à élucider la nature de la matière formée sur l'échantillon. Pour cela nous allons procéder sur celui-ci à des investigations au moyen des mêmes techniques.

5.2.4. Caractérisation de la surface de l'échantillon

5.2.4.1. Images MEB de la surface de l'échantillon

La figure 5-29 présente une vue d'ensemble de l'une des séries de 16 zones de 1µm×1µm balayées par l'AFM.

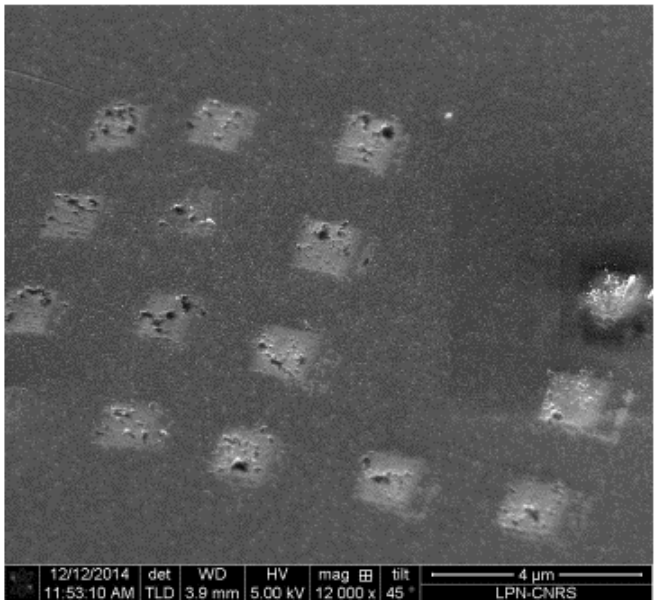


Figure 5-29: Image MEB d'une série de zones balayées par l'AFM. (Polarisation 5kEv, grossissement x12.000, MEB MAGELLAN, LPN)

Les différents carrés en gris sombre à la droite de l'image sont la conséquence de l'observation antérieure de cette zone par le MEB [8]. La figure 5-30 présente une des images correspondantes.

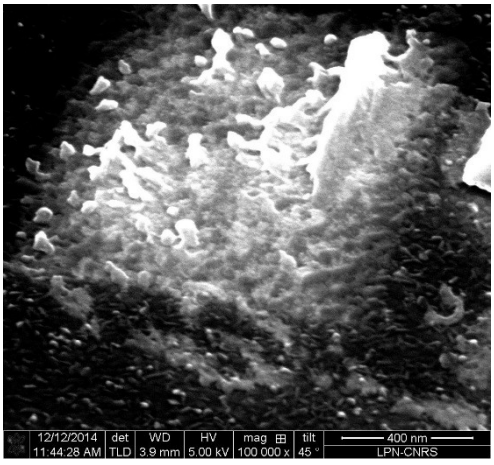


Figure 5-30: Image plus détaillée d'une des zones balayées par l'AFM. (Polarisation 5kEv, grossissement x100.000, MEB MAGELLAN, LPN)

On constate bien un apport substantiel de matière sur le titane, sous une forme désordonnée inattendue qui laisse penser à une nature organique, avec des sortes de filaments dépassant par endroits de la couche. Afin de confirmer cette hypothèse, nous allons déterminer la composition de ces couches en réalisant des mesures EDX.

5.2.4.2. Spectres EDX de la surface de l'échantillon

La figure 5-31 présente les analyses spectroscopiques réalisées sur une zone balayée (en haut) et sur une zone non balayée (en bas), afin de différencier leur composition chimique.

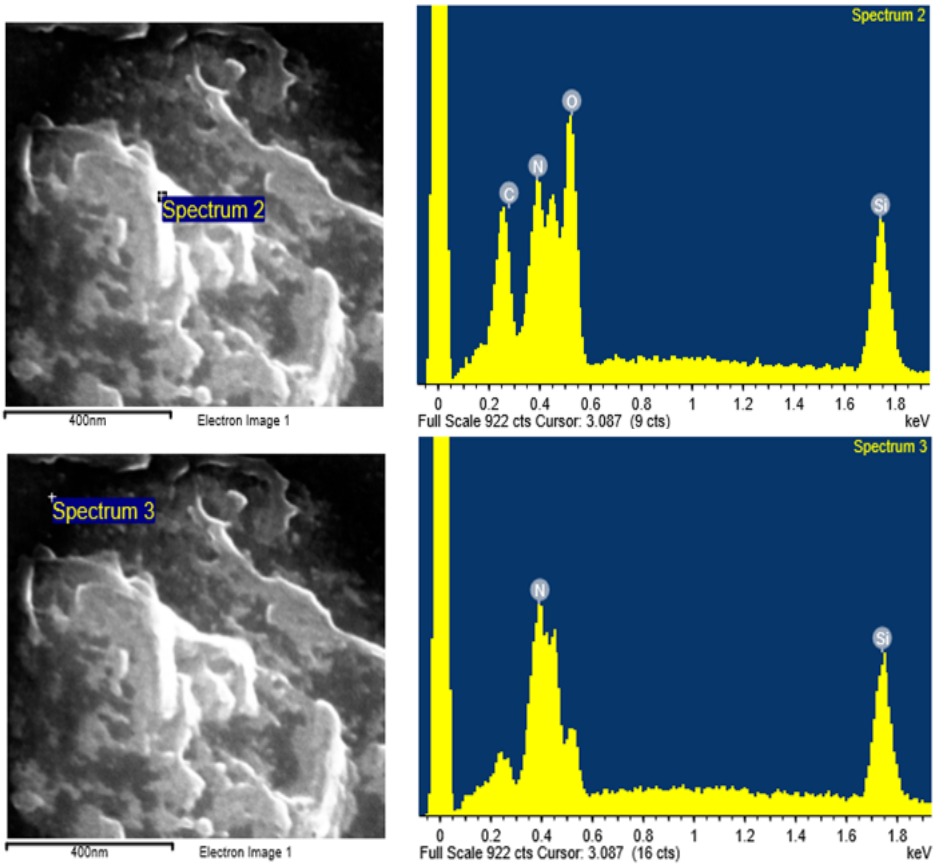


Figure 5-31: Spectroscopie en énergie sur différents endroit sur une zone balayée par l'AFM (spectre du haut) et non balayée (spectre du bas). (Polarisation 5keV, MEB MAGELLAN, LPN)

Dans les deux cas, nous trouvons de l'azote et du silicium. La présence de silicium, dont la proportion varie peu entre les deux zones, s'explique par le substrat de silicium présent sous le dépôt de 100nm de titane. La présence d'azote est probablement due à une contamination atmosphérique. En revanche, la proportion de carbone et d'oxygène est bien plus élevée sur la zone balayée que sur la zone non balayée. Cette observation, ajoutée à l'aspect visuel de la matière, va dans le sens de la formation d'une substance organique.

5.2.5. Discussion

Afin de proposer une explication à la formation de cette substance, nous allons nous intéresser aux conditions particulières extrêmes de contact intermittent mises en jeu dans les essais présentés ci-dessus, en ciblant notamment la friction associée au glissement de la pointe dû à la déflexion du levier. Pour le calcul d'ordre de grandeur qui suit nous ne prenons pas en

compte l'inclinaison initiale du levier par rapport à la surface. La figure 5-32 introduit les notations utilisées.

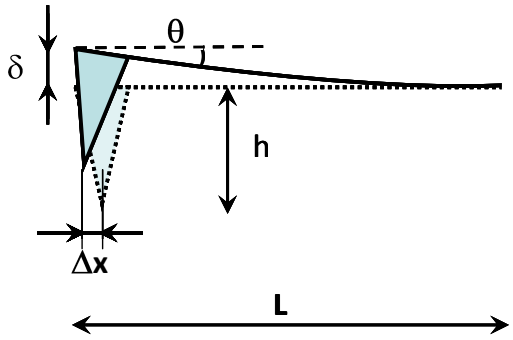


Figure 5-32: Schéma introduisant les notations utilisées pour estimer le glissement de la pointe associé à la déflexion du levier. L'angle θ est volontairement très exagéré.

On note L la longueur du levier, δ sa déflexion et θ la déviation angulaire de l'extrémité du levier que l'on peut estimer à δ / L. Si θ est petit, le glissement Δx de la pointe peut s'écrire, avec les hypothèses considérées $\Delta x \approx h\ \theta$, où h désigne la hauteur de la pointe. Cette estimation minimise la valeur de Δx, l'inclinaison du levier introduisant un terme supplémentaire proportionnel à L.

Les pointes considérées ont comme caractéristiques : $k = 6$ N/m, $L = 225$µm, $h = 20$µm.
Les conditions communes aux derniers essais ci-dessus sont : fréquence 2kHz, taille de balayage 1µm×1µm, vitesse de balayage 0,2l/s (soit donc 0,4µm/s), temps de contact t_c de 355µs (l'amplitude a été ajustée pour le maintenir à cette valeur).
Dans ces conditions, la distance scannée pendant t_c est de l'ordre de 0,14nm ; elle est entre deux intermittences (500µs) de 0,2nm. Le tableau 5-4 récapitule les valeurs de déflexion, déflexion angulaire et glissement calculées pour les 3 valeurs de force appliquées.

Force F (nN)	Amplitude a (nm)	Déflexion δ (nm)	θ	Glissement Δx (nm)
600	62	100	$4{,}5.10^{-4}$	8,9
1200	149	200	$8{,}9.10^{-4}$	17,8
2400	298	400	$1{,}8.10^{-3}$	35,6

Tableau 5-4 : Récapitulatifs des valeurs de déflexion, déflexion angulaire et glissement calculées pour 600nN, 1200nN et 2400nN.

On constate qu'à chaque intermittence, le glissement de la pointe (bi-directionnel) dû à la déflexion du levier durant le contact est bien supérieur au déplacement (unidirectionnel, 0,14nm) dû au balayage, ainsi qu'à la distance scannée entre deux impacts successifs (0,2nm). Chaque point dans la zone balayée va donc subir plusieurs passages dans un sens et dans l'autre de la pointe, à force plus ou moins intense. Or il a été observé sur les contacts macroscopiques que de telles conditions de mouvement relatif alterné sous contrainte mécanique sont propices à la formation de composés organiques appelés « polymères de friction », à partir de la contamination présente sur les surfaces et/ou de molécules présentes dans l'atmosphère environnante [9,10]. Le mécanisme de formation est mal connu, mais il a

été montré que le phénomène est notablement amplifié lorsque l'un au moins des matériaux a un pouvoir catalytique [10], ce qui est le cas du platine et du titane. Nous pouvons supposer que le même type de phénomène se produit localement, dans les conditions extrêmes utilisées, au sein du nanocontact pointe/échantillon, sachant qu'il a par ailleurs déjà été observé pour des microswitchs MEMS [11,12] de géométrie et cinématique comparables. Dans notre cas, l'énergie apportée par chaque impact de la pointe a sans doute également un rôle dans la (les) réactions qui se produisent dans l'interface.

5.2.6. Conclusion

Dans son usage courant, le mode force pulsée peut être optimisé pour réduire l'usure de la pointe et l'altération de la surface de l'échantillon par rapport au mode contact. Si au contraire les paramètres sont tels que le mouvement relatif entre la pointe et la surface est exacerbé, nous avons mis en évidence qu'une couche de nature organique peut se former. Nous proposons comme hypothèse pour expliquer ce phénomène de croissance la formation de polymères de friction. En effet le phénomène est similaire à ce que l'on peut trouver dans la littérature dans d'autres contextes de mouvement réciproque alterné entre éléments de contact, où il s'accompagne comme dans notre cas d'une augmentation de la résistance. L'étude présentée montre que les conditions environnementales (propreté des surfaces et atmosphère ambiante) peuvent avoir d'autres effets que la contamination des pointes ou l'oxydation de certains échantillons. Elle incite à se montrer vigilant quant aux conditions d'actionnement intermittent mises en œuvre, notamment avec des leviers de faible raideur pour lesquels un glissement significatif de la pointe peut survenir à des niveaux de force moins excessifs que ceux utilisés dans ce chapitre.

Références de ce chapitre

[1] J. Disdier, J.-M. Herrmann, et P. Pichat, « Platinum/titanium dioxide catalysts. A photoconductivity study of electron transfer from the ultraviolet-illuminated support to the metal and of the influence of hydrogen », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 79, n° 3, p. 651–660, 1983.

[2] J. A. Enterkin, K. R. Poeppelmeier, et L. D. Marks, « Oriented Catalytic Platinum Nanoparticles on High Surface Area Strontium Titanate Nanocuboids », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 3, p. 993‑997, mars 2011.

[3] J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, et K.-I. Ota, « Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 7, p. 2492‑2497, févr. 2007.

[4] D. Martinez-Martin, R. Longuinhos, J. G. Izquierdo, A. Marele, S. S. Alexandre, M. Jaafar, J. M. Gómez-Rodríguez, L. Bañares, J. M. Soler, et J. Gomez-Herrero, « Atmospheric contaminants on graphitic surfaces », *Carbon*, vol. 61, p. 33‑39, sept. 2013.

[5] J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.

[6] « VersaProbe (XPS) Surface Analysis Instrument from PHI ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.phi.com/surface-analysis-products/versaprobe/overview.html. [Consulté le: 04-sept-2014].

[7] « TGT1 — NT-MDT Tips ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.ntmdt-tips.com/products/view/tgt1. [Consulté le: 04-sept-2014].

[8] N. Miura, H. Ishii, J. Shirakashi, A. Yamada, et M. Konagai, « Electron-beam-induced deposition of carbonaceous microstructures using scanning electron microscopy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 113, p. 269–273, 1997.

[9] H. Hermance et T. Egan, « Organic deposit on precipus metal contacts », *Bell Syst. Tech. J.*, p. 739‑776, déc. 1957.

[10] M. Antler, « Survey of contact fretting in electrical connectors », *Compon. Hybrids Manuf. Technol. IEEE Trans. On*, vol. 8, n° 1, p. 87–104, 1985.

[11] L. Chen, H. Lee, Z. J. Guo, N. E. McGruer, K. W. Gilbert, S. Mall, K. D. Leedy, et G. G. Adams, « Contact resistance study of noble metals and alloy films using a scanning probe microscope test station », *J. Appl. Phys.*, vol. 102, n° 7, p. 074910, 2007.

[12] M. Vincent, "Etude des mécanismes de défaillance di contact électrique dans un micro-interrupteur en technologie MEMS", Thèse de doctorat, Université de Grenoble, mai 2010.

Conclusion générale et perspectives

Le module Résiscope a été développé à l'origine pour fonctionner en mode contact et il est bien adapté pour réaliser des mesures sur les matériaux durs. Cependant, sur les échantillons fragiles (matière molle ou objets faiblement ancrés), ce mode de balayage atteint dans certains cas ses limites puisqu'il impose des forces de friction permanentes susceptibles d'endommager les surfaces. Les modes de contact intermittent permettent de réduire notablement ces inconvénients et d'obtenir des images topographiques sur ces objets délicats. Le but de cette thèse était de faire évoluer le Résiscope pour l'utiliser en contact intermittent à basse fréquence, ainsi que de déterminer les possibilités et les avantages apportés par ce système.

Pour commencer, nous avons associé à notre AFM un module de force pulsée, permettant de faire osciller la pointe de l'AFM à de faibles fréquences, entre 100Hz et 2000Hz. Nous avons ensuite installé un dispositif permettant de synchroniser la prise de mesure électrique avec un moment choisi dans le laps de temps du contact mécanique de la pointe sur l'échantillon pour correspondre à la valeur de résistance minimale. Dans le même temps, différentes évolutions matérielles et logicielles ont été apportées au Résiscope afin notamment d'améliorer sa vitesse d'acquisition et de suivre en temps réel l'évolution des signaux de déflexion et de résistance électrique à chaque établissement et rupture du contact pointe/surface.

Une fois cet ensemble de mesure mis en place, il a été nécessaire de vérifier son bon fonctionnement ainsi que la qualité des mesures effectuées. Nous avons alors dans un premier temps comparé les résultats avec un mode connu et voisin dans son principe, le mode approche-retrait, en nous plaçant dans des conditions expérimentales équivalentes. Nous avons obtenu une correspondance des points de vue mécanique et électrique entre les cycles approches-retraits rapides et les basses fréquences du mode force pulsée. Par ailleurs, les valeurs de résistance mesurées dans la gamme de dynamique commune s'avèrent comparables à celles obtenues soit en mode approche-retrait lent, soit aux fréquences élevées de force pulsée, ce qui montre la reproductibilité des mesures dans une large plage de cinétiques d'actionnement. Dans un second temps, afin de mieux connaitre le comportement et les limites de notre nouvelle technique, nous avons étudié l'influence des principaux paramètres expérimentaux (fréquence et amplitude d'oscillation, force d'appui, vitesse de balayage, polarisation, revêtement des pointes) sur les mesures topographiques et électriques, en utilisant le HOPG comme matériau de référence. Ces essais ont permis, sur le plan pratique, de déterminer les optimisations possibles pour améliorer la qualité des images obtenues et, sur le plan des connaissances, de mettre en évidence certains phénomènes liés à l'intermittence. Nous avons ainsi constaté un décalage temporel quasi systématique du signal électrique par rapport au signal de déflexion, qui n'est pas causé par le temps de mesure du Résiscope. Dans des circonstances particulières que nous avons cernées, ce décalage peut être une avance ; nous l'avons alors interprété comme une manifestation de transport tunnel juste avant le contact. Mais il s'agit dans la majorité des cas d'un retard, dont nous n'avons pu malgré une étude assez systématique, élucider l'origine. Une nouvelle étude portant sur un nombre de

points de mesures beaucoup plus conséquent permettrait peut-être de dégager des tendances plus nettes et de faire progresser la compréhension du phénomène.

A l'issue de ce volet axé sur la mise au point et la connaissance de l'instrumentation, nous avons utilisé le Résiscope en force pulsée sur deux types d'échantillons organiques : des monocouches auto-assemblées d'alcanethiols (SAMs) – objets académiques prévus comme démonstrateurs dans le projet ANR couplé à la thèse – et des couches minces formées d'un réseau interpénétré de deux constituants (P3HT:PCBM) destinées aux cellules photovoltaïques, échantillons, donc, à finalité beaucoup plus applicative. Dans le premier cas, nous avons pu démontrer la cohérence des mesures électriques sur des séries de SAMs impliquant des molécules de différentes longueurs de chaines et la possibilité d'extraire des informations quantitatives via les histogrammes de valeurs de résistance associés aux images. Dans le second cas, nous avons montré que notre technique permet à la fois de préserver la surface et de bien discriminer électriquement les constituants. Nous avons mis en évidence la bonne correspondance entre les images Résiscope en mode force pulsée réalisées à différentes polarisation et les courbes I(V) obtenues en mode contact standard. Enfin, nous avons montré que notre système peut être utilisé pour des études de photoconductivité puisqu'il permet de distinguer entre des mesures réalisées sous éclairement ou à l'obscurité.

Enfin, parallèlement au déroulement de ces travaux sur les matériaux fragiles, nous avons mené une étude annexe sur un phénomène de croissance de matière à caractère isolant constaté dans des conditions expérimentales particulières sur différents matériaux durs. Les investigations réalisées par différentes techniques d'analyse physico-chimique sur les pointes utilisées et sur les surfaces balayées nous ont conduit à conclure que des polymères de friction peuvent être générés dans l'interface pointe/surface, sous l'effet des glissements répétés de la pointe induits à chaque intermittence par la flexion du levier. Cet artefact inattendu est à garder présent à l'esprit lors de la mise en œuvre de leviers peu raides.

Pour être tout à fait complet sur le bilan de ces travaux, il nous reste à préciser quelles ont été leurs retombées auprès de la société CSI, partenaire industriel de la thèse. L'étude sur le décalage entre les signaux de déflexion et de résistance a mis en lumière la difficulté de transposer sur un système commercial les ajustements relatifs à la prise de mesure pratiqué au laboratoire. Par ailleurs un inconvénient du mode force pulsée est que la force appliquée varie sans cesse durant le temps de contact. Les ingénieurs de CSI ont donc opté pour la réalisation d'un actionnement spécifique plus élaboré que la simple excitation sinusoïdale, avec pour objectif de maintenir la force de contact constante sur un laps de temps suffisamment long pour une bonne mesure de la résistance (ou du courant) et suffisamment court pour que l'acquisition d'une image ne soit pas ralentie. Le résultat est un mode baptisé « Soft-Resiscope » implanté sur l'AFM maison de la société, le Nano-Observer, qui a été validé dans un premier temps avec un Résiscope conventionnel sur différents types d'échantillons. Les valeurs de résistance obtenues s'avèrent répétables pour des balayages lents. Nous n'avons malheureusement pas pu faute de temps réaliser nous-mêmes des essais sur les échantillons étudiés durant la thèse. Dans un second temps, il est prévu en fin de projet ANR « MELAMIN » de transférer à CSI les principales améliorations apportées au module Résiscope durant la thèse afin de proposer une solution encore plus aboutie de mesures électriques en intermittent.

En ce qui concerne les perspectives, je vais poursuivre les mesures par Résiscope en force pulsée et aborder l'utilisation du Soft-Resiscope dans le cadre d'un post-doc avec l'Unité Mixte de Physique (UMPhy) CNRS-Thales, partenaire académique du LGEP-GeePs dans le projet « MELAMIN ». Ce prolongement direct de la thèse sera consacré à l'étude de différents types d'échantillons de type « recherche » de l'UMPhy comme des couches minces d'Alq3, complexe formé par un cation Al^{3+} et 3 anions de 8-hydroxyquinoléine, afin d'identifier des problèmes de court-circuit dans les jonctions tunnel moléculaires magnétiques, ou des SAMs alcanethiols sur électrode ferromagnétique de Co. Il est également prévu de chercher à montrer que le Résiscope en mode intermittent peut apporter un plus sur certains matériaux durs en offrant une meilleure résolution qu'en mode contact.

Par ailleurs, au cours de cette thèse, les possibilités offertes par le Résiscope en mode force pulsée ont intéressé plusieurs chercheurs en interne et à l'extérieur du laboratoire, et des essais préliminaires ont été réalisés sur différents matériaux autres que ceux présentés dans ce mémoire. Nous avons notamment été amenés à imager des dépôts de feuillets de graphène sur or, sur lesquels notre système obtient des contrastes plus fins par rapport au mode contact (thèse K. Dalla Francesca en cours, encadrée par S. Noël, GeePs-LGEP). D'autres essais ont été réalisés sur des couches d'or granulaires ultraminces au voisinage du seuil de percolation, qui ont révélé une étonnante organisation en domaines présentant différents niveaux de résistance (collaboration avec X. Quélin et B. Bérini, laboratoire GEMaC, Versailles). Enfin, quelques images prometteuses ont été obtenues sur de nouveaux types d'électrodes à base de polymères, développées pour un constructeur automobile pour les batteries de ses véhicules électriques. La pertinence de l'approche par Résiscope en mode intermittent étant avérée, ces différentes pistes pourront donner lieu à des études plus approfondies.

A plus long terme, nous avons par manque de temps complètement laissé de côté tout l'aspect relatif aux informations de nature mécanique (adhésion, dureté) qu'il est possible de tirer de la mise en œuvre du mode force pulsée, simultanément à l'acquisition des mesures de résistance. Cette voie serait particulièrement intéressante à développer. Enfin, en adaptant la gamme de mesures du Résiscope à des valeurs plus basses, il est également envisageable d'utiliser le mode intermittent lent pour mimer avec des leviers de géométrie choisie le comportement de micro-commutateurs MEMS et pouvoir faire progresser les recherches sur ces composants encore peu répandus en raison de problèmes de fiabilité du nanocontact.

Annexe :
Principes généraux des méthodes de caractérisation utilisées

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une méthode physique d'analyse chimique. Lorsqu'un matériau est irradié par des photons X, ses atomes émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. Le principe de la technique XPS consiste à mesurer l'énergie cinétique E_C de ces photoélectrons émis sous l'irradiation d'une raie X monochromatique. L'énergie de liaison E_L d'un photoélectron, caractéristique d'un niveau électronique de l'élément, est liée à son énergie cinétique suivant le principe de conservation de l'énergie : $E_C = h\nu - E_L - \Phi$, avec $h\nu$ l'énergie des photons X incidents (h la constante de Planck et ν la fréquence des photons) et Φ le travail de sortie du spectromètre qui représente la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi du spectromètre. L'énergie de liaison de l'électron correspond à l'énergie de l'orbitale atomique d'où provient cet électron. Chaque atome possède son propre spectre d'énergies de liaison de ses électrons, ce qui permet d'identifier les différents éléments constituant le matériau analysé et de les quantifier. L'énergie des niveaux de cœur est sensible à l'environnement chimique de l'atome et se traduit par un déplacement énergétique. Chaque pic constituant le spectre correspond à l'énergie d'électrons n'ayant subi aucun choc inélastique, ce qui représente une analyse de la matière de l'ordre de quelques nanomètres de profondeur. Le calcul de l'aire des pics permet de quantifier chaque élément.

La spectroscopie Auger

La spectroscopie Auger est une méthode physique d'analyse chimique. Lorsqu'un atome est excité par un faisceau d'électrons, il existe deux processus de relaxation électronique : l'une radiative (rayonnement X), l'autre correspondant à l'émission d'un électron Auger. C'est ce dernier processus qu'étudie la spectroscopie Auger. Sa probabilité est supérieure à celle du rayonnement X pour les éléments de faible numéro atomique. L'émission d'un électron Auger se déroule en 2 temps : après ionisation d'un atome par le faisceau d'électrons incidents, le trou du niveau de cœur d'énergie E_1 est comblé par un électron des couches supérieures d'énergie E_2, ce qui engendre par relaxation l'émission d'un électron Auger venant des couches encore plus externes, d'énergie E_3. L'énergie cinétique E_C de cet électron Auger sera égale à $E_1 - E_2 - E_3$. Les énergies cinétiques des différents électrons Auger, sortant du matériau sans perte d'énergie, forment un spectre, constitué de pics, caractéristique de chaque atome. La spectroscopie Auger permet ainsi d'identifier les éléments

présents dans les premières couches atomiques, pour lesquelles les électrons émis n'ont subi aucun choc inélastique. Ce dernier point met également en évidence l'importance d'une analyse sous ultra haut vide (10^{-7} Pa). L'environnement chimique des atomes peut engendrer un déplacement énergétique et/ou un changement de forme des pics. La taille du faisceau d'électrons permet de réaliser des cartographies élémentaires et chimiques avec une meilleure résolution spatiale qu'en XPS.

La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'acquérir des images de la surface d'échantillons suivant le principe de l'interaction électrons-matière. La résolution de ces images est bien meilleure que celle obtenue avec un microscope optique. Le microscope électronique à balayage est constitué d'une source d'électrons qui sont accélérés, sous une tension de quelques kV à plusieurs dizaines de kV, et focalisés de sorte à balayer la surface d'un échantillon. L'interaction de ces électrons avec la surface engendre l'émission de différentes particules et rayonnements qui permettent de reconstruire une image de la surface, notamment de sa topographie et de sa composition chimique.

Parmi les particules engendrées par l'interaction électrons-matière, deux types d'électrons sont principalement émis : les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés correspondent à des électrons du faisceau incident qui ont peu interagi avec l'échantillon. Ils ressortent donc de celui-ci après avoir perdu assez peu d'énergie et sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ce phénomène est appelé collision quasi élastique. Comme l'énergie des électrons rétrodiffusés est importante, leur profondeur d'échappement est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. La rétrodiffusion est beaucoup plus efficace pour les éléments lourds que pour les éléments légers, les électrons rétrodiffusés sont donc sensibles à la nature des atomes qui composent l'échantillon. Plus une zone est constituée d'atomes ayant un numéro atomique élevé, plus elle apparaît claire, ce qui permet d'obtenir un contraste chimique.

Les électrons secondaires sont des électrons faiblement liés aux atomes constituant l'échantillon et éjectés de celui-ci lors de l'interaction avec les électrons primaires et/ou rétrodiffusés, à condition que l'énergie transmise soit supérieure au potentiel d'ionisation. Ce phénomène est appelée collision inélastique. Les électrons secondaires ont peu d'énergie, donc seuls ceux provenant de l'extrême surface (de l'ordre de quelques nms) peuvent être détectés. La résolution spatiale dépend beaucoup du diamètre du faisceau incident. L'intensité d'émission secondaire est minimale à la normale du faisceau incident et maximale en incidence rasante. Elle est également plus intense sur des pointes et des arêtes fines. Ces variations d'intensité permettent d'établir un contraste topographique. Comme les images MEB présentées dans cette thèse montrent principalement le relief des objets étudiés, les informations retenues proviennent essentiellement de ces électrons secondaires.

L’analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX)

L’analyse dispersive en énergie des rayons X est une technique qui permet de réaliser une analyse élémentaire d’un échantillon par détection des raies X caractéristiques des éléments en présence. Cette technique est souvent disponible sur les microscopes électroniques à balayage. Les raies X résultent de l'interaction électrons-matière : lorsque les électrons primaires interagissent avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par la transition d'un électron d'un niveau supérieur vers la lacune. L'énergie correspondant à la différence d’énergie entre les deux niveaux est libérée par émission d'un photon X. Ces photons sont caractéristiques de la transition et donc de l'atome analysé. Les spectres d'émission d'un matériau sont ainsi constitués de raies d'énergies caractéristiques des éléments le constituant. L'émission X provient d'une profondeur de l’échantillon d'environ 1µm.