

# Les sondes AFM à nanotubes de carbone pour la caractérisation de surface : vers l'innovation

Matthieu MEILLAN

Post-doctorant

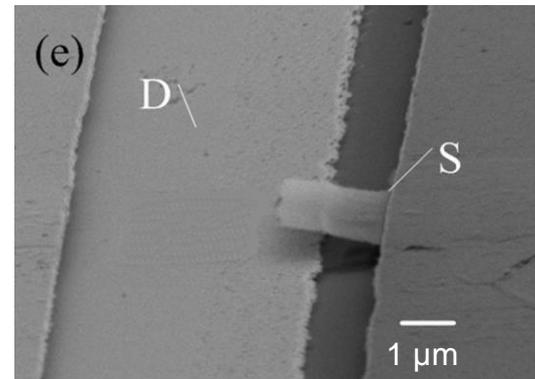
Institut de Chimie et Biologie des Membranes et des Nano-objets

**Nano-Systèmes Electro-Mécaniques (NEMS) et Biocapteurs** : en pleine expansion ces dernières années, applications dans de nombreux domaines (micro-électronique, santé, environnement, agriculture...)

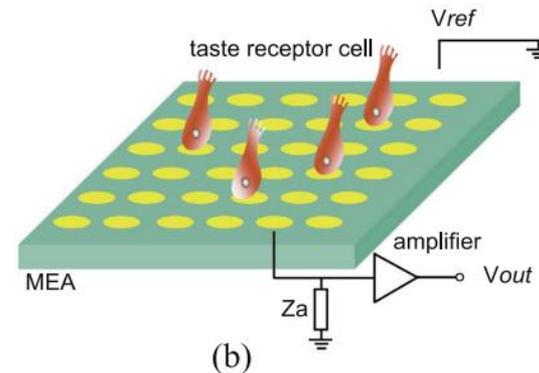
- Réduction de taille
- Complexité accrue

➔ Besoin de caractérisation

➔ AFM méthode de choix



Graphène nano-interrupteurs  
Li, You, Cui, Appl. Phys. Lett. 101, 093111 (2012)



Biocapteur détecteur d'acide  
Zhang et al, Biosensors and Bioelectronics  
92 (2017) 523–528

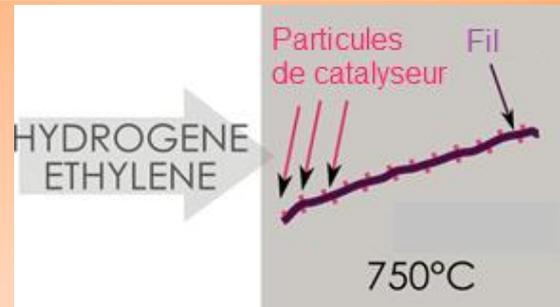
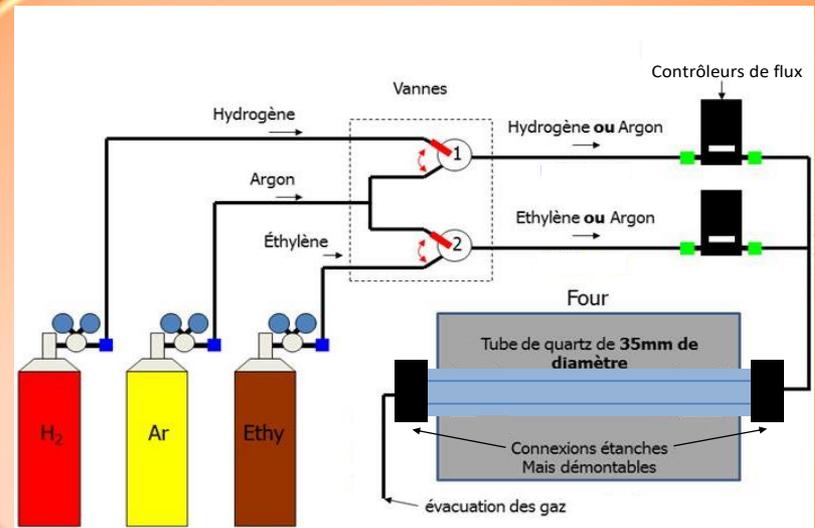
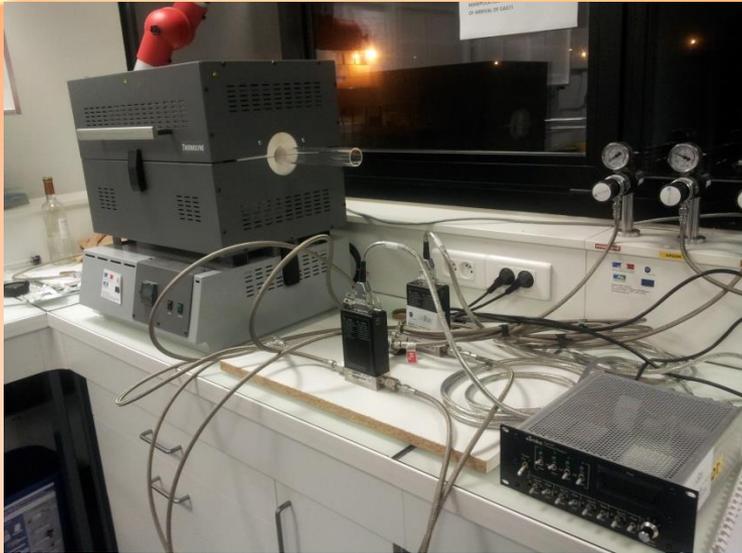


# Plan

---

- Synthèse de nanotubes multiparois (MWCNT) et fixation sur une pointe AFM
- Avantages et applications des pointes AFM à nanotube

# Croissance des Nanotubes Multiparois (MWCNT) par CCVD



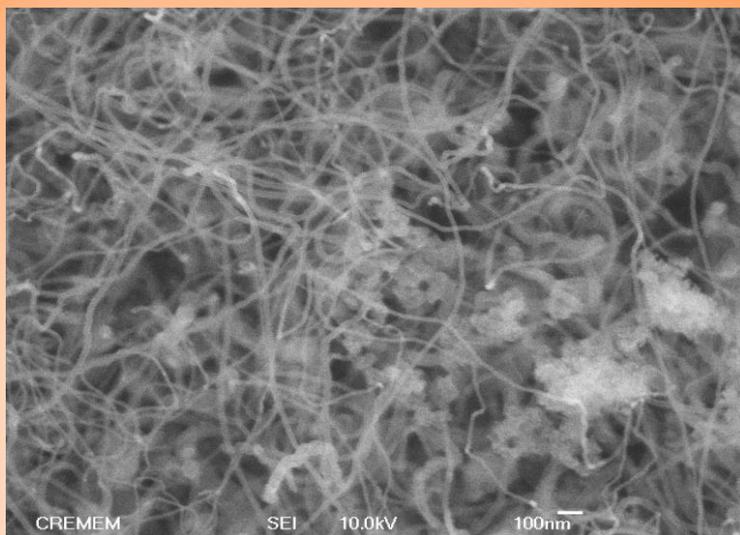
3 ingrédients  
pour la  
croissance



Energie (Chaleur)  
+ Catalyseur ( $\text{Fe}^{3+}$ )  
+ Précurseur Carboné  
(Ethylène)

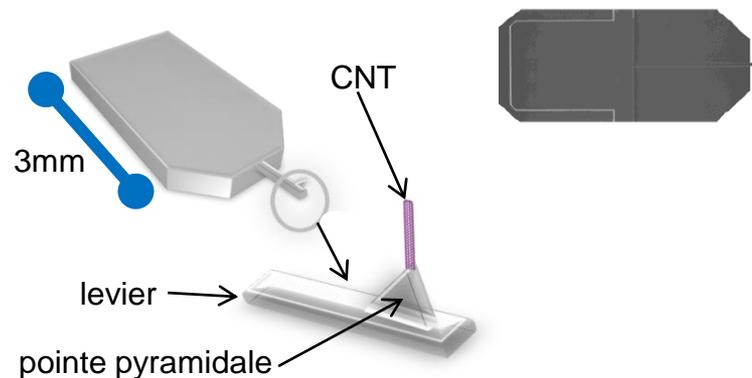
# Croissance des Nanotubes Multiparois (MWCNT) par CCVD

## Résultats obtenus après CCVD



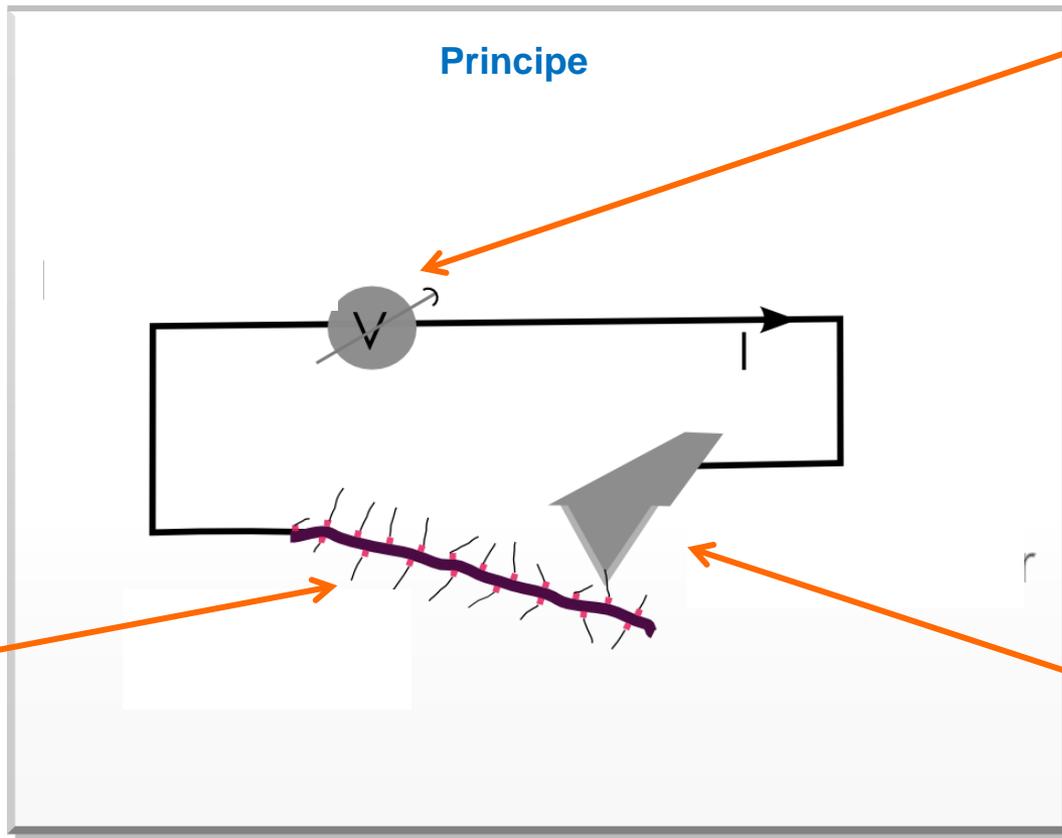
Caractérisation au MEB

## Cahier des charges des pointes CNT pour l'AFM



- Nombre de CNT sur la pointe
- Longueur du CNT
- Direction du CNT  $\perp$  à la surface
- Attache solide sur la pointe

# Soudure des MWCNT sur les pointes AFM

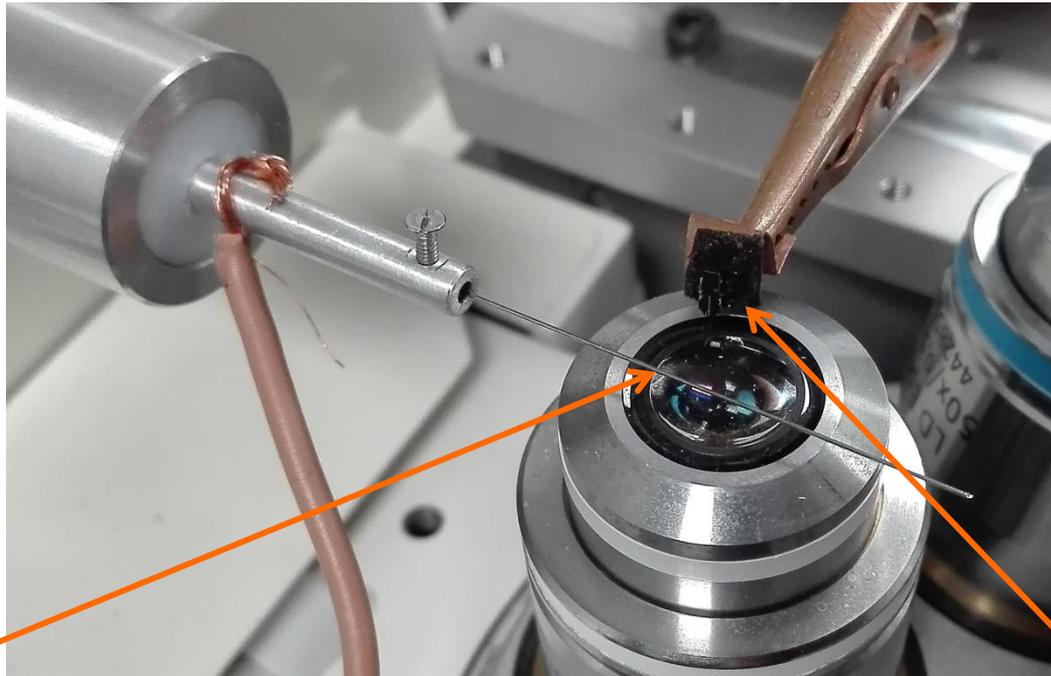


Alimentation

Cartouche  
de CNT

Pointe AFM  
(recouverte d'un  
film de nickel)

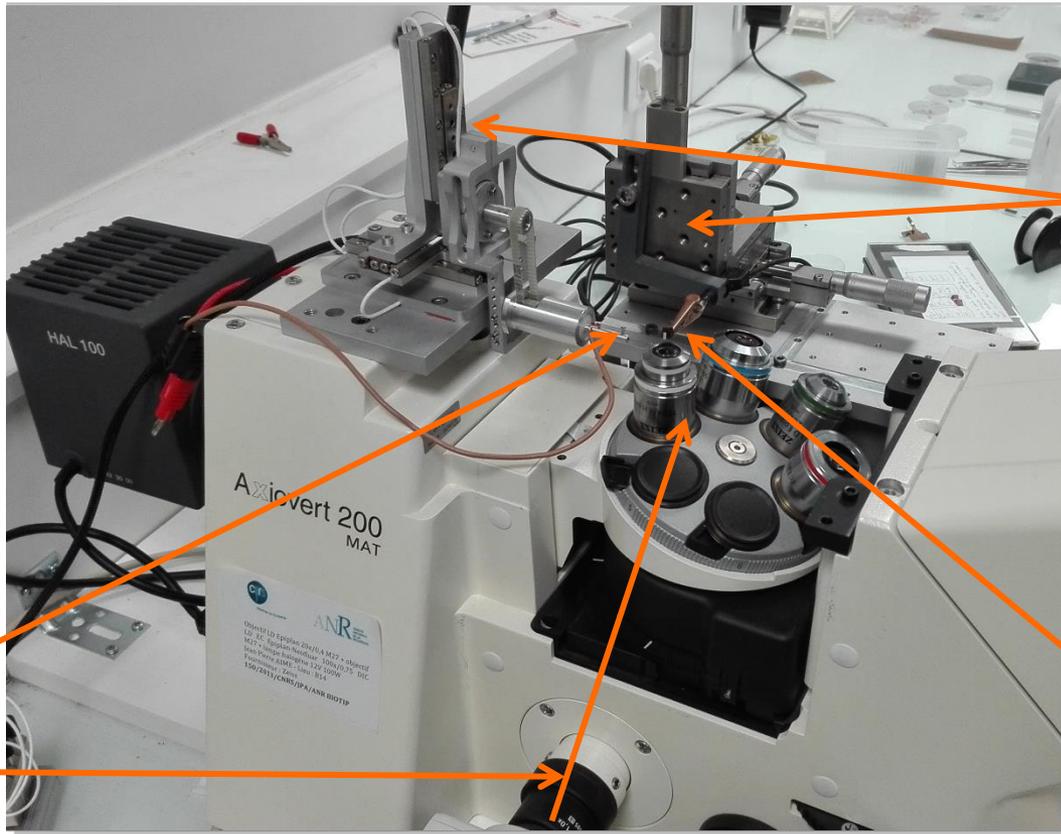
# Soudure des MWCNT sur les pointes AFM



Cartouche  
de CNT

Pointe AFM  
(recouverte d'un  
film de nickel)

# Soudure des MWCNT sur les pointes AFM



Micromanipulateurs  
en x, y et z

Cartouche  
de CNT  
Caméra

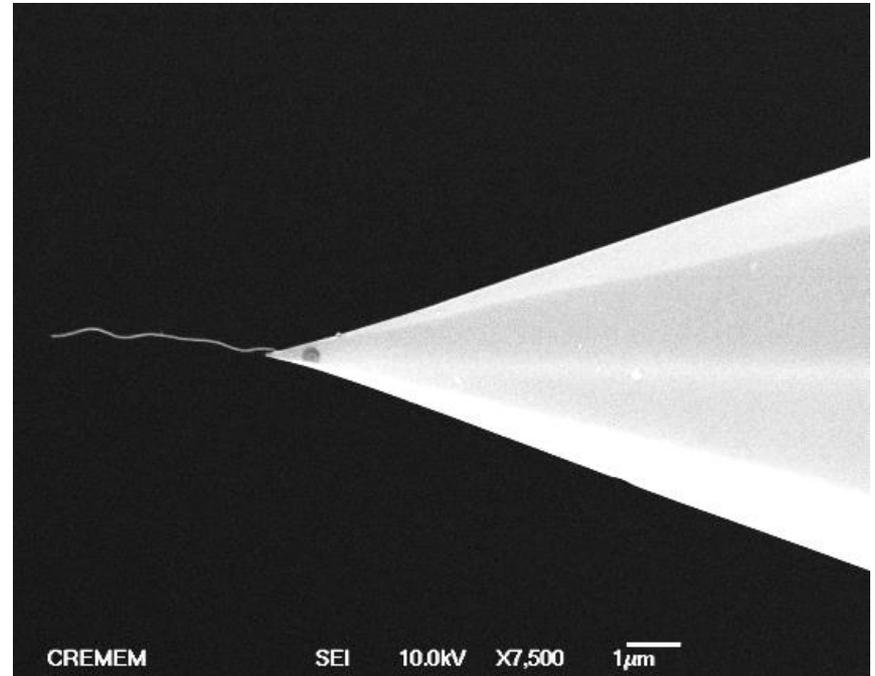
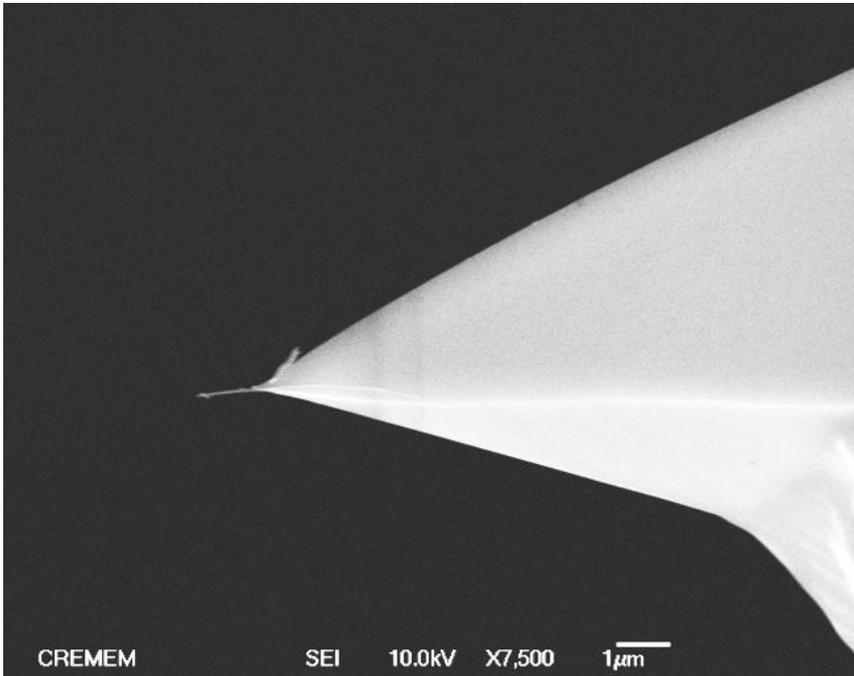
Pointe AFM  
(recouverte d'un  
film de nickel)

Objectif du  
microscope

## Soudure d'un nanotube sur une pointe AFM sous microscopie optique

ANR P2N BIONANOTIP 2010

# Contrôle de la soudure au MEB



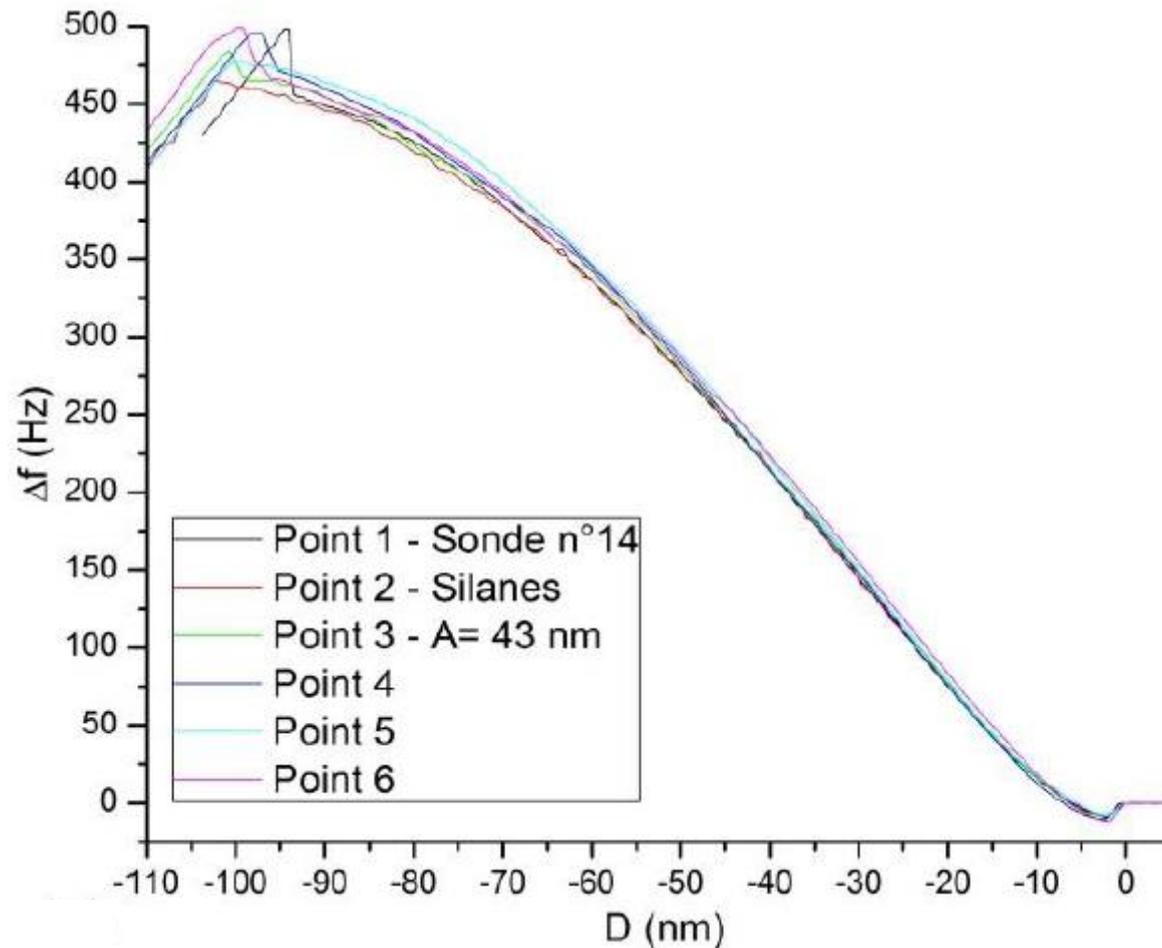
Diamètre des MWCNT : 40 à 100 nm



# Plan

- Synthèse de nanotubes multiparois (MWCNT) et fixation sur une pointe AFM
- Avantages et applications des pointes AFM à nanotube

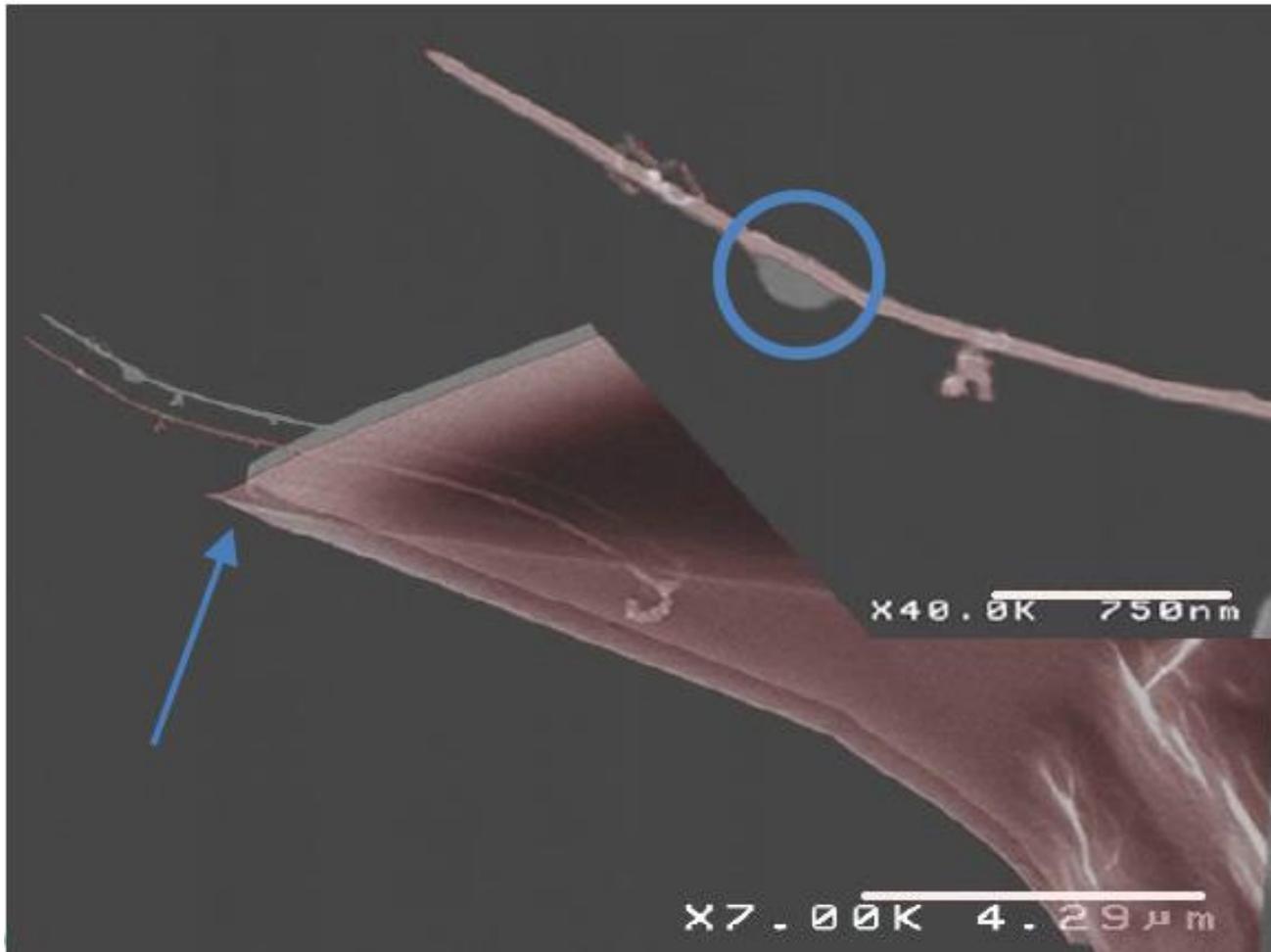
# Robustesse des CNT



Entre courbe n° 1 et n° 6 : 1362 CAR et 11 images de  $2 \times 2 \mu\text{m}$  sur 2 surfaces différentes



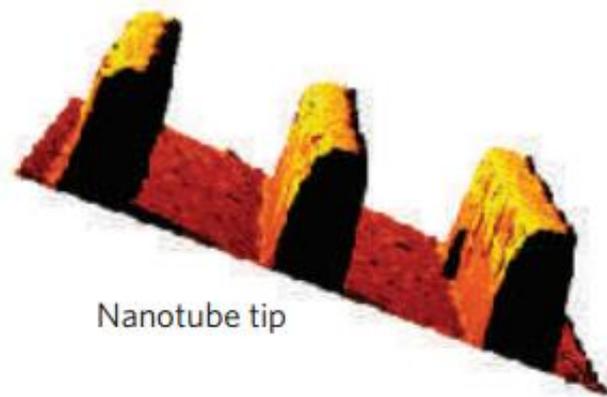
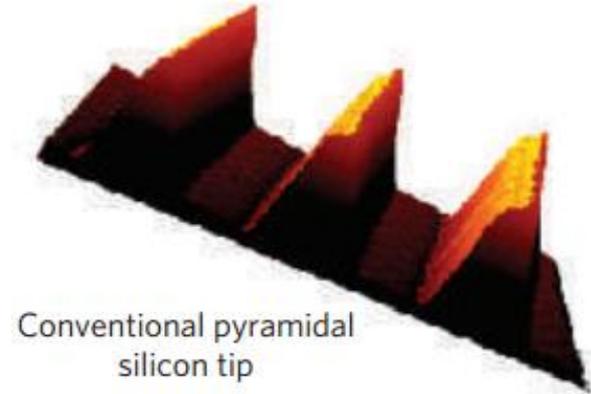
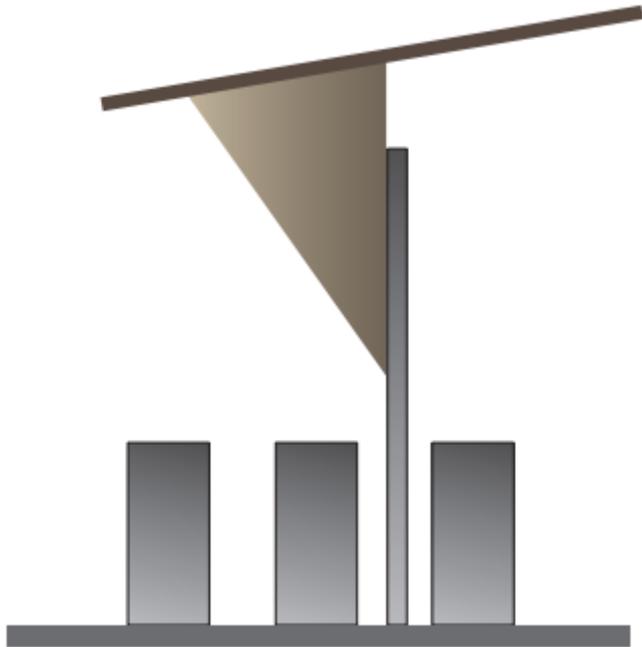
## Robustesse des CNT



Aucun changement sur le nanotube mais la pointe est abîmée

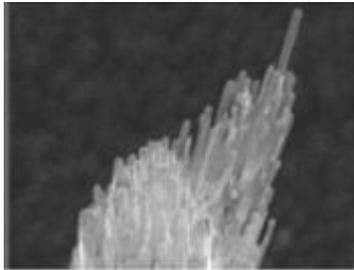


# Haut rapport d'aspect

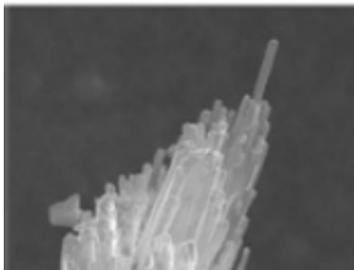


Meilleure précision avec le CNT

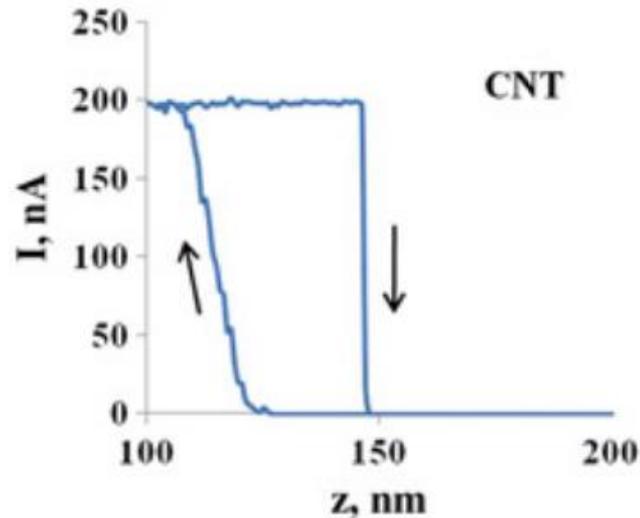
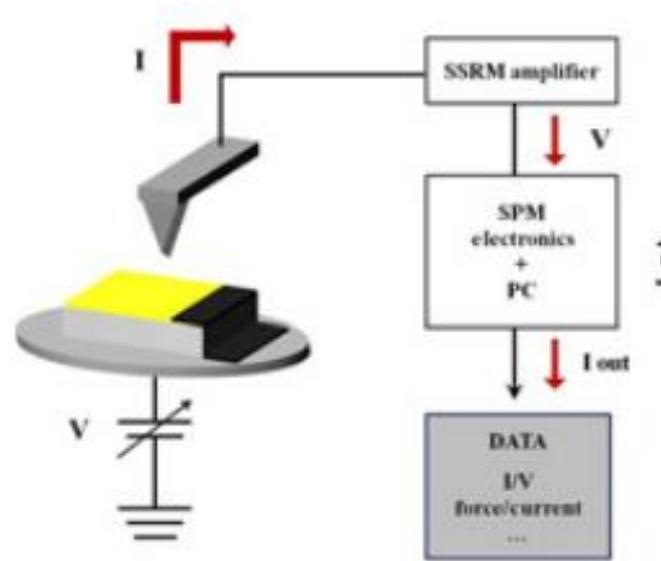
# Propriétés électroniques



Pointe avant



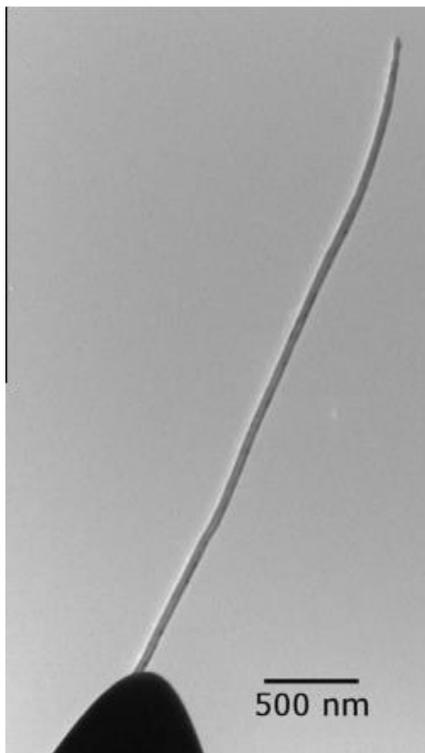
Pointe après



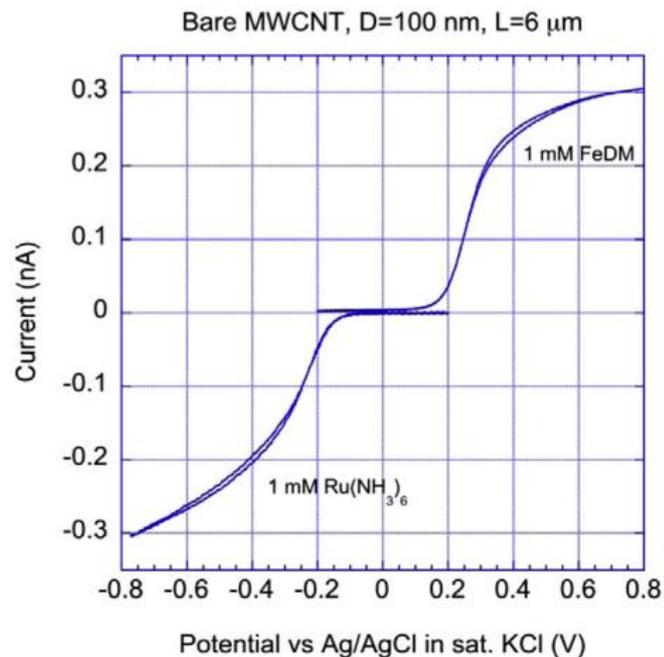
Augmentation de  $I$   
lors du contact

Brusque diminution  
lors du retrait

# Utilisation comme micro-électrodes

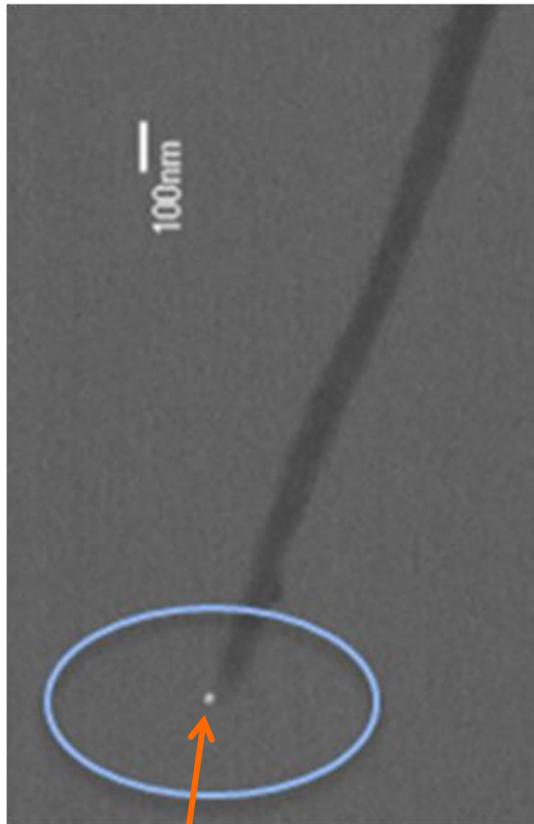


MWCNT soudé sur pointe en or, recouvert d'un polymère isolant, ouvert à l'extrémité par cassure électrique

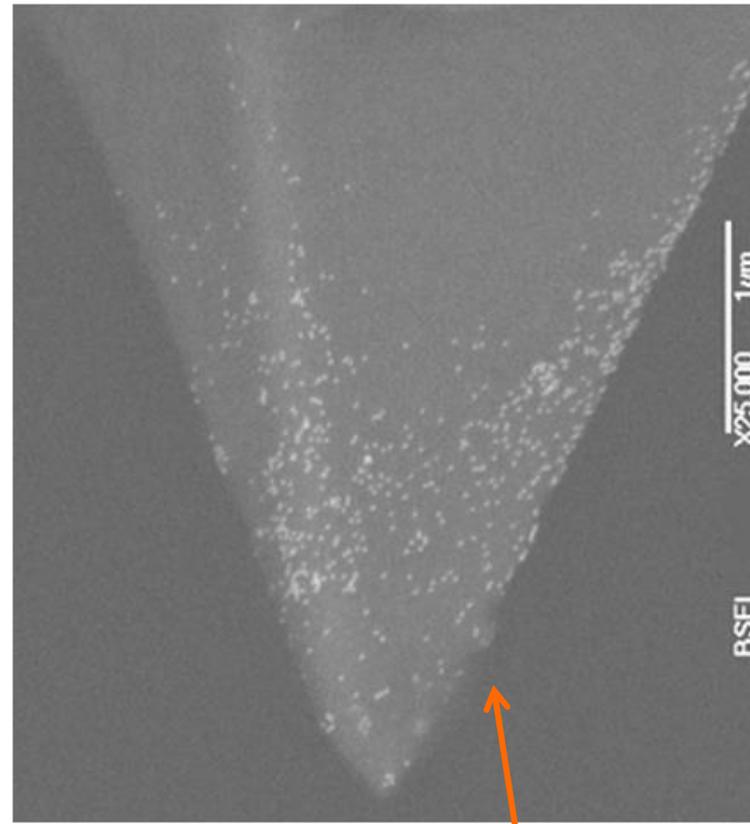


Mise en évidence d'une activité électrochimique

# Fonctionnalisation sélective de l'extrémité du CNT



Fonctionnalisation sélective de l'extrémité du CNT



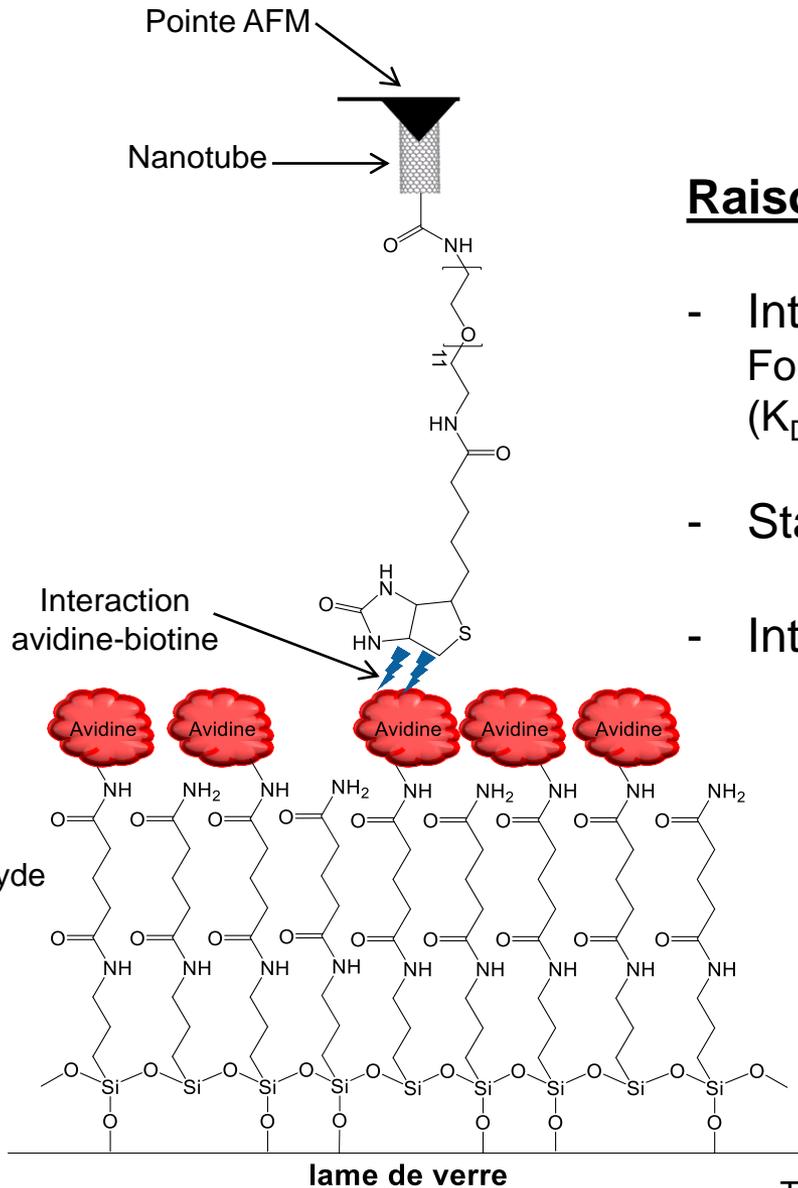
Fonctionnalisation classique de la pointe

→ Une seule NP à l'extrémité du CNT

→ De nombreuses NP sur la pointe

# Mesure de forces d'interactions sur le couple avidine-biotine par DFS

DFS : Spectroscopie Dynamique de Force

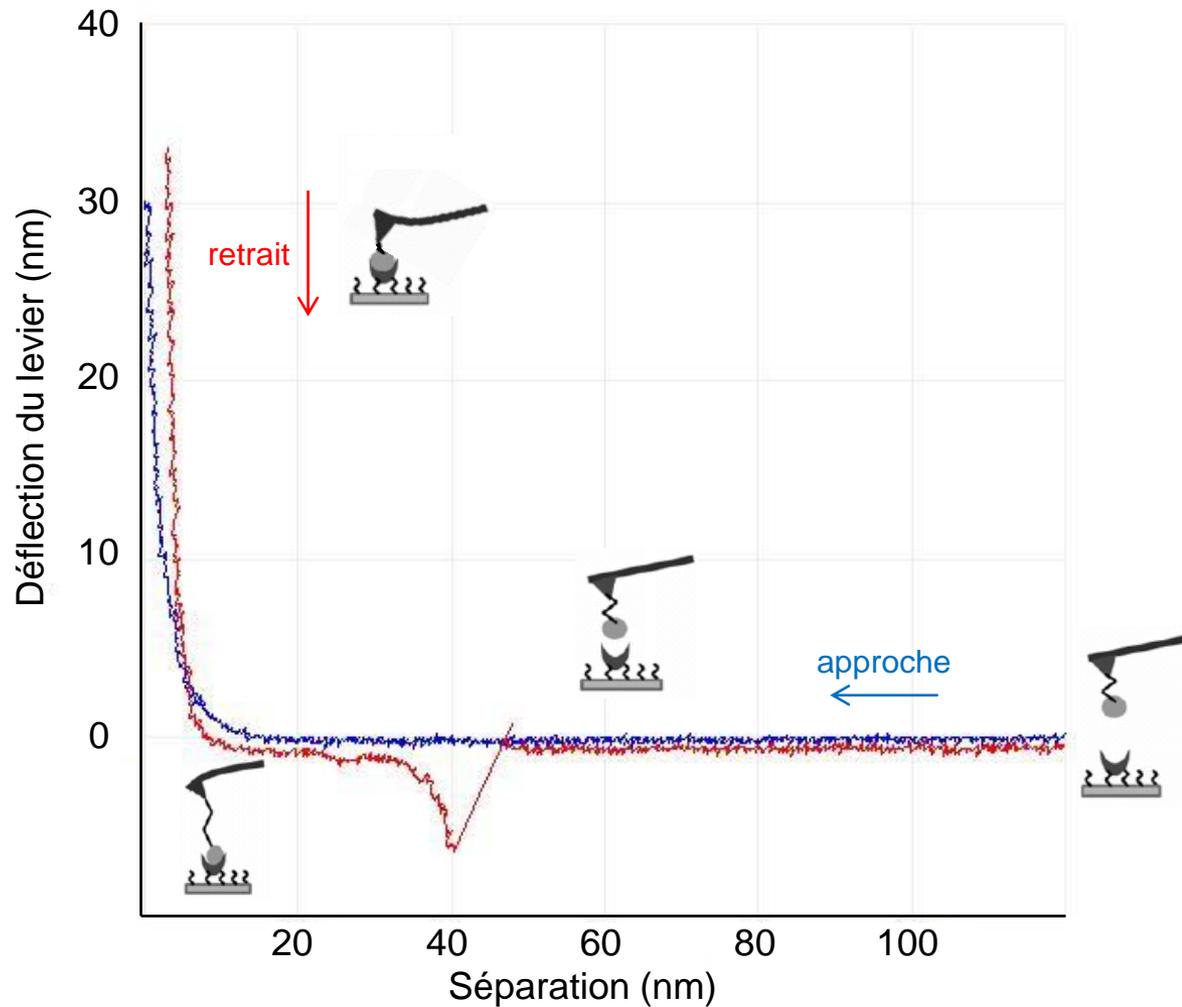


## Raison du choix :

- Interaction spécifique très forte :  
Force de rupture :  $\approx 100-300$  pN  
( $K_D = 10^{-15}$  mol.L<sup>-1</sup>)
- Stable en température et pH
- Interaction très étudiée

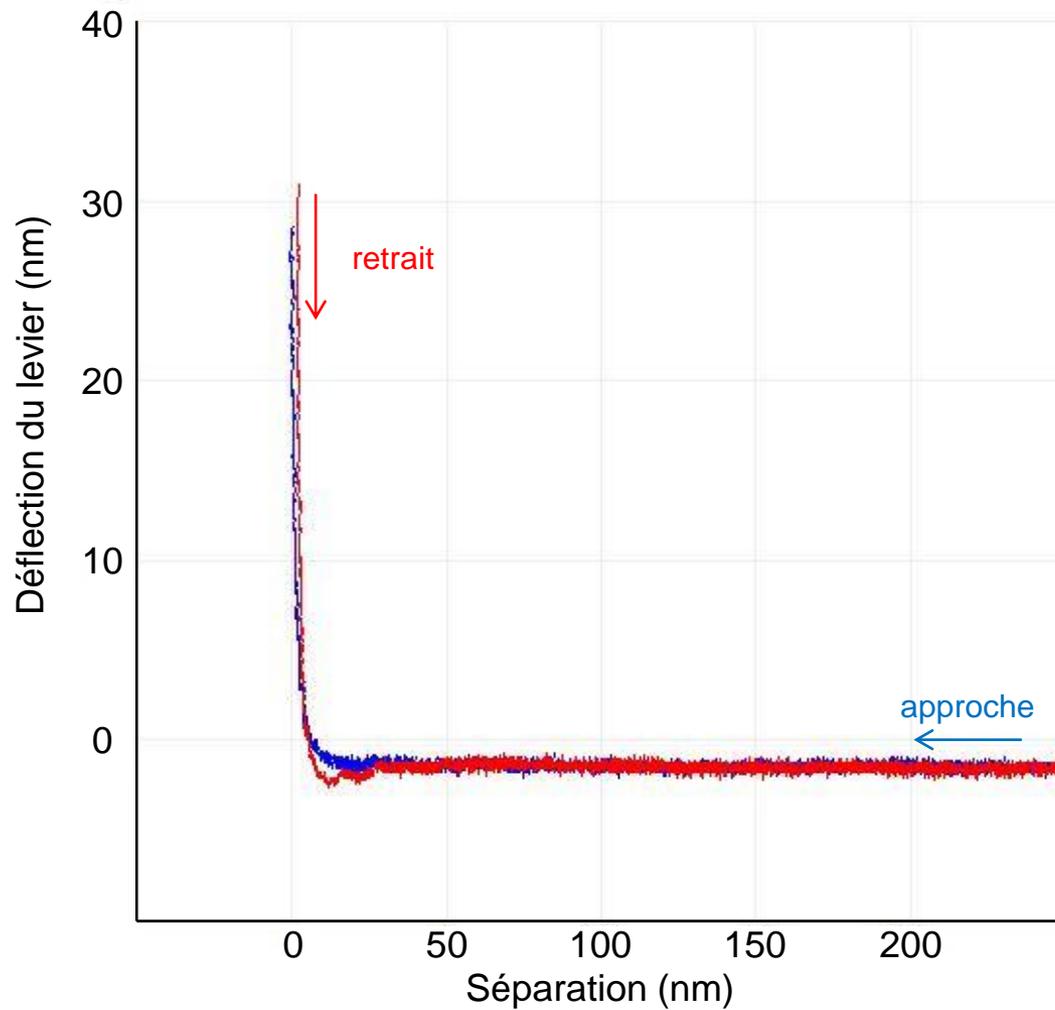
Expérience effectuée en milieu liquide,  
par l'équipe de Jean-Luc Pellequer

# Mesure de forces d'interactions sur le couple avidine-biotine par DFS



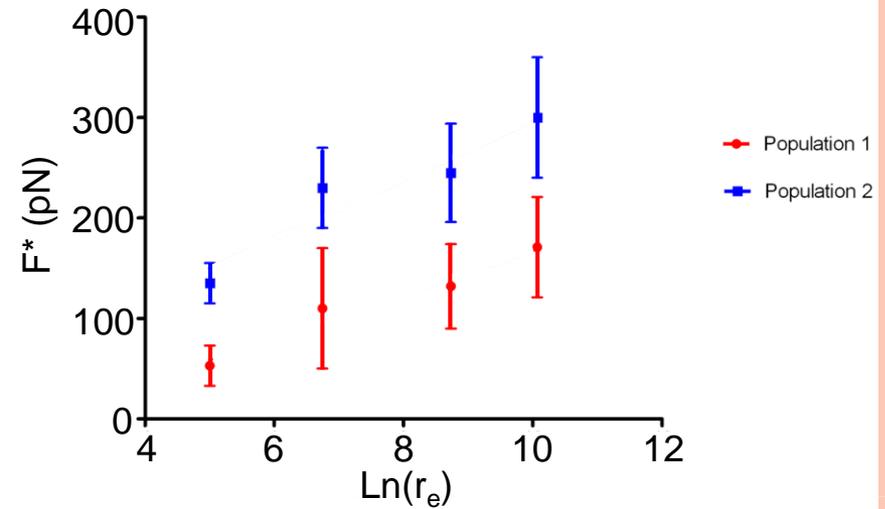
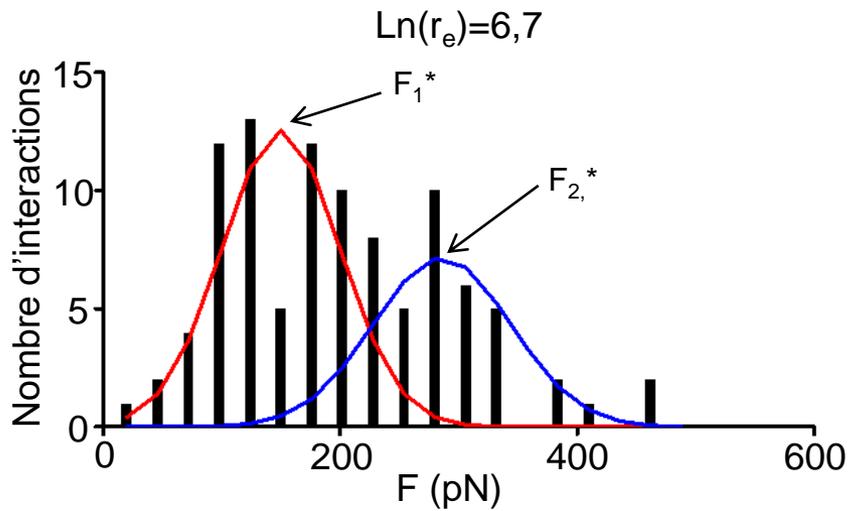
Observation d'une interaction  
➔ Présence de biotine à l'extrémité du CNT

# Mesure de forces d'interactions sur le couple avidine-biotine par DFS



Absence d'interactions

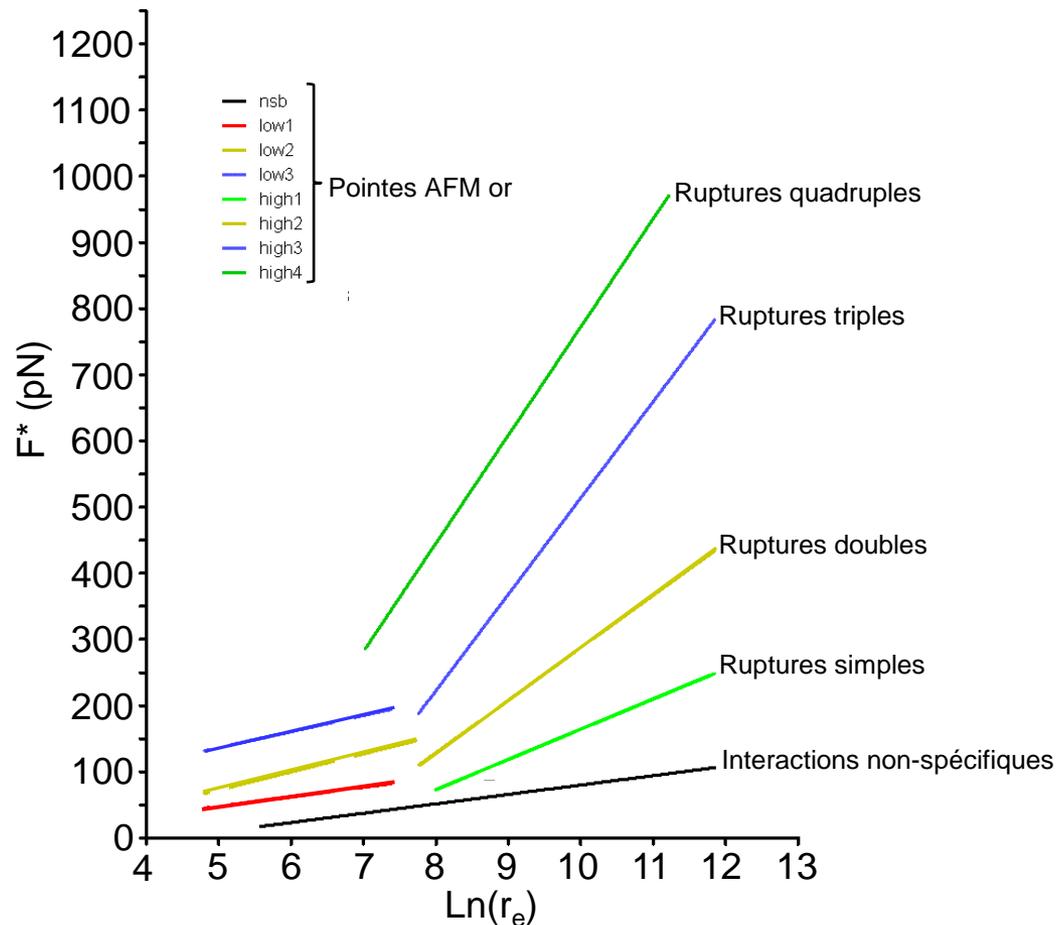
# Mesure de forces d'interactions sur le couple avidine-biotine par DFS



Observation de 2 populations  
→ Détermination de 2 forces de rupture les plus probables :  $F_1^*$  et  $F_2^*$

Valeur de forces de ruptures obtenues pour différents  $r_e$

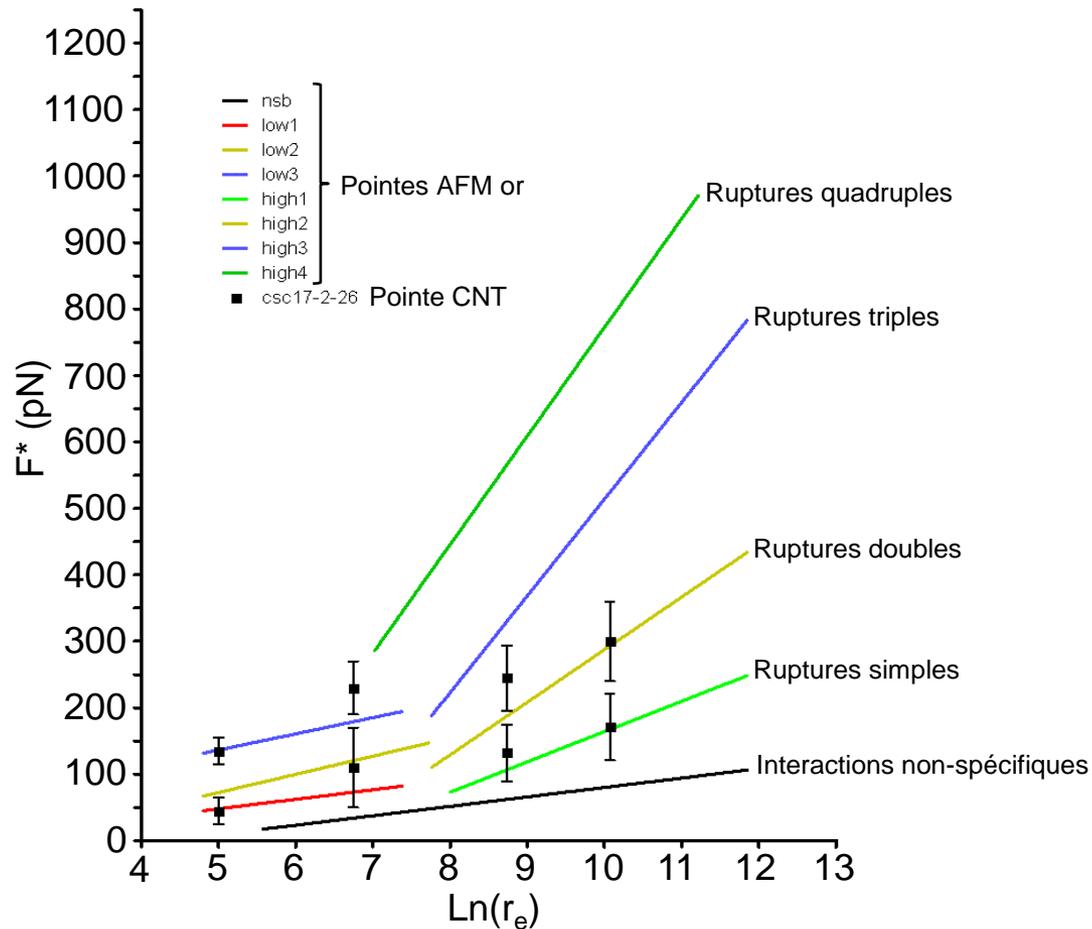
# Mesure de forces d'interactions sur le couple avidine-biotine par DFS



Résultats obtenus avec des pointes AFM recouvertes d'or et fonctionnalisées avec de la biotine<sup>1</sup>



# Mesure de forces d'interactions sur le couple avidine-biotine par DFS



Résultats obtenus avec des pointes AFM recouvertes d'or et fonctionnalisées avec de la biotine<sup>1</sup>

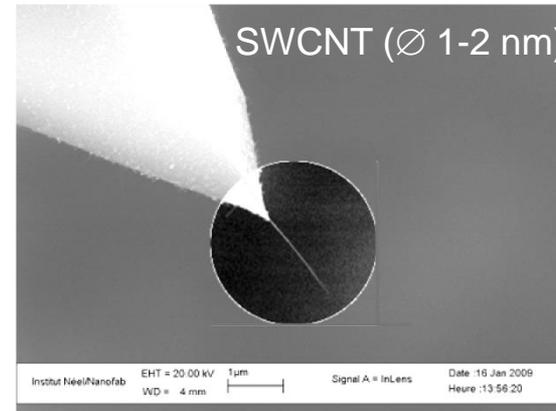
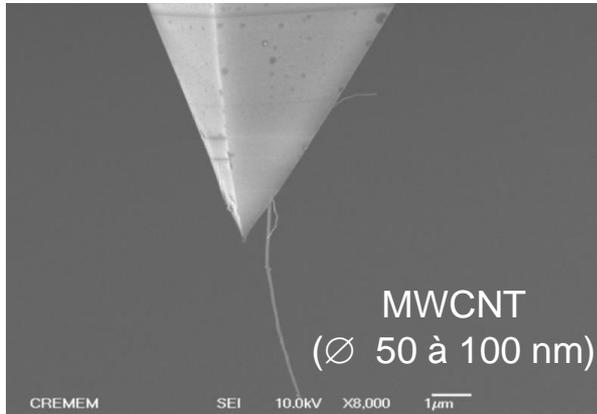
Comparaison avec nos résultats obtenus avec la pointe à MWCNT fonctionnalisé avec la biotine

➔ Présence de 2 biotines à l'extrémité du CNT

<sup>1</sup> Teulon J-M. et al. *J. Mol. Recognit.* 2011, 24, 490

# Conclusion et perspectives

## Développement de sondes AFM à nanotubes de carbones multi et mono-parois



## Applications dans différents domaines :

- Imagerie et caractérisation de surface
- Mesures électriques ou électrochimiques
- Mesures de forces de reconnaissance moléculaires

## Développements envisagés :

- Développement de la start-up ou cellule de transfert
- Proposition de services de caractérisation
- Développement de nouvelles applications (mesures thermiques, nanométrie...)

Merci de votre attention

Des questions ?

[matthieu.meillan@u-bordeaux1.fr](mailto:matthieu.meillan@u-bordeaux1.fr)