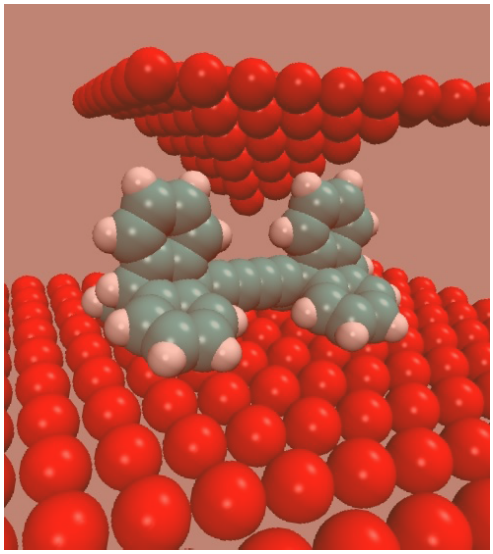
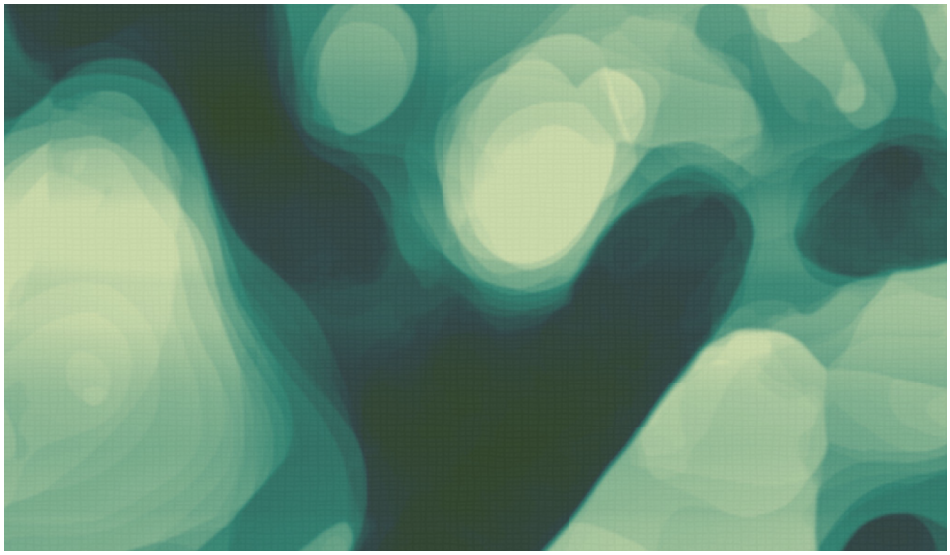
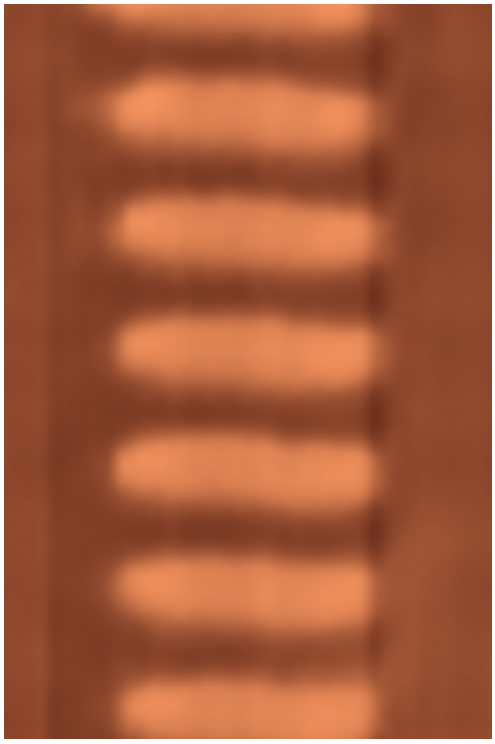






Forum des microscopies à sonde locale

16-20 mars 2015

www.sondeslocales.fr/forum2015

Hotel Best Western de la forêt d'Orient

Institut Langevin ONDES ET IMAGES

Inio Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique

nano'mat

université PARIS-SACLAY

UNIVERSITÉ PARIS SUD

ISMO

UPMC SORBONNE UNIVERSITÉS

LabeXtion Integrated smart systems

UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

utt université de technologie Troyes Institut Charles Delaunay

IRAMIS

Aube Conseil Général

REMISOL

RÉGION CHAMPAGNE ARDENNE

cnrs

Programme Scientifique du forum 2015

Le forum débute lundi 16 mars à 14h00 et se termine vendredi 20 mars à 12h15

12h00 Buffet

SESSION 1 – « LES TRICASSES » - LUNDI 16 MARS, 14H00 - 15H45

14h00 **Ouverture du forum**

14h05 **Nicolas Bouchonville**, LTM-CNRS, Grenoble.
Etude des propriétés élastiques de tissus cérébraux.

14h30 **Arnaud Chovin**, LEM, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, UMR CNRS 7591. Imagerie de protéines de particules virales natives par microscopie corrélative AFM- SECM à immunomarquage redox.

14h55 **Marion Mathelié-Guinlet**, LOM, Université de Bordeaux, UMR CNRS 5798 et ICMC UMR 1332 Biologie du Fruit et Pathologie, Pessac.
Etude de l'interaction nanoparticules - bactéries dans le but d'élaborer un biocapteur.

15h20 **Jean-Luc Pellequer**, CEA/iBEB/SBTN Bagnols sur Cèze et Institut de Biologie Structurale, Grenoble.
Reconstruction de grands complexes protéiques à partir d'une surface topographique d'AFM et de leurs sous-unités constituantes.

15h45 Pause

SESSION 2 – « AUGUSTOBONA » - LUNDI 16 MARS, 16H10 - 17H25

16h10 **Marc Chaigneau**, Horiba Scientific, Palaiseau.
Imagerie Raman en Champ Proche Optique ultra-rapide.

16h35 **Paul Ceria**, LNE, Trappes.
Développement d'un instrument virtuel pour améliorer l'estimation de l'incertitude de mesure du microscope à force atomique métrologique du LNE.

17h00 **David Albertini**, REseau MIcroscopies à SOndes Locales (REMISOL)

17h25 Pause

SESSION 3 – « SAINT LOUP » - LUNDI 16 MARS, 17H50 - 19H50

17h50	**Bruker**
18h00	**Elexience**
18h10	**Horiba**
18h20	**JPK**
18h30	**Lovalite**
18h40	**Nano and More**
18h50	**Nanosurf**
19h00	**Scientec**
19h10	**SPECS**
19h20	**Vib et Tec**
19h30	**Zurich Instruments**
19h40	**Asylum Research**

19h50 **Apéritif**

20h15 **Dîner**

SESSION 4 – «CLOVIS » - MARDI 17 MARS, 8H30 - 10H20

8h30 **Elizabeth Boer-Duchemin**, ISMO, CNRS Univ. Paris-Sud, Orsay.
Excitation de plasmons de surface par microscope à effet tunnel.

9h30 **Eric Le Moal**, ISMO, CNRS Univ. Paris-Sud, Orsay.
STM et interférométrie optique pour étudier la diffusion des plasmons de surface sur des nanoparticules d'or.

9h55 **Nancy Rahbany**, LNIO, ICD CNRS UMR 6281, Univ. de Technologie, Troyes.
Efficient coupling of propagating surface plasmon polaritons and emitters via an integrated ring grating-nanoantenna structure.

10h20 Pause

SESSION 5 – «CHRETIEN DE TROYES » - MARDI 17 MARS, 10H45 - 12H00

10h45 **Elie M. Atie**, FEMSO ST Dpt Optique P.M. Duffieux, CNRS UMR 6174,
Univ. Franche-Comté, Besançon.
Bowtie nano-antenna mounted on a fibered tip for different applications: tweezers and remote sensing.

11h10 **Johann Berthelot**, ICFO, The Institute of Photonic Sciences Castelldefels, Spain.
Manipulation 3D avec des nanopinces plasmoniques.

11h35 **F. J. Valdivia-Valero**, LICB, CNRS UMR 6303, Univ. de Bourgogne, Dijon.
FiplantT: Nanopinces optiques fibrées comme méthode de piégeage adaptable pour micro- et nanoparticules.

12h00 Déjeuner

SESSION 6 – «LES TEMPLIERS » - MARDI 17 MARS, 14H00 - 15H25

14h00 **Anne-Sophie Duwez**, Department of Chemistry, NANOCHEM, Université de Liège, Belgique.
Probing single molecules with the AFM: force,dynamics, and function.

15h00 **Marie Steffenhagen**, LRS, Sorbonne Universités, UPMC Paris 6, CNRS UMR 7197, Ivry.
Etude des propriétés nanomécaniques de peptides α-hélicoïdaux par spectroscopie de force.

15h25 Pause

SESSION 7 – «LES FOIRES DE CHAMPAGNE » - MARDI 17 MARS, 15H50 - 17H05

15h50 **Vincent Mesquita**, IM2NP CNRS UMR 7334, Aix Marseille Université, Marseille.
Contrôle spatial de réactions catalysées sur une surface.

16h15 **Antoine Hinaut**, Département de Physique, Université de Bâle, Bâle, Suisse.
Caractérisation ncAFM de molécules déposées sous ultravide par électrospray sur une surface d'isolant massif.

16h40 **Mohamed El Garah**, Institut de Sciences et d'Ingénierie Supramoléculaire et icFRC, Université de Strasbourg.
La chimie covalente dynamique à l'interface solide-liquide : étude par STM

SESSION POSTER A – « LA GUERRE DE CENT ANS » - MARDI 17 MARS, 17H05 - 19H30

19h30 Temps libre

20h00 Dîner

SESSION 8 – «TRAITE DE TROYES – CHARLES VI» - MERCREDI 18 MARS, 8H30 - 10H20

8h30 **Vincent Jacques**, Laboratoire Aimé Cotton, Université Paris sud et ENS Cachan.
Imagerie magnétique à l'échelle nanométrique à l'aide d'un spin électronique individuel dans le diamant.

9h30 **Rémy Pawlak**, Département de Physique, Université de Bâle, Bâle, Suisse.
Etude locale par STM/AFM de fermions de Majorana dans des fils supraconducteurs topologiques.

9h55 **Jérôme Lagoute**, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris Diderot.
Interaction électronique entre le graphène dopé et des molécules de porphyrines.

10h20 Pause

SESSION 9 – «CHARLES VII – JEANNE D'ARC» - MERCREDI 18 MARS, 10H45 - 12H00

10h45 **Christian Marlière**, ISMO UMR CNRS 8214, Université Paris Sud, Chatenay Malabry.
Etude AFM temps réel de la nanocristallisation d'antioxydants : polymorphisme et surfusion.

11h10 **Amir Bahrami**, Institute of Condensed Matter and Nanosciences – Bio and Soft Matter (IMMC/IMAP), UCL, Louvain-la-Neuve, Belgique.
Étude de l'hétérogénéité des propriétés mécaniques de résines époxydes en fonction du degré de réticulation.

11h35 **Aleks Labuda**, Asylum Research, an Oxford Instruments Company, Santa Barbara Californie, Etats Unis.
blueDrive™ photothermal excitation for fast , reliable and quantitative AFM.

12h00 Déjeuner

14h00 Après midi détente 3 activités

18h30 Temps libre

19h15 Apéritif

20h00 Dîner

SESSION 10 – «LES COMTES DE CHAMPAGNE» - JEUDI 19 MARS, 8H30 - 10H20

8h30 **Alexandre Bouhelier**, ICB UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne, Dijon.
Spectroscopies & Microscopies Optiques Amplifiées par Effet de Pointe.

9h30 **Patrick HSIA**, Lab. de Nanophotonique CEA Saclay IRAMIS/SPEC CNRS UMR 3680, Gif sur Yvette..
Caractérisation de nano-objets métalliques par analyse conjointe topographie-photons : vers la mise au point de pointes SNOM optimisées.

9h55 **Michael Chong**, Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS UDS UMR 7504.
Electroluminescence d'un chromophore intégré dans un fil moléculaire suspendu dans une jonction STM.

10h20 Pause

SESSION 11 – «MARGUERITE BOURGEOIS» - JEUDI 19 MARS, 10H45 - 12H00

10h45 **Ricardo Tellez-Limon**, LNIO Institut Charles Delaunay CNRS UMR 6281, Université de Technologie de Troyes.
Concentrateurs plasmoniques quasi-adiabatiques en optique intégrée sur verre pour la nano-focalisation de la lumière.

11h10 **Yi Huang**, LNIO Institut Charles Delaunay CNRS UMR 6281, Université de Technologie de Troyes et Molecular Vista Inc, San Jose CA, USA
Combining photo-induced force microscopy and near-field optical microscopy for plasmonic applications.

11h35 Temps libre

12h00 Déjeuner

SESSION 12 – «LA BONNETERIE D'HIER A AUJOURD'HUI» - JEUDI 19 MARS, 14H00 - 15H50

14h00 **Vincent Repain**, Matériaux et Phénomènes Quantique, CNRS et Université Paris Diderot.
STM polarisé en spin.

15h00 **Delphine Sordes**, GNS & MANA Satellite CEMES CNRS et CEATech Midi-Pyrénées, Toulouse.
Les performances du LT-UHV 4 STM de Toulouse.

15h25 **Adrián Diaz Alvarez**, IEMN CNRS UMR 8520 Département ISEN, Lille.
Scanning tunnelling microscopy of core-shell GaAs/LT-GaAs Nanowires.

15h50 Pause

SESSION 13 – «NAPOLÉON» - JEUDI 19 MARS, 16H15 - 17H30

16h15 **Anis Amokrane**, Institut de Physique et Chime des Matériaux de Strasbourg, CNRS et Université de Strasbourg.
Apparition d'une résonance Kondo dans des double-deckers de terbium.

16h40 **Rouzhaji Tuerhong**, Institut de Physique et Chime des Matériaux de Strasbourg, CNRS et Université de Strasbourg.
Inelastic electron tunnelling spectroscopy at single atoms.

17h05 **David Peyrot**, CEA Saclay IRAMIS SPEC TITANS CNRS UMR 3680, Gif sur Yvette.
Engineering localized electronic states through molecular 2D self-assembly.

SESSION POSTER B – « REVOLTE DES VIGNERONS DE LA CHAMPAGNE » - JEUDI 19 MARS, 17H30 - 19H30

19h30 Temps libre

20h00 Dîner de Gala

SESSION 14 – «PATTON» - VENDREDI 20 MARS, 8H30 - 10H10

8h30 **Ania Amrous**, IM2NP, CNRS UMR 7334, Université Aix-Marseille, Marseille.
Réseaux organiques supramoléculaires étendus sur sels ioniques : contrôle de la morphologie des films auto-assemblés.

8h55 **Marion Cranney**, Institut de Sciences des Matériaux, CNRS UMR 7361, Mulhouse.
Étude par STM de l'auto-assemblage de TTF focntionnalisées surr le graphène épitaxié sur SiC (0001).

9h20 **Matthieu Beyer**, Institut Femto-ST, CNRS, Univ. de Franche-Comté, ENSMM, Besançon.
Influence du nombre de cycles aromatiques sur la géométrie d'auto-assemblages obtenus sur Si(111)-B.

9h45 **Andrés Lombana**, ITODYS, CNRS UMR 7086, Université Paris Diderot, Paris.
Auto-assemblage de réseaux moléculaires 2D photo-actifs en solution - Caractérisation STM sous irradiation lumineuse.

10h10 Pause

SESSION 15 – «DE GAULLE» - VENDREDI 20 MARS, 10H35 - 12H15

10h35 **Justine Laurent**, Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), CNRS UMR 5270, INSA-Lyon, Villeurbanne.
Un pas vers un meilleur contrôle des mesures de profils de dopants obtenues par SCM.

11h00 **Paul Narchi**, Total MS New Energies, R&D Division, Paris La Défense et LPICM-CNRS Ecole Polytechnique, Palaiseau.
Étude par microscopie à sonde de Kelvin de cellules solaires silicium épitaxié en section transversale sous illumination et sous polarisation directe.

11h25 **Laurie Letertre**, Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux-CIRMAP, Université de Mons, Mons, Belgique.
Étude à la nano-échelle de mélanges hybrides pour applications photovoltaïques.

11h50 **Sylvain Pouch**, Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, MINATEC Campus, Grenoble.
Mesures de potentiel de surface sur hétérostructures d'AlGaSs/GaAs par microscopie à sonde de Kelvin.

12h15 **Clôture**

12h20 Repas

Tables des matières

Avant-propos **1**

Comité scientifique **2**

Comité d'organisation **2**

Communications orales

Session 1 « les Tricasses » - Lundi 16 mars, 14h - 15h45 ..... **3**
Session 2 « Augustobona » - Lundi 16 mars, 16h10 - 17h25 ..... **9**
Session 3 exposants « Saint Loup » - Lundi 16 mars, 17h50 – 19h50 ..... **13**
Session 4 « Clovis » - Mardi 17 mars, 8h30 – 10h20 ..... **23**
Session 5 « Chrétien de Troyes » - Mardi 17 mars, 10h45 – 12h00 ..... **29**
Session 6 « Les Templiers » - Mardi 17 mars, 14h00 – 15h25 ..... **35**
Session 7 « Les foires de Champagne » - Mardi 17 mars, 15h50 – 17h05 ..... **38**
Session 8 « Traité de Troyes – Charles VI » - Mercredi 18 mars, 8h30 – 10h20 ..... **44**
Session 9 « Charles VII-Jeanne D'arc » - Mercredi 18 mars, 10h45 – 12h00 ..... **49**
Session 10 « Les Comtes de Champagne » - Jeudi 19 mars, 8h30 – 10h20 ..... **54**
Session 11 « Marguerite Bourgeois » - Jeudi 19 mars, 10h45 – 12h00 ..... **60**
Session 12 « La bonneterie d'hier à Aujourd'hui » - Jeudi 19 mars, 14h00 – 15h50 ..... **65**
Session 13 « Napoléon » - Jeudi 19 mars, 16h15 – 17h30 ..... **70**
Session 14 « Patton » - Vendredi 20 mars, 8h30 – 10h10 ..... **76**
Session 15 « de Gaulle » - Vendredi 20 mars, 10h35 – 12h15 ..... **83**

Communications par posters

Sessions Mardi 17 mars « La guerre de cent ans » et jeudi 19 mars « Révolte des Vignerons de la Champagne » **92**

Liste des participants **136**

Liste des exposants **141**

Avant propos

Huit ans après l'édition 2007, le forum revient en Champagne au cœur de la bucolique forêt d'Orient, dans le coquet Hôtel Best Western où vous pourrez profiter, pendant les moments de pause, de nombreuses activités incluant le golf et le spa.

Cette édition est un peu particulière car elle a été organisée par un consortium interrégional issu de groupes de Champagne Ardenne et d'Ile de France : UTT, URCA, CEA Saclay, Institut Langevin, Thales-CNRS Palaiseau et Université Paris Sud. Ils ont bénéficié comme toujours de l'aide précieuse de David Albertini de l'INSA de Lyon.

Une fois encore, la communauté francophone des nanosciences et nanotechnologies, se réunit pendant 4 jours pour présenter les résultats les plus récents autour des microscopes à sonde locale : microscopies à effet tunnel et à force atomique, microscopie optique en champ proche et autres techniques associées et dérivées. Les thématiques abordées et effets physico-chimiques décrits sont comme les années précédentes, très variées, permettant à chacun de sortir un peu de sa communauté scientifique traditionnelle, de ses sentiers battus, afin de découvrir de nouveaux horizons.

Le forum 2015 s'articule autour de 5 cours, une quarantaine de présentations orales et une trentaine de posters, ces derniers étant affichés pendant toute la semaine. Les noms des sessions évoquent des moments d'histoire de la ville de Troyes qui vous permettront, à l'aide de quelques sauts dans le passé, d'entrevoir la richesse du patrimoine historique de la région.

Douze exposants ont répondu présents. Afin de faciliter les échanges avec les chercheurs et étudiants, leurs stands seront au cœur des sessions posters et pauses café. Ils auront également la possibilité de mettre l'accent sur quelques produits phares à l'occasion de la session orale « exposants » du lundi après-midi. Certains d'entre eux ont souhaité sponsoriser le forum : Bruker, Zurich Instruments et ScienTec vous offrent des tickets boissons, Asylum Research/Oxford Instruments sponsorise le prix des deux meilleurs posters et Vib et Tec complète les fournitures des sacoches. Nous les en remercions.

Le mercredi après-midi est consacré à des moments de détente (bien mérités !). Trois activités vous seront proposées : Initiation au golf, visite de caves de Champagne et visite historique et culturelle de la ville de Troyes.

Ce Forum a reçu l'aide financière de plusieurs collectivités et institutions que nous tenons à remercier chaudement : Labex ACTION, Conseil régional de Champagne Ardenne, Rémisol-CNRS, CEA, Université de Technologie de Troyes, plateforme régionale Nano'mat.

Nous vous souhaitons un excellent forum 2015 !

Pour le comité d'organisation, Renaud Bachelot, Jean-Louis Bijeon, Jérôme Plain

Comité scientifique

David ALBERTINI, *INL, Lyon*
Renaud BACHELOT,*LNIO, Troyes*
Ludovic BELLON, *LP, Lyon*
François BERTIN, *CEA LETI, Grenoble*
Xavier BOUJU, *CEMES, Toulouse*
Jean-Pierre BUCHER, *IPCMS, Strasbourg* **Jean-Luc BUBENDORFF,** *IS2M, Mulhouse* **Matteo CICCOTTI,** *PPMD, Paris*
Touria COHEN-BOUHACINA, *LOMA, Bordeaux*
Bernard CRETIN, *FEMTO-ST, Besançon*
Céline Fiorini, *CEA Saclay*
Samuel GRESILLON, *Institut Langevin, Paris*
Benoît HACKENS, *IMCN/NAPS, Louvain-la-Neuve*
Hubert KLEIN, *CINaM, Marseille*
Frank LAFONT, *MCICP, Lille*
Pierre MALLET, *Inst. Néel, Grenoble*
Thierry MELIN, *IEMN, Lille*
Pierre Emmanuel MILHIET, *CBS, Montpellier*
Bernard NYSTEN, *POLY, Louvain-la-Neuve*
Agnès PIEDNOIR, *LPMCN, Lyon*
Michel RAMONDA, *LMCP, Montpellier*
Véronique VIE, *ICM, Rennes*
Tomaso ZAMBELLI, *LBB, Zürich*

Comité d'organisation

- **BACHELOT Renaud** *(LNIO - UTT)*
- **BIJEON Jean-Louis** *(LNIO - UTT)*
- **BOUZEHOUANE Karim** *(CNRS-Thales)*
- **FIORINI Céline** *(CEA Saclay)*
- **GRESILLON Samuel** *(Institut Langevin)*
- **MARLIERE Christian** *(ISMO - UPSUD)*
- **MOLINARI Michael** *(LRN - URCA)*
- **PLAIN Jérôme** *(LNIO - UTT)*

SESSION 1 – « LES TRICASSES » - LUNDI 16 MARS, 14H00 - 15H45

Tribu de la Gaule lyonnaise mentionnée à partir du i^er^ siècle av. J.-C. dans les écrits de géographes grecs. Ce peuple a donné son nom à la ville : *Tricassium* (III ^ième^ siècle)→ *Trecassis*, *Trecassadiens*, *Treci*, *Treche* puis *Troies* et enfin *Troyes* !

14h00 **Ouverture du forum**

14h05 **Nicolas Bouchonville**, LTM-CNRS, Grenoble.
Etude des propriétés élastiques de tissus cérébraux.

14h30 **Arnaud Chovin**, LEM, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, UMR CNRS 7591.
Imagerie de protéines de particules virales natives par microscopie corrélative AFM-SECM à immunomarquage redox.

14h55 **Marion Mathelié-Guinlet**, LOM, Université de Bordeaux, UMR CNRS 5798 et ICMC UMR 1332 Biologie du Fruit et Pathologie, Pessac.
Etude de l'interaction nanoparticules - bactéries dans le but d'élaborer un biocapteur.

15h20 **Jean-Luc Pellequer**, CEA/iBEB/SBTN Bagnols sur Cèze et Institut de Biologie Structurale, Grenoble.
Reconstruction de grands complexes protéiques à partir d'une surface topographique d'AFM et de leurs sous-unités constituantes.

Etude des propriétés élastiques de tissus cérébraux

***Nicolas Bouchonville*[1]**, *Mikael Meyer*[2], *Christophe Gaude*[3], *David Ratel*[3], *Alice Nicolas*[1]

1 Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS), Grenoble, France

2 CHU de Grenoble, France

3 CEA-LETI, CLINATEC, Grenoble, France

De nombreuses études traitent depuis plusieurs décennies des propriétés physico-chimiques des échantillons biologiques (cellules ou tissus), sains ou pathologiques. Parmi ces propriétés, la mécanique n'est apparue que récemment, démontrant notamment l'efficacité de la spectroscopie de force par AFM pour différencier des populations de cellules saines et tumorales extraites de biopsies hospitalières. Dans de nombreux cas, les cellules cancéreuses présentent des modules élastiques plus faibles que les cellules saines, alors que la matrice extracellulaire de l'environnement tumoral est souvent bien plus rigide. Dans ce cas, la tumeur est plus dure que le tissu sain et est donc facilement identifiable par les chirurgiens. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'analyse des modules élastiques de prélèvements cérébraux tumoraux et sains, prélevés auprès de patients du CHU atteints de tumeurs cérébrales. A la différence des tissus épithéliaux, les résultats montrent clairement une diminution du module d'Young des exérèses tumorales par rapport aux tissus sains.

Cette contribution met en avant les besoins spécifiques des mesures de module élastique sur des échantillons tissulaires, tant au niveau de la préparation que de la mesure et du traitement des données. En effet, ce type d'échantillons très précieux et de petite taille demande une attention toute particulière dans sa préparation pour permettre de mesurer des propriétés mécaniques pertinentes (limitation et contrôle des dégradations tissulaires, représentativité des mesures). Le choix des paramètres de mesure tels que la forme de l'indenteur, la vitesse, la raideur du microlevier ou la force appliquée sont autant de facteurs pouvant aussi influencer profondément le résultat. Dans le cadre de ces mesures, ces paramètres ont été ajustés pour conduire à un résultat robuste. Par exemple, l'influence de la vitesse de mesure sur les propriétés élastiques a été testée. Elle ne montre pas de modification du module d'Young entre 1 et 20 µm/s, montrant l'absence de réorganisation visqueuse sur ces échelles de temps. La raideur du microlevier ainsi que la force appliquée ont, eux, été ajustés aux valeurs très hétérogènes obtenues (inférieur à 100 Pa jusqu'à 50 kPa). Enfin, nous avons développé une méthode d'analyse des courbes permettant d'extraire les propriétés élastiques dans les régions aux propriétés rhéologiques non linéaires (adhésion significative de l'indenteur, réponse plastique).Par cette méthodologie, nous avons mis en évidence que les tumeurs étudiées présentent des modules d'Young de l'ordre de quelques dizaines de Pascal alors que le tissu sain associé présente un module élastique 50 à 100 fois supérieur. La corrélation entre la mesure mécanique et l'observation optique des modifications structurelles de la matrice extracellulaire est discutée.

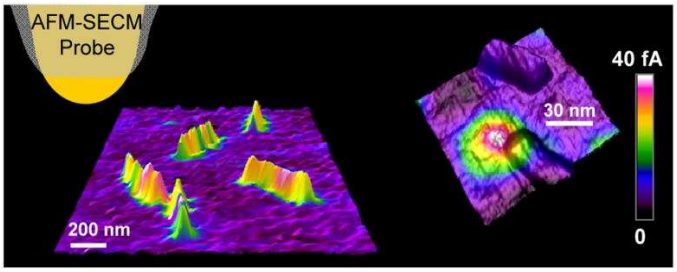
Imagerie de protéines de particules virales natives par microscopie corrélative AFM-SECM à immunomarquage redox

Cécilia TAOFIFENUA[1], Laurent NAULT[1], **Arnaud CHOVIN[1]**, Thierry MICHON[2], Agnès ANNE[1], Christophe DEMAILLE[1]

1. Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, UMR CNRS 7591, Bâtiment Lavoisier, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France.

2. UMR 1332 Biologie du Fruit et Pathologie, INRA-Université Bordeaux2, 71 av. Edouard Bourlaux CS20032-33882 Villenave d'Ornon Cedex, France

Dans cette présentation, nous montrons que la microscopie électrochimique à force atomique à *médiateur lié* (Mt/AFM-SECM), une technique à sonde locale basée sur le contact direct entre des molécules à marqueur redox immobilisées sur un substrat et une nanoélectrode-sonde métallique,[1][2] permet de cartographier *in situ* la distribution de protéines à la surface de particules virales natives individuelles (virus tubulaires de plantes).



Deux images sont simultanément acquises : d'une part une image topographique haute résolution qui permet l'identification et la caractérisation structurale de particules virales individuelles, d'autre part une image en courant faradique qui révèle *sélectivement* la localisation des protéines virales cibles, initialement marquées par des anticorps à fonction redox. La résolution spatiale (~10 nm) et la sensibilité en courant (~10 fA) atteintes permettent notamment la détection d'une protéine terminale existant en une seule copie protubérante à l'une des extrémités de la particule virale, démontrant ainsi les potentialités de la microscopie Mt/AFM-SECM pour l'adressage sélectif de protéines uniques. La résolution sub-particulaire permet de surcroit de révéler la distribution *statistique* et *spatiale* de l'immunomarquage redox d'une population de virus, faisant de l'imagerie Mt-AFM-SECM un outil de caractérisation unique pour le développement d'applications en nanotechnologie virale.

[1] Anne, A; Cambril, E.; Chovin, A.; Demaille, C. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6353

[2] Anne, A; Chovin, A.; Demaille, C. ; Lafouresse, M. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7924

Etude de l'interaction nanoparticules - bactéries dans le but d'élaborer un biocapteur

Marion Mathelié-Guinlet[1,2], Fabien Moroté[1], Christine Grauby-Heywang[1], Marie-Hélène Delville[2], Daniel Moynet[3], Laure Beven[4], Ibtissem Gammoudi[1,5], Touria Cohen-Bouhacina[1],

[1] *Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Université de Bordeaux, UMR CNRS 5798, 351 cours de la Libération, 33405 Talence*
[2] *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac*
[3] *Biothérapie des Maladies Génétiques et Cancers, Université de Bordeaux, INSERM U1035, 146 rue Léo Saignat, 33000 Bordeaux*
[4] *Institut National de la Recherche Agronomique, UMR 1332 Biologie du Fruit et Pathologie, 33140 Villenave-d'Ornon,France*
[5] *Cellule de transfert NanoPhyNov, ADERA, LOMA, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

La détection rapide et sélective de bactéries pathogènes, éventuellement suivie par leur élimination, est d'une importance capitale pour les diagnostics médicaux, les traitements environnementaux (eau par exemple) et la conception de textiles intelligents. Dans ce contexte, nous développons un biocapteur pour la détection de bactéries, basé sur leur reconnaissance et leur dégradation par des nanoparticules (NPs) fonctionnalisées de façon spécifique. La reconnaissance repose sur la conjugaison entre des anticorps spécifiques fixés à la surface des NPs et les antigènes des bactéries cibles tandis que la dégradation fait appel au potentiel bactéricide de certaines NPs. Ce dernier peut être dû à la formation de défauts au sein de la membrane bactérienne, la génération d'espèces réactives de l'oxygène ou encore leur solubilisation sous la forme d'ions pouvant interagir avec le métabolisme bactérien. En ce qui concerne la détection, le biocapteur sera basé sur le principe d'un capteur électrochimique plan miniaturisé, issu du *lab on chip*.

Dans ce contexte, il est important de comprendre les mécanismes d'interaction entre NPs et bactéries. La microscopie à force atomique (AFM) est une technique pertinente pour l'étude d'une telle interaction, non seulement à l'air mais également en milieu physiologique. Outre la topographie, cette méthode permet de sonder les propriétés rhéologiques locales de l'échantillon et de distinguer les NPs (surfaces dures) des bactéries (surfaces plus « molles »).

Cette étude s'intéresse à l'interaction entre des NPs de silice de différents diamètres et des bactéries *Escherichia coli* (*E. coli*). Elles ont été incubées ensemble, soit durant la croissance des bactéries, dans leur milieu de culture, pour les mesures de densité optique, soit après cette croissance, dans de l'eau ultrapure, pour l'imagerie AFM, les bactéries étant prélevées en phase exponentielle de croissance. Les suspensions ont été immobilisées soit sur du mica nu soit sur une multicouche de polyélectrolytes. Celle-ci garantit l'immobilisation des bactéries, élément indispensable lorsque, par exemple, l'étude se fait en milieu liquide et que donc la « flottaison » est possible.

Dans un premier temps, les bactéries seules ont été imagées afin d'observer leur organisation et de déterminer leur forme, leur structure et leurs dimensions. Des biofilms stables ont été observés à l'air et les bactéries isolées, nous ont permis de déterminer les longueur, largeur et hauteur moyennes de *E. coli*, respectivement de 1.8 µm, 1.2 µm and 0.25 µm. Une étude sur le vieillissement de cette population bactérienne a également mis en évidence les changements structurels et morphologiques de la coque bactérienne liés à son évolution temporelle.

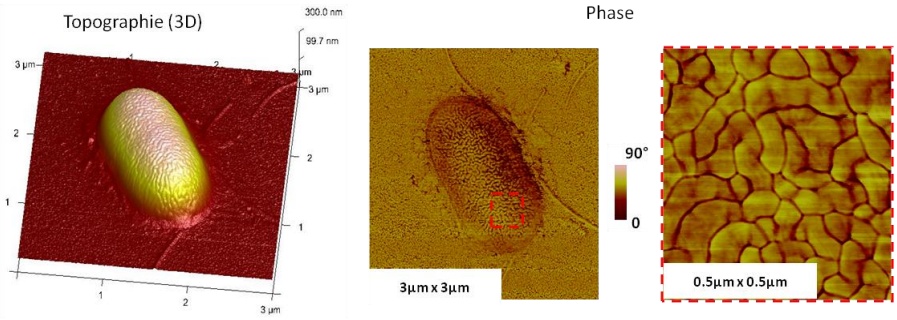


Figure 1: Images AFM, obtenues en mode *tapping* répulsif dominant, d'une bactérie *E. coli* et de sa membrane externe.

Par la suite, nous nous sommes servis de cette caractérisation comme référence pour mettre en évidence les effets potentiels des NPs. Les images AFM montrent que les NPs, quelle que soit leur taille, tendent à s'agréger autour des bactéries. Elles s'accumulent de manière « privilégiée » sur le côté par lequel se fait l'écoulement lors du dépôt, la bactérie étant alors considérée comme un obstacle. Les interactions entre ces deux systèmes expliquent également cet état d'agrégation.

La pénétration de la membrane par ces NPs est, en revanche, dépendante de leur taille. En effet, la présence de NPs de diamètre important (100 et 200 nm) ne change pas la morphologie de *E. coli*, les bactéries restant de forme allongée

et bombée. Dans une seconde approche, les images de phase révèlent les propriétés mécaniques des bactéries, notamment la structure de la coque. Comme observé pour les bactéries seules (Fig 1), la membrane externe conserve, en présence de ces NPs, des structures typiques en forme de serpentins plus ou moins repliés sur eux mêmes ci-après nommés *ripples*. Ceci signifie notamment que de telles NPs sont trop volumineuses pour pouvoir pénétrer cet obstacle ou en affecter la structure (Fig 2).

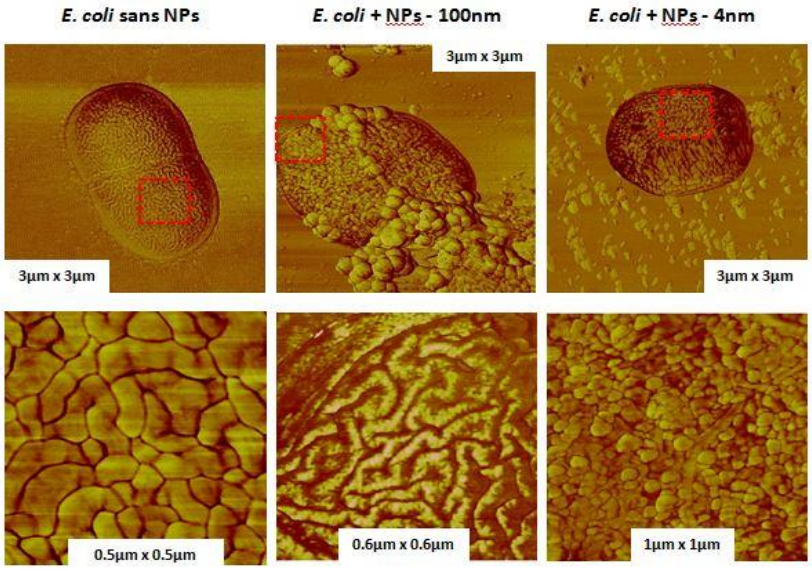


Figure 2: Images AFM, en mode *tapping* répulsif dominant, mettant en évidence la structure de la membrane externe de *E. coli* en présence de NPs.

Les NPs de faible diamètre (4 et 10 nm), quant à elles, perturbent les bactéries *E. coli* qui adoptent, en leur présence, une forme sphérique inhabituelle et peuvent voir leur hauteur nettement diminuée (Fig 2). En plus de cet effondrement partiel, sans doute indicateur d'un relargage des composants intracellulaires, la membrane externe se réorganise en agrégats plus ou moins circulaires, signe de la nette toxicité de ces petites NPs, exacerbé par les images de phase (Fig 2). Parfois, notamment pour les NPs de 10 nm, une situation intermédiaire est observée : la bactérie peut être affectée au niveau morphologique ou au niveau structurel (organisation et rigidité de sa membrane externe). L'AFM permet, en effet, de noter une dissipation très importante et anormale sur les *E. coli* soumises à ce type de NPs.

En présence ou non de NPs, nous avons également mis en évidence les propriétés de la membrane lorsque la bactérie est en cours de division. Le pôle mère possède une organisation membranaire de type « agrégats » tandis que le pôle fille adopte celle des *ripples* (Fig 3).

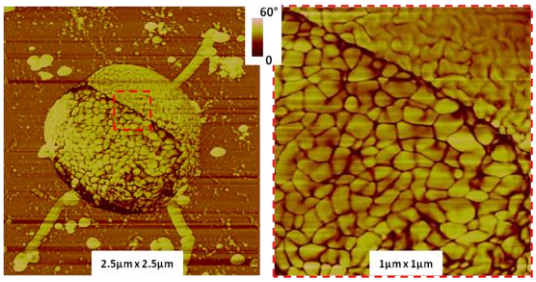


Figure 3 : Images AFM de phase soulignant l'organisation distincte de la membrane externe pour une bactérie en cours de division.

Des travaux sont menés afin d'étudier, outre l'influence de la taille des NPs, l'effet de leur forme et de leur charge sur leur interaction avec les bactéries. Ainsi, des nano-aiguilles sont en cours de synthèse, les rapports dimensionnels de telles structures laissant penser qu'elles pourraient présenter un effet bactéricide plus important. Les NPs de silice seront également fonctionnalisées afin de leur conférer une charge positive et déterminer l'influence de ce paramètre sur l'interaction avec les bactéries. Enfin, l'interaction de l'ensemble de ces NPs avec des bactéries *Bacillus Subtilis* de type Gram$^+$ est envisagée afin d'identifier le rôle de la membrane externe dans ce processus.

Reconstruction de grands complexes protéiques à partir d'une surface topographique d'AFM et de leurs sous-unités constituantes

Jean-Luc PELLEQUER[1,2], Rui C. CHAVES[1], Jean-Marie TEULON[1,2], Michael ODORICO[1,3], Shu-wen Wendy CHEN[4]

[1]CEA/iBEB/SBTN – BP17171 – 30207 Bagnols sur Cèze
[2]Institut de Biologie Structurale – 71 Avenue des Martyrs, 38044 Grenoble
[3]Institut de Chimie Séparative de Marcoule – BP17171 - 30207 Bagnols sur Cèze
[4]10A Rue Ampère, 38000 Grenoble

L'imagerie de macromolécules biologiques au niveau de la molécule unique est le prochain défi pour la microscopie à force atomique (AFM). Actuellement, l'imagerie à haute résolution avec l'AFM est effectuée sur des molécules bien ordonnées, soit insérées dans une bicouche lipidique relativement plane ou dans un cristal bidimensionnel. Cependant, avec des conditions appropriées, il est possible d'imager, avec une résolution suffisante, des macromolécules uniques isolées avec l'AFM. Toutefois, l'interprétation de ces images reste particulièrement difficile. Un protocole de reconstruction de coordonnées atomiques de grandes macromolécules à partir des surfaces topographiques d'AFM sera présenté [1].

Ce protocole de reconstruction a été appliqué à deux types de grandes protéines : les anticorps [2] et le facteur de coagulation Va [3]. Dans le premier cas, nous avons montré qu'il est possible d'analyser la variation conformationnelle de la structure d'anticorps déposé sur une surface de mica. Un anticorps est une grande molécule d'environ 150 kDa et qui est constitué de trois domaines distincts : deux Fabs et un Fc. Après reconstruction de plusieurs molécules, on montre que les angles entre les trois domaines de l'anticorps correspondent aux valeurs retrouvées dans la base de données structurale PDB. Dans le second cas, nous avons observé deux conformations alternatives majeures des trois unités structurales du facteur Va (Figure 1). Cette observation permet de démontrer la flexibilité de l'organisation du facteur Va, information qui n'était pas encore disponible dans les bases de données structurales.

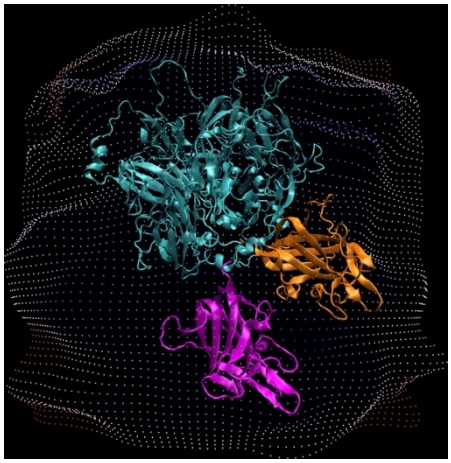


Figure 1 : Exemple de reconstruction du facteur de coagulation Va. Le FVa est représenté par des rubans de couleurs distinctes pour ces trois unités (Domaines A en cyan, Domaine C1 en orange, Domaine C2 en magenta) ainsi qu'une représentation du codage de la surface topographique utilisée dans le protocole de reconstruction (points blancs, bleu et rouge).

Références

[1] Chaves, RC; Pellequer, JL *Bioinformatics* **2013**, *29*, 3230.
[2] Chaves, RC; Teulon, J-M; Odorico, M; Parot, P; Chen, S-wW; Pellequer, J-L *J. Mol. Recognit.* **2013**, *26*, 596.
[3] Chaves, RC; Dahmane, S; Odorico, M; Nicolaes, GAF; Pellequer, J-L *Thromb. Haemost.* **2014**, *112*, 1167.

SESSION 2 – « AUGUSTOBONA » - LUNDI 16 MARS, 16H10 - 17H25

Nom pris par la ville qui devient gallo-romaine lors de la Guerre des Gaules à partir de l'année 58 av. J.-C.

16h10 **Marc Chaigneau**, Horiba Scientific, Palaiseau.
Imagerie Raman en Champ Proche Optique ultra-rapide.

16h35 **Paul Ceria**, LNE, Trappes.
Développement d'un instrument virtuel pour améliorer l'estimation de l'incertitude de mesure du microscope à force atomique métrologique du LNE.

17h00 **David Albertini**, REseau MIcroscopies à SOndes Locales (REMISOL)

Imagerie Raman en Champ proche optique ultra-rapide

Marc Chaigneau[1,2], Ophélie Lancry[1], Razvigor Ossikovski[2], H. Kumar Wickramasinghe[3], Andrey V. Krayev[4], Sergey A. Saunin[4]

[1] *HORIBA Scientific, Avenue de la Vauve- Passage Jobin Yvon, 91120 Palaiseau, France*

[2] *LPICM, Ecole Polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau, France*

[3] *Department of Electrical Engineering and Computer Science, University of California, Irvine, California 92697, United States*

[4] *AIST-NT Inc, 359 Bel Marin Keys Blvd, Suite 20, Novato , California 94949, United States*

La spectroscopie Raman en champ proche optique (TERS, Tip Enhanced Raman Spectroscopy, ou encore nanoRaman), est la combinaison instrumentale du Raman avec un microscope à sonde local (SPM, Scanning Probe Microscope).

De par sa capacité à donner des informations physico-chimiques à l'échelle du nanomètre, le TERS suscite depuis maintenant près de 15 ans un intérêt croissant. De applications en sciences des matériaux ont précédemment montré la faisabilité de mesurer la déformation locale dans des structures semi-conductrices [1], d'imager à l'échelle individuelle des nano-objets [2], de caractériser l'orientation de monocouches organiques [3] ou encore de tracer la signature de cellules biologiques [4]. Malgré ces belles réalisations, la technique TERS souffre d'un temps d'acquisition très long, l'acquisition d'images pixélisées raisonnablement denses nécessites en effet des heures, et les conséquences de dérives de l'instrument qui en découlent sont critiques.

Dans cette présentation orale, les spécificités techniques d'un instrument TERS combinant des technologies innovantes permettant l'imagerie rapide seront discutées (le SPM, le couplage opto-mécanique, ainsi que les derniers développements des nano-sondes responsables de l'exaltation). Nous présenterons alors des images hautement résolues de nanotubes de carbone et de graphène, obtenues de façon routinière, avec une capacité de résolution spatiale de l'ordre de 15-20 nm.

Pour aller encore plus loin vers une imagerie ultra-rapide, nous présenterons également les développements récents d'un instrument TERS stimulé. Cet instrument est réalisé en intégrant au couplage SPM/Raman, en plus du laser de pompe habituel, un second laser de stimulation. Un gain optique de l'ordre de 10^9 est alors mesuré ainsi qu'une nette augmentation du rapport signal sur bruit ($\sim 10^3$). Cette nouvelle technique de Raman stimulé en champ proche est appliquée à l'imagerie d'une monocouche d'azobenzene auto-assemblée, une résolution spatiale de 6 nm est atteinte [5].

[1] G. M. Vanacore, M Chaigneau, et al, Physical Review B 88 (11), 115309 (2013).
[2] G. Picardi, M. Chaigneau, R. Ossikovski, Chemical Physics Letters 469 (1), 161-165 (2009).
[3] G. Picardi, M. Chaigneau, R. Ossikovski, C. Licitra, G. Delapierre, Journal of Raman Spectroscopy 40 (10), 1407-1412 (2009); M. Chaigneau, G. Picardi, R. Ossikovski, International journal of molecular sciences 12 (2), 1245-1258 (2011).
[4] Regina Treffer, René Böhme, Tanja Deckert-Gaudig, Katherine Lau, Stephan Tiede, Xiumei Lin and Volker Deckert, Biochemical Society Transactions 40, 609-614 (2012).
[5] H. K. Wickramasinghe, M. Chaigneau, R. Yasukuni, G. Picardi, R. Ossikovski, ACS Nano, 8 (4), 3421–3426 (2014).

Développement d'un instrument virtuel pour améliorer l'estimation de l'incertitude de mesure du microscope à force atomique métrologique du LNE

Paul Ceria[1], Sébastien Ducourtieux[1] et Younes Boukellal[1]

[1]*LNE – Laboratoire National de Métrologie et d'Essais – 29 avenue Roger Hennequin, 78197 Trappes - France*

Un microscope à force atomique métrologique (mAFM) a été développé au LNE. Il est dédié à la mesure dimensionnelle traçable et à l'étalonnage des étalons de transfert couramment utilisés en microscopie à champ proche et en microscopie électronique. La gamme des déplacements relatifs de l'échantillon par rapport à la pointe est de 60 µm suivant l'axe X et Y et de 15 µm suivant l'axe Z. La traçabilité au Système International d'unités est assurée à l'aide de quatre interféromètres différentiels dont les sources lasers sont étalonnées. Ces interféromètres sont placés dans une configuration originale [1] et symétrique où chaque interféromètre pointe sur deux miroirs polis sur des prismes en Zerodur© (céramique à très faible dilation thermique). Le premier prisme est lié à la tête AFM et compose les miroirs de référence pour les mesures de déplacements par interférométrie. Il est associé à la position de la pointe. Le second prisme réuni les miroirs de mesure associés aux déplacements de l'échantillon. Pour réduire les erreurs de bras mort, les deux prismes sont positionnés et dimensionnés de telle sorte que les miroirs soient coplanaires. L'ensemble des quatre interféromètres est placé dans un plan horizontal sous l'échantillon (voir figure 1).

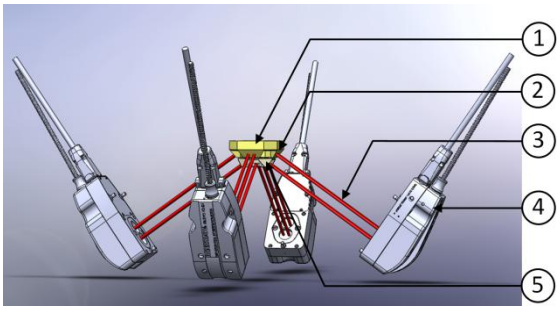


Figure 1 : Système de mesure de position par interférométrie avec (1) le prisme de référence sur lequel est fixé la pointe AFM, (2) un miroir, (3) un faisceau interférométrique, (4) un interféromètre différentiel double passages, (5) le prisme de mesure fixé directement sur la platine de translation et supportant l'échantillon.

La conception de l'instrument a été optimisée afin de réduire au maximum l'impact des composantes dans le bilan d'incertitude telles que la dilatation thermique, les erreurs d'Abbe, les erreurs liées à l'utilisation des interféromètres à l'air ambiant, etc. [1]. L'incertitude attendue pour la mesure de la position relative de la pointe par rapport à l'échantillon est de 1 nm pour la gamme entière de déplacements. Cette incertitude ne tient pas compte de la contribution de la pointe (forme, interaction, etc.). Un premier bilan d'incertitude du mAFM a été dressé grâce à de nombreuses données expérimentales [1-2].

Du fait de la configuration originale utilisée pour intégrer les interféromètres, certaines contributions restent très compliquées voir impossible à évaluer expérimentalement. C'est le cas notamment pour l'orientation des faisceaux lasers des interféromètres, la rugosité, la planéité et l'orientation relative des miroirs utilisés. Dès lors, pour affiner le bilan d'incertitude, un modèle numérique de l'instrument est nécessaire. Il a été développé sous Matlab© (l'AFM virtuel). Ce modèle est une représentation fidèle de la chaine métrologique de l'instrument. Il a pour objectif de permettre la quantification de l'impact de ces contributions sur le résultat de mesure et de déterminer les incertitudes associées. Le modèle actuel est illustré sur la figure 2. Il prend en compte les faisceaux interférométriques, la position de la pointe AFM, les prismes de référence et de mesure, ainsi que leurs miroirs. Les déplacements suivant les six degrés de liberté peuvent être générés sur le prisme mobile pour évaluer des erreurs de mesure.

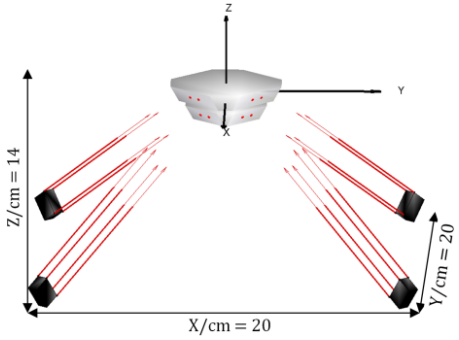


Figure 2 : Vue du système de mesure de position par interférométrie modélisé sous Matlab©, avec les quatre interféromètres, les seize faisceaux gaussiens, les deux prismes et les huit miroirs.

Les miroirs sont modélisés en utilisant des nuages de points en trois dimensions qui permettent le transfert aisé des données expérimentales afin de tenir compte des caractéristiques réelles des miroirs (forme, rugosité par exemple). Le modèle permet de contrôler la longueur et la hauteur du miroir, et également le nombre de points à l'intérieur du nuage. Les positions des points du miroir sont enregistrées dans une matrice contenant trois vecteurs (XYZ) et un quatrième pour utiliser un formalisme de calculs de rotation et de translation du miroir dans tout l'espace. Le nombre de points dans le nuage peut être adapté selon les données expérimentales de forme et de rugosité mesurées. La configuration des miroirs respecte la position et la dimension réelles des prismes du mAFM.

Les faisceaux sont modélisés à partir d'un point source et d'un vecteur directeur pointant vers le miroir. Le profil du faisceau adopté est un profil gaussien. Pour alimenter le modèle, les faisceaux réels des interféromètres ont été analysés à l'aide d'un analyseur de profil. Les données expérimentales ont été analysées avec Matlab© pour trouver les meilleurs coefficients qui définissent le profil gaussien à modéliser (amplitude, moyenne et écart-type).

Le faisceau modélisé est ensuite projeté sur le miroir. Seuls les points du miroir impactés par le faisceau sont utilisés pour déterminer la distance entre la source et le miroir et en respectant une pondération liée au profil du faisceau (figure 2). Ainsi, les points proches de l'axe du faisceau ont plus d'impact dans le calcul de la distance. Pour chaque faisceau, les distances sont calculées et ensuite traitées pour évaluer le déplacement différentiel entre le miroir de référence et le miroir mobile de chaque interféromètre (I_1, I_2, I_3 et I_4). Finalement, la position X, Y et Z de la pointe par rapport à l'échantillon est obtenue par combinaison linéaire de chaque mesure interférométrique (I_1, I_2, I_3 et I_4).

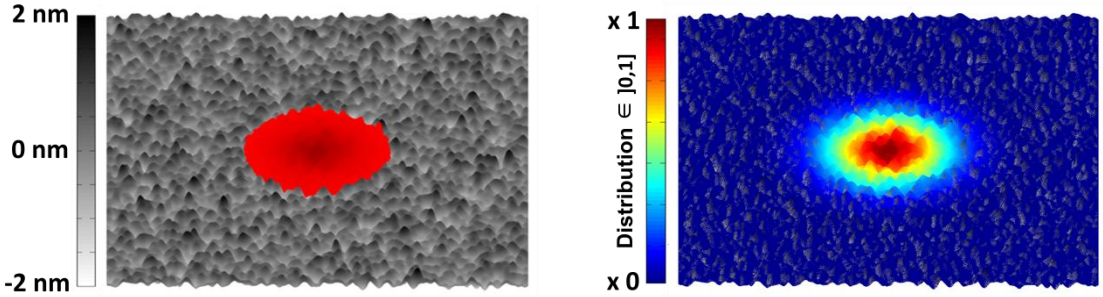


Figure 3 : Représentation sous Matlab© de l'impact d'un faisceau gaussien sur une parcelle de miroir composée de rugosité.

Afin de déterminer les incertitudes de mesure de la position de la pointe par rapport à l'échantillon, le modèle utilise une approche de type Monte Carlo [3]. Différentes sources d'incertitude ont été identifiées et évaluées, tels que : les défauts d'alignement des faisceaux des interféromètres, les rotations parasites de la platine de translation, les erreurs d'Abbe, les erreurs de rugosité et de planéité des miroirs, les erreurs d'orthogonalité des miroirs et les dilatations linéaires du système. Les résultats du modèle montrent que la rugosité et la planéité ont un impact faible sur les erreurs de mesure de position, elles sont de l'ordre de 4.10^{-4} nm pour la première et 0.15 nm pour la seconde. De la même manière, la contribution de la dilation thermique homothétique a été estimée à 1 nm d'incertitude pour une variation de température de ±0.3 °C. Sachant que le mAFM est stabilisé à mieux que 0.1 °C, l'apport de cette contribution sur la chaîne métrologique est négligeable. Néanmoins, le modèle montre une grande sensibilité aux erreurs d'orthogonalité des miroirs, un écart de 42 µrad est suffisant pour créer une erreur de 1 nm dans le bilan d'incertitude. Le modèle montre également une influence non négligeable concernant les rotations parasites avec ±1 mm d'offset d'Abbe (erreur d'Abbe), le calcul est effectué sur des déplacements de la platine de balayage dans la gamme de 60 µm x 60 µm x 15 µm. Les résultats montrent une tendance linéaire de l'erreur d'Abbe par rapport aux rotations parasites. L'incertitude maximale est estimée à 11.5 nm.

Le travail final permettra d'évaluer la contribution de beaucoup plus de composantes qui perturbent le processus de mesure. Leurs sensibilités seront aussi évaluées pour établir le bilan d'incertitude complet du mAFM. Le modèle utilise la programmation orientée objet, il est donc facilement reconfigurable pour différentes géométries d'instrument. Il pourrait être appliqué sur d'autres machines de mesure afin d'évaluer leurs incertitudes.

Références

[1] S. Ducourtieux, B. Poyet. Development of a metrological atomic force microscope with minimized Abbe error and differential interferometer-based real-time position control, *Measurement Science and Technology,* **2011**, *22(9):094010*

[2] Y. Boukelal, S. Ducourtieux, B. Poyet, Improvement of the LNE's metrological Atomic Force Microscope (mAFM) performance: Design of new mAFM head dedicated for nanometrology applications, *16th International Congress of Metrology*, **2013**, *06008 (Paris)*

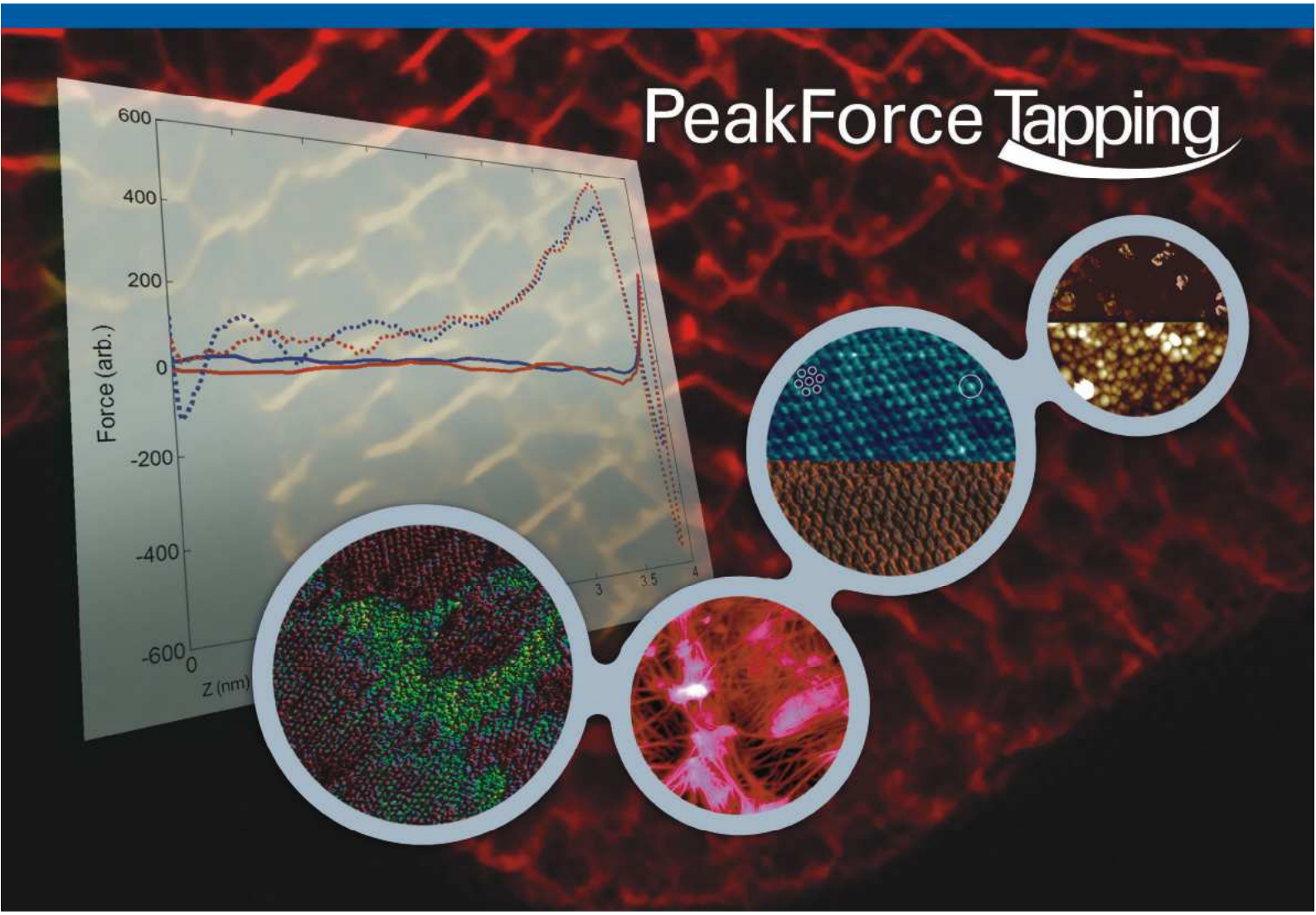
[3] JCGM-WG1 101, Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" - Propagation of distributions using a Monte Carlo method, *ISO/IEC Guide,* **2008**, *98-3-1*

SESSION 3 – « SAINT LOUP » - LUNDI 16 MARS, 17H50 - 19H50

En 451 s'est déroulée la bataille des champs Catalauniques au terme de laquelle Saint Loup, évêque de Troyes, réussit à préserver sa ville de la fureur d'Attila et des Huns.

17h50	**Bruker**
18h00	**Elexience**
18h10	**Horiba**
18h20	**JPK**
18h30	**Lovalite**
18h40	**Nano and More**
18h50	**Nanosurf**
19h00	**Scientec**
19h10	**SPECS**
19h20	**Vib et Tec**
19h30	**Zurich Instruments**
19h40	**Asylum Research**
	NT-MDT

How AFM Should Be



Enabling scientists to make new discoveries

Bruker's exclusive PeakForce Tapping® utilizes pN force sensitivity to provide the highest resolution imaging and materials property data, revealing new possibilities in an ever expanding set of mechanical, electrical and chemical applications. These features, combined with its unmatched productivity and ease of use, have made PeakForce Tapping the world's principal AFM mode with the fastest growing publication record.

PeakForce Tapping — Superior Force Control

- Highest resolution, imaging and property mapping
- Quantitative, whatever you measure
- Easy to use, makes every user an AFM expert

Your research deserves the very best that AFM technology has to offer!

Visit www.bruker.com/PeakForce_Tapping, email productinfo.europe@bruker-nano.com or call +33.(0)1.72.86.61.00 for more information.

Innovation with Integrity

Atomic Force Microscopy

ELEXIENCE commercialise des instruments scientifiques de haute technologie depuis 1981 en France, en Belgique et en Suisse francophones.

Nos spécialités sont la microscopie et l'analyse. Nous nous appuyons sur des fournisseurs leaders mondiaux, sur leur segment de marché, et proposons une offre globale à notre clientèle : conseils spécialisés, choix concerté de la solution la mieux adaptée, installation et tests de réception technique sur site. La société **ELEXIENCE** est agréée pour la formation des utilisateurs.

Notre équipe « support technique » vous conseille en permanence sur les meilleures conditions d'utilisation des équipements et assure, via une offre de contrats de maintenance variée, un fonctionnement optimal du matériel.

ELEXIENCE représente deux gammes d'AFM complémentaires :

-> **Park Systems**, société sud-coréenne, présente sur le marché des microscopies à sondes locales depuis 1989 (Park Scientific Instruments)

-> **Hitachi High Technologies** (ex Seiko SII) leader sur le marché asiatique, et dorénavant présente en Europe via son réseau implanté de longue date en microscopie électronique, offrant ainsi des synergies très intéressantes.

<u>Marques distribuées :</u>

- HITACHI HIGH TECHNOLOGIES

- PARK SYSTEMS

- THERMO SCIENTIFIC

- ZETA INSTRUMENTS

- RIGAKU

- AMT, TVIPS, FISCHIONE INSTRUMENTS, QUORUM, KAMMRATH & WEISS, POINT ELECTRONIC

HORIBA
Scientific

Your Lab Partner for Every Application

Flat Panel Display
Food and Beverage
Forensics
Material Science
Metallurgy
Mineralogy / Geology
Nanotechnology

Process Control
Quality Control
R. & D.
Semiconductor
Soil-Agriculture
Surface Characterization

Academia
Art & Museums
Biology/Life Sciences
Chemistry
Cosmetic
Energy
Environment

Nuclear Physics
Optoelectronics
Painting
Petrochemistry
Pharmaceuticals
Photoluminescence
Photovoltaics

Molecular & Microanalysis

- Raman Spectroscopy & AFM
- Cathodoluminescence
- Fluorescence
- Surface Plasmon Resonance imaging

Optical Spectroscopy

- Diffraction Gratings
- Detectors
- OEM Spectrometers
- Monochromators

Surface & Thin Film Characterization

- Ellipsometry
- GD-OES
- PP-TOFMS™

Elemental Analysis

- ICP-OES
- C/S & O/N/H Analyzers
- S & Cl Analyzers in Petroleum Products
- Sample Preparation

Particle Characterization

- Laser Diffraction
- Light Scattering
- Zeta Potential

Forensics

- Light Sources
- Image Treatment Software
- Databases

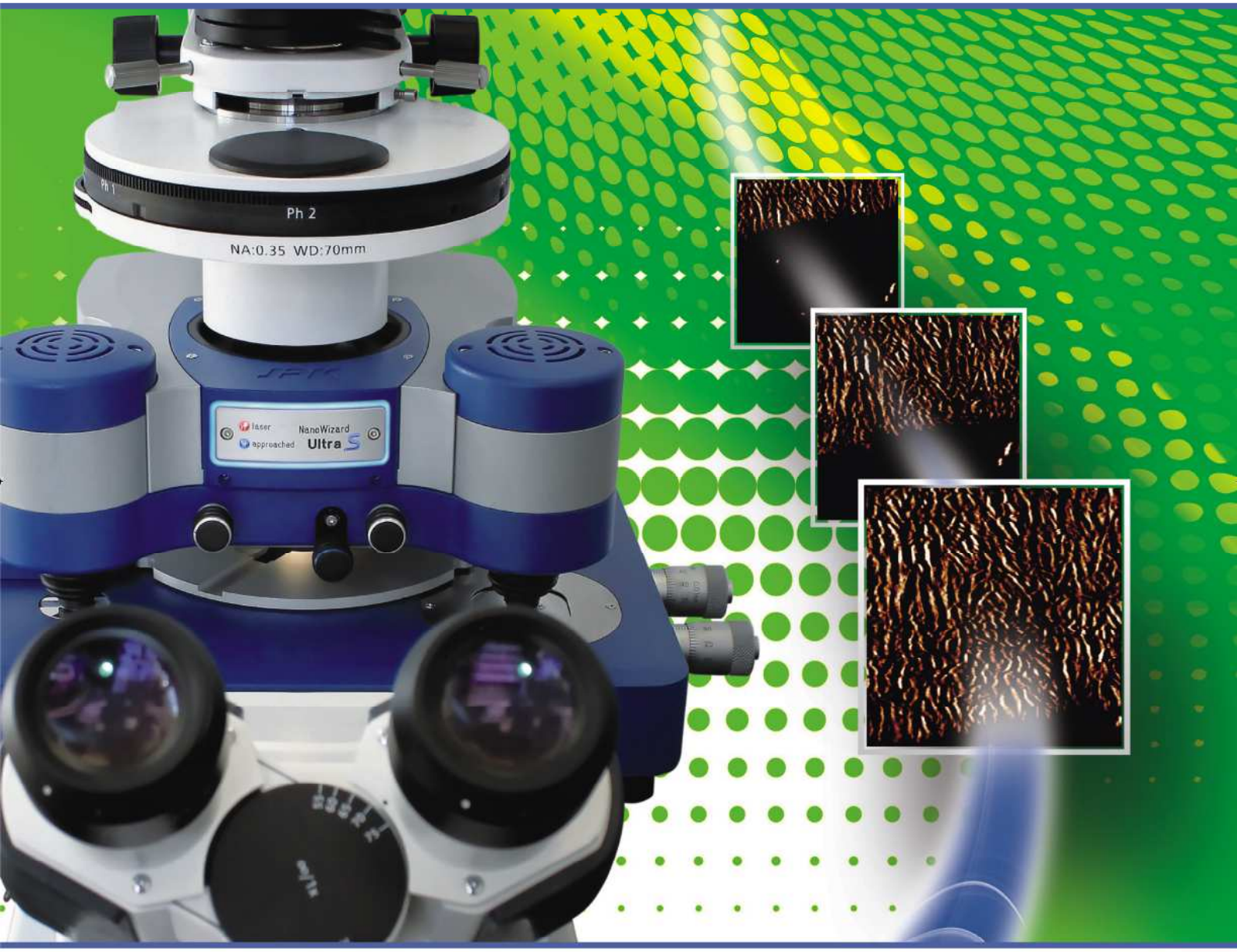
www.horiba.com/scientific
info-sci.fr@horiba.com

JOBIN YVON
Technology

Explore the future
Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific
HORIBA

NanoWizard® ULTRA Speed AFM

Fast-scanning and super-resolution AFM on inverted microscope from the pioneers of BioAFM



- Fast scanning > 100 Hz line rate in air and liquid with excellent resolution
- Atomic resolution in closed-loop by lowest noise level
- QI™ mode for quantitative material property mapping
- DirectOverlay™ for most precise correlative microscopy
- Most flexible and upgradable with a broad range of modes and accessories

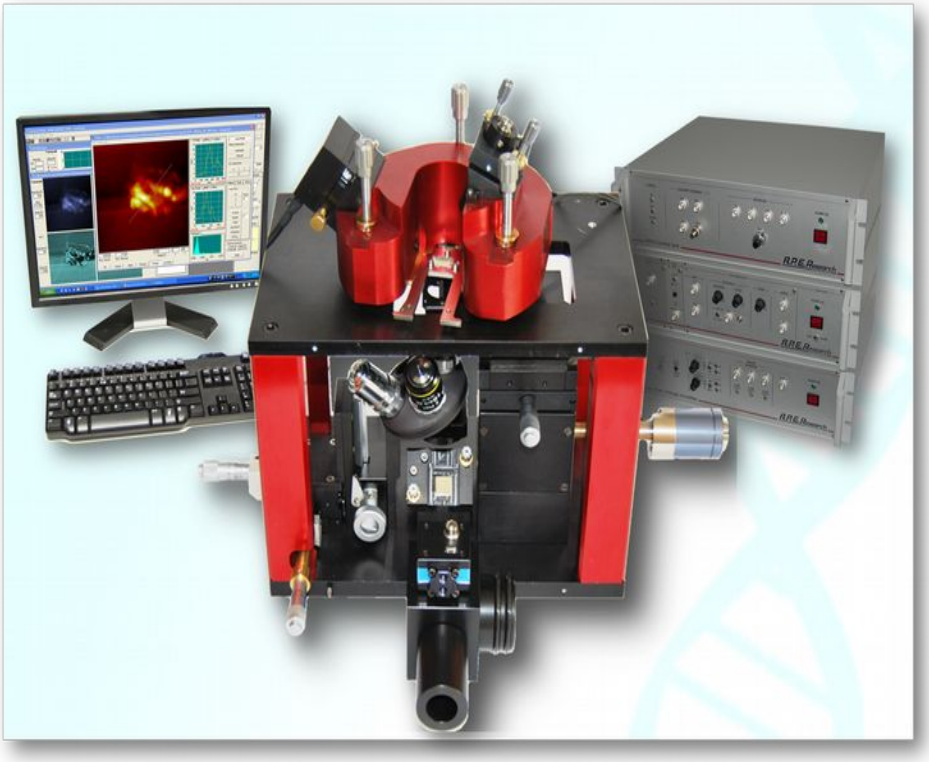
www.jpk.com | e-mail: nanowizard@jpk.com

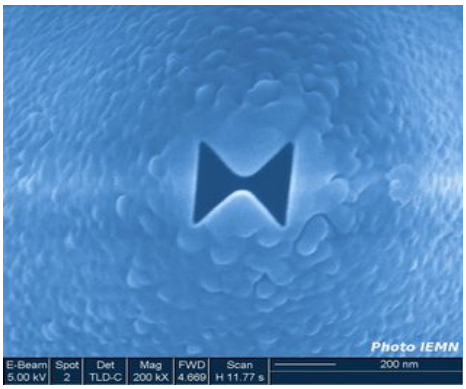
JPK Instruments

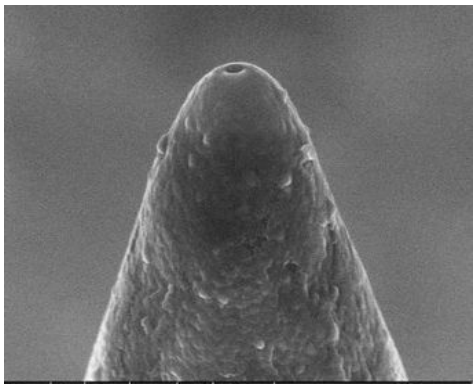
Nanotechnology for Life Science

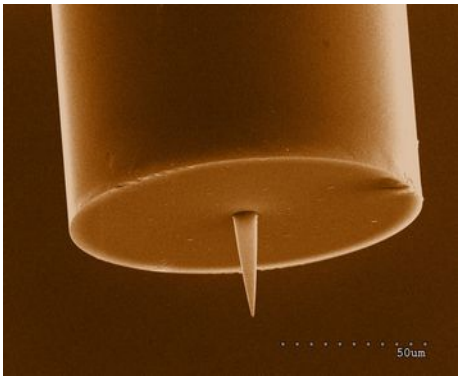
Follow us on Facebook, Youtube and Linkedin.

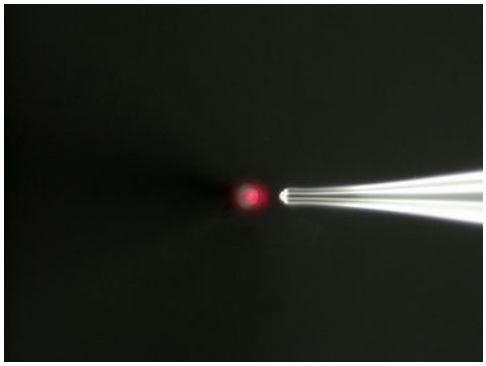
LovaLite™

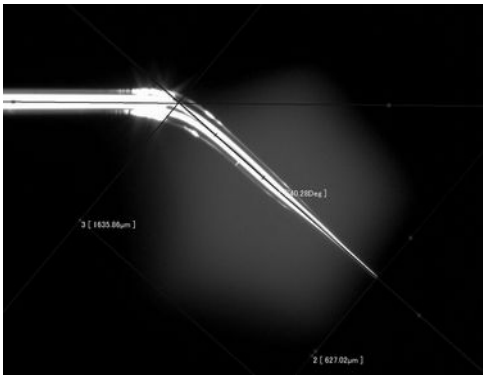












.....Enabling Passion for Light

www.LovaLite.com

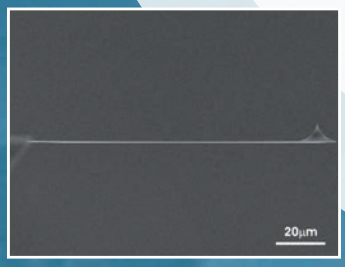
7 rue Xavier Marmier
25000 Besançon – France
www.lovalite.com

Tel: +33 3 81 53 26 25
Fax: +33 3 81 41 01 87
sales@lovalite.com

NANOSENSORS™
The World Leader in Scanning Probes

uniqprobe®

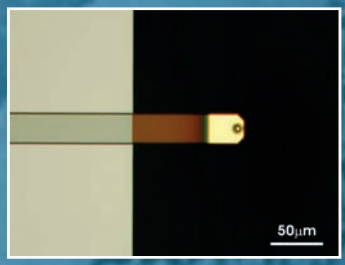
uniform quality SPM probes
Unsurpassed uniformity of cantilever force constant and resonance frequency range



Cantilever side view

Uniform quality SPM probes

The key feature of the uniqprobe AFM tip series is the outstanding uniformity of the cantilever thickness. Very soft cantilevers that are especially adapted for molecular biology, biophysics and quantitative nanomechanical studies are the result.



Drift reduced coating

Drift reduced coating – reduced thermal drift

Stress-free cantilevers with very little bending
Reduced drift for measurements in liquid environments

Circular symmetric tip shape

Tip radius typically < 10 nm
Tip height typically 7 µm

Tip 3D view

Cantilever properties and geometries

Single cantilever or multi-cantilever probes
Rectangular shaped cantilever
Triangular shaped cantilever

www.nanosensors.com
NANOSENSORS™ is a trademark of NanoWorld AG

NANOANDMORE
The World of Science and Technology

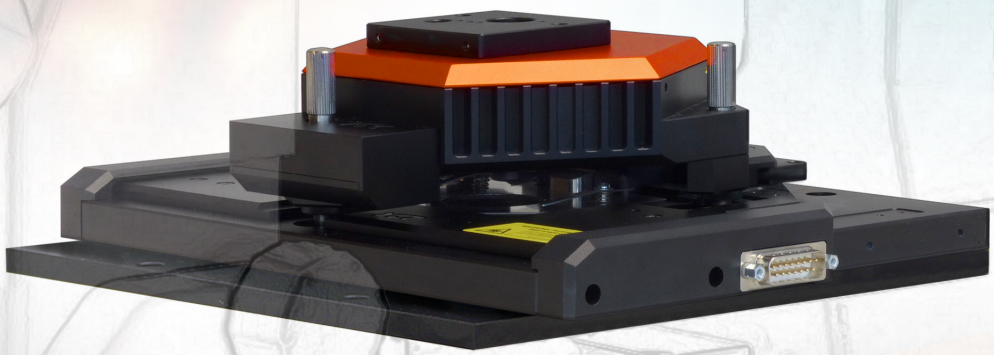
Available in France at www.nanoandmore.fr

FlexAFM

The most flexible AFM for life science and materials research

High resolution imaging and spectroscopy

Electrochemistry applications



FluidFM for unique applications in single cell biology and beyond

Nanomechanical analysis of soft materials and tissues

Nanosurf®

www.nanosurf.com

swiss quality

ScienTec
La SoluTion à vos mesures

Forum des Microscopies à Sondes Locales 2015

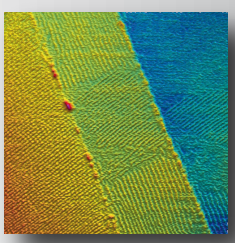
Venez découvrir sur le stand ScienTec
le Nano-Observer AFM

LA SOLUTION
"Anti-crise"

- **Modes AFM électriques spécifiques**
  - **HD KFM** (single pass KFM optimisé)
  - **ResiScope** (caractérisation électrique)
  - **Soft ResiScope** (échantillons délicats)

New

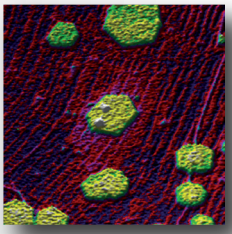
- Haute Résolution
- Multiples modes
- Contrôle de l'atmosphère
- EZ Temp (jusqu'à 200°C)
- EZ liquids



Haute Résoution
Molécules C36
(250 nm)

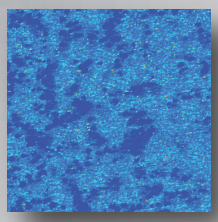
Topographie

CSI Concept Scientific Instruments



HD KFM
Graphène sur Si
(20 µm)

Potentiel de surface



Soft ResiScope
P3HT Cellules Organiques Photovoltaïques
(3 µm)

Résistance

ResiScope II

Le "Must" en caractérisation ELECTRIQUE AFM

- **Mesure de résistance sur 10 decades**
- Mesure de courant
- R, Log R, courant & I/V spectroscopie
- **Mode Soft ResiScope** (caractérisation électrique sur des échantillons délicats)
- Uniquement compatible avec le Nano-Observer AFM

New

CSI Concept Scientific Instruments

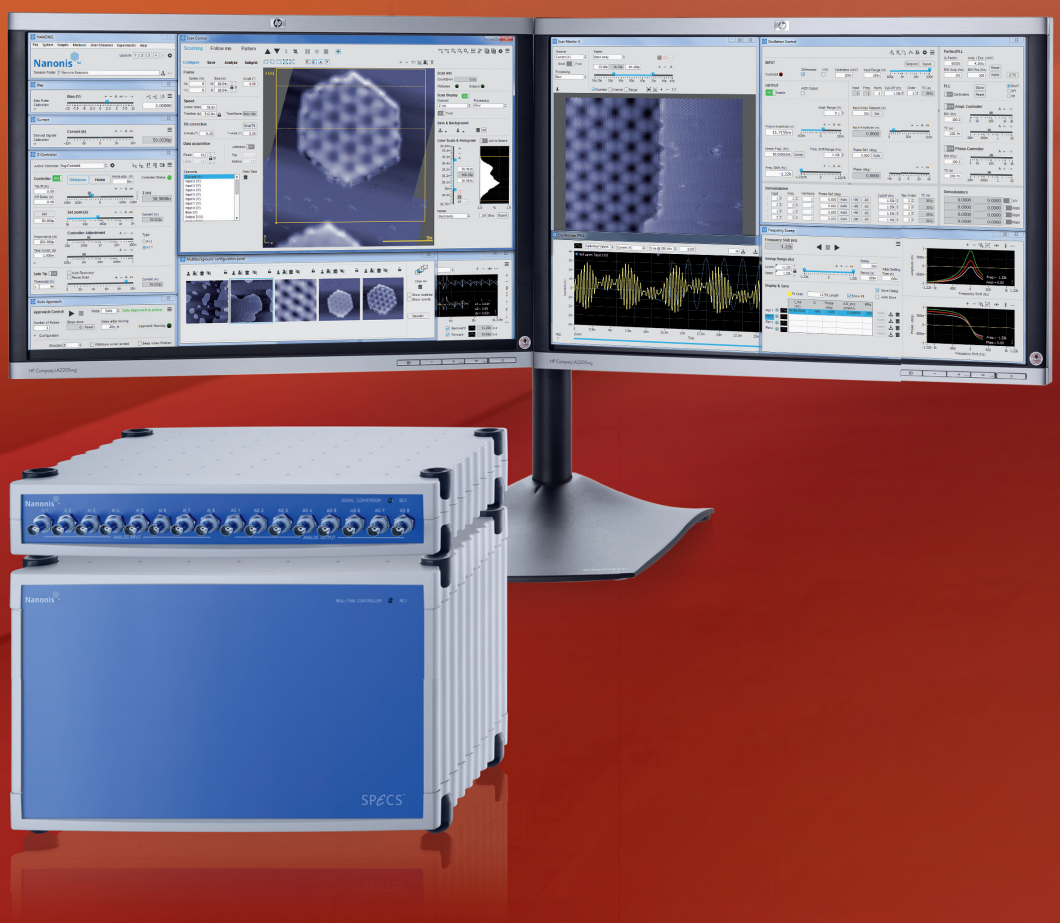
info@scientec.fr / www.scientec.fr
01.64.53.27.00

Nanonis™ BP5

NEW SPM CONTROL SYSTEM BASE PACKAGE 5

KEY FEATURES

- Operation-optimized user interface
- Full flexibility for most advanced measurement techniques
- Uncompromising signal quality
- Works with any SPM in any mode
- Future-proof state-of-the-art hardware



SPECS Surface Nano Analysis GmbH

T +49 (0)30 46 78 24-0
E info@specs.com
H www.specs.com

SPECS™

Votre partenaire au service de la QUALITE et la FIABILITE en imagerie et microscopie

VIB&TEC

TECHNOLOGIES ANTIVIBRATOIRES
COMPENSATION ÉLECTROMAGNÉTIQUE

PLATEFORMES ANTIVIBRATOIRES (MEB, MET, STM...)

COMPENSATEURS DE CHAMPS MAGNETIQUES

CAISSONS ACOUSTIQUES

TABLES ANTIVIBRATOIRES / OPTIQUES

PLATEAUX ANTIVIBRATOIRES

Analyse vibratoire et champs électromagnétiques

NOS PARTENAIRES

Bilz

ACCURION

Stefan Mayer Instruments
Fluxgate Magnetometers & more

igbmc

VIB et TEC SAS

15 rue de Saint-Louis – F-68220 HESINGUE

Tél. +33 3 89 69 11 90 **Fax.** +33 3 89 69 04 72

www.vib-et-tec.fr info@vib-et-tec.fr

Télécharger la plaquette laboratoire sur notre site : www.vib-et-tec.fr

Asylum Research

What's New at Asylum Research

See us in the Asylum Research booth

Innovations to Take Your AFM Research to the Next Level

Introducing the MFP-3D Infinity™ AFM

The MFP-3D Infinity is the new flagship of the Asylum Research MFP-3D™ AFM family with dramatic performance improvements, new nanomechanical measurement capabilities, and new features that make it simple to get started with tapping mode imaging.

Polystyrene (E'~3 GPa), 4 µm scan.

Cypher ES Environmental AFM

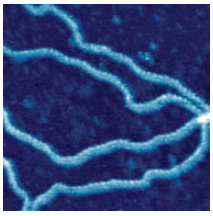
Highest Resolution Fast Scanning AFM with Full Environmental Control

- Same extraordinary performance as the Cypher S
- Enables gas and liquid perfusion through a sealed cell
- Controls temperature over a wide 0-250°C range
- Broadest compatibility with harsh chemicals
- Small footprint, glovebox compatible

Syndiotactic polypropylene, 20 µm scan size.

New blueDrive™ Photothermal Excitation for Cypher™ AFMs

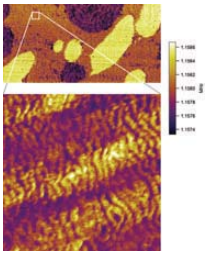
- Remarkably simple setup and operation
- Strikingly accurate quantitative results
- Incredibly stable imaging for hours



DNA imaged in buffer with blueDrive, 120 nm scan.

Quantitative Nanomechanics with the Cypher and MFP-3D AFMs

Our NanomechPro™ Toolkit has more methods to accurately map sample properties including storage and loss moduli, stiffness, dissipation, adhesion and more. Ask us about our exclusive AM-FM and Contact Resonance Viscoelastic Mapping Modes.



Frequency images for a polypropylene-polyethylene-polystyrene (PP-PE-PS) blend.

+33 6 66 67 73 32 • www.AsylumResearch.com • Julien.Lopez@oxinst.com

OXFORD INSTRUMENTS

The Business of Science®

Company Description:

From cutting edge scientific research to routine surface investigations, NT-MDT has a unique and unrivalled portfolio of scanning probe microscopes. Our application-focused instruments provide you with a full range of capabilities in AFM-Raman, high-resolution, multi-frequency measurements, and AFM based nanomechanics. As an innovator in SPM for over 20 years, NT-MDT has a specialized high-performance solution for your research needs.

NT-MDT Co.
info@ntmdt.us
www.ntmdt.us

Key Products: SPM/AFM/STM; Raman TERS; Spectroscopy

SESSION 4 – «CLOVIS » - MARDI 17 MARS, 8H30 - 10H20

En 484, Clovis s'empare de Troyes et de ses alentours qui seront appelés Champagne (*campania*) à cause des plaines crayeuses immenses.

8h30 **Elizabeth Boer-Duchemin**, ISMO, CNRS Univ. Paris-Sud, Orsay.
Excitation de plasmons de surface par microscope à effet tunnel.

9h30 **Eric Le Moal**, ISMO, CNRS Univ. Paris-Sud, Orsay.
STM et interférométrie optique pour étudier la diffusion des plasmons de surface sur des nanoparticules d'or.

9h55 **Nancy Rahbany**, LNIO, ICD CNRS UMR 6281, Univ. de Technologie, Troyes.
Efficient coupling of propagating surface plasmon polaritons and emitters via an integrated ring grating-nanoantenna structure.

Excitation de plasmons de surface par microscope à effet tunnel

Elizabeth BOER-DUCHEMIN

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO)
CNRS Univ Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Le succès de la miniaturisation de l'électronique est bien connu : nos téléphones portables, par exemple, sont de plus en plus petits et de plus en plus puissants. Il n'en reste pas moins que l'électronique est fondamentalement limitée en vitesse et en bande passante. Par contraste, de grandes quantités d'information sont transportées à haute fréquence par des fibres optiques qui restent relativement volumineuses, car elles sont limitées en taille par la diffraction. Et si nous pouvions simultanément profiter de la miniaturisation de l'électronique et de la haute fréquence de la photonique ? C'est l'idée de la « plasmonique », qui utilise des « plasmons polaritons de surface » dans ses circuits — c'est-à-dire des oscillations collectives d'électrons dans un métal qui sont couplées à une onde électromagnétique.

Si un jour des circuits plasmoniques deviennent réalité, il faudra disposer d'une « nanosource » électrique pour ces plasmons de surface. Une piste pour cela est d'utiliser une jonction tunnel de taille nanométrique. Comme prototype, nous pouvons utiliser la jonction tunnel formée entre la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) et un échantillon métallique. Les plasmons de surface excités sont ensuite transformés en lumière, et ce sont ces photons qui sont détectés. Lorsqu'on parle « sonde locale » et « optique », il ne faut donc pas penser qu'au SNOM (microscopie à champ proche optique), mais aussi au STM [1].

Dans cet exposé nous considérons donc l'excitation des plasmons de surface au moyen d'un STM : dans la partie « cours », nous regarderons brièvement les propriétés des plasmons de surfaces, comment ils sont excités, comment ils sont détectés, et les avantages d'une excitation locale par STM. Nous examinerons ensuite quelques exemples de l'excitation des plasmons de surface avec la pointe d'un microscope à effet tunnel qui constituent des expériences plutôt fondamentales[2–8] et des expériences tournées vers des applications [9,10].

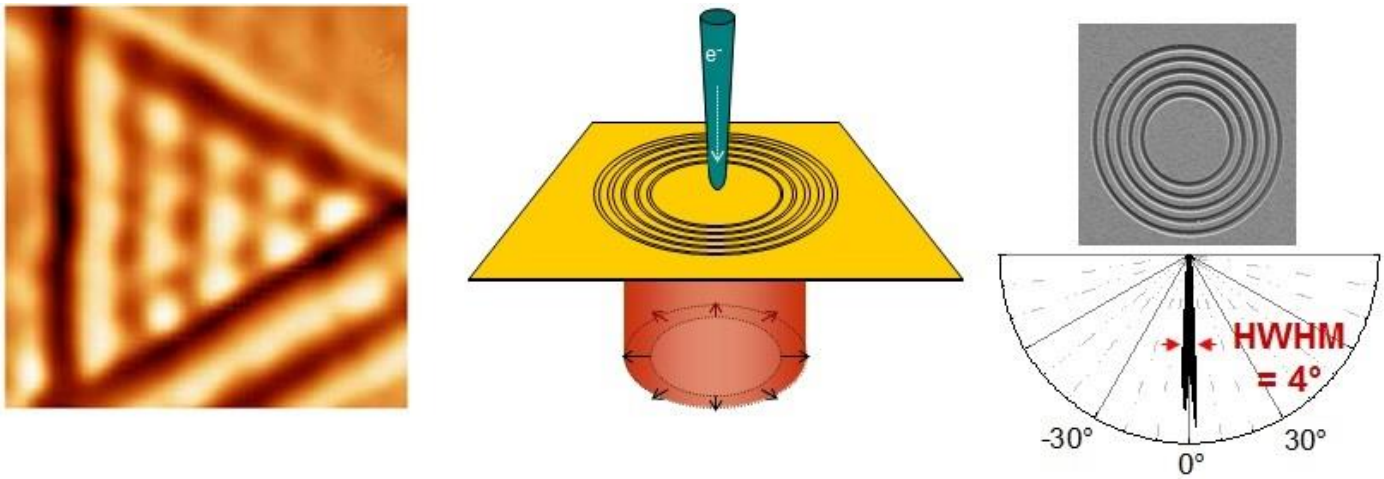


Figure 1 Gauche : Intensité de photons émis en fonction de la position sur un îlot triangulaire d'or avec excitation STM (taille de l'image : 11 nm ; I_{tunnel}=300 nA ; V=1,73 V ; T=7K ;hν~1,7 eV)[3] ; Centre et droite: excitation STM d'une lentille plasmonique qui consiste en des sillons annulaires dans un film d'or (diamètre intérieur=5 µm). Cette excitation mène à un faisceau de faible divergence avec des propriétés de polarisation spécifique[10].

Références

[1] J.K. Gimzewski *et al.*, *Europhysics Letters*, **1989**, *8*, 435.
[2] P. Dumas *et al.*, *Europhys. Lett.*, **1997**, *40*, 447.
[3] G. Schull, M. Becker, R. Berndt, *Physical Review Letters*, **2008**, *101*, 136801.
[4] N.L. Schneider, G. Schull, R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, 026601.
[5] L. Douillard, F. Charra, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2011**, *44*, 464002.
[6] T. Wang *et al.*, *Nanotechnology*, **2011**, *22*, 175201.
[7] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, L. Novotny, *Physical Review Letters*, **2011**, *106*, 226802.
[8] T. Wang *et al.*, *Optics Letters*, **2014**, *39*, 6679.
[9] E. Le Moal *et al.*, *Nano Letters*, **2013**, *13*, 4198.
[10] S. Cao *et al.*, *Applied Physics Letters*, **2014**, *105*, 111103.

STM et interférométrie optique pour étudier la diffusion des plasmons de surface sur des nanoparticules d'or

Eric LE MOAL,[1] Tao WANG,[1] Benoît ROGEZ,[1] Wafa ABIDI,[2] Hynd REMITA,[2] Geneviève COMTET,[1] Gérald DUJARDIN,[1] Elizabeth BOER-DUCHEMIN[1]

[1] *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS - Université Paris-Sud (UMR 8214), Orsay, France*
[2] *Laboratoire de Chimie Physique, CNRS - Université Paris-Sud, Orsay, France*

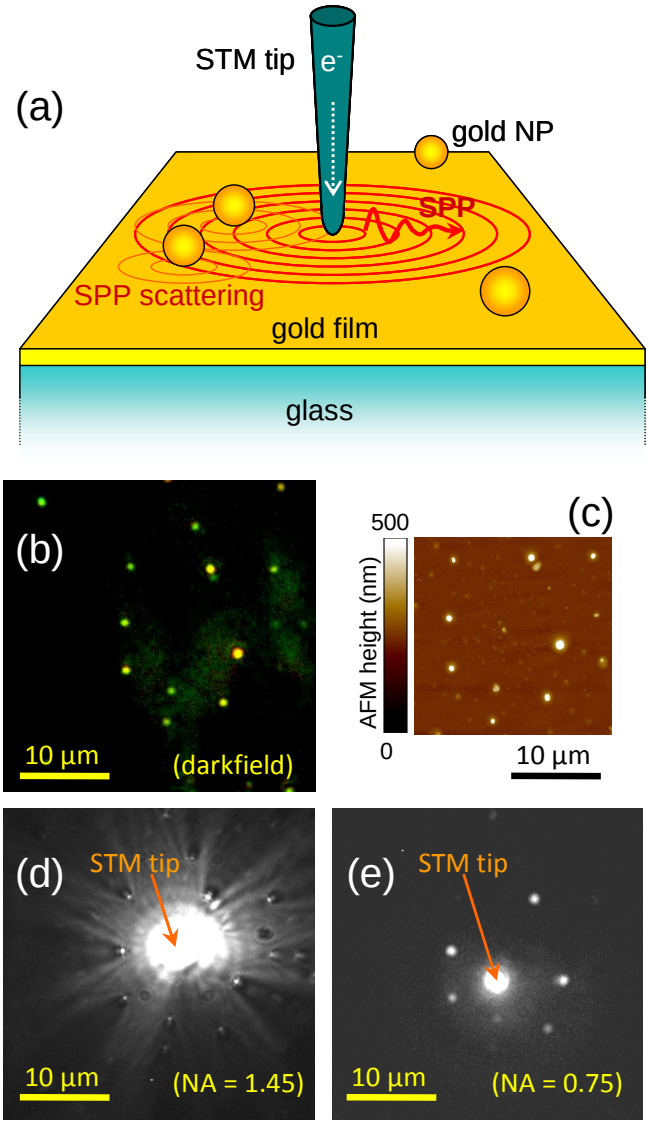


Figure 1 : (a) Schéma de l'expérience. (b) Image optique en champ sombre de nanoparticules d'or (diamètre 150 nm) sur un film d'or (épaisseur 50 nm). (c) Image de microscopie à force atomique de la même zone de l'échantillon. (d) Image de microscopie optique des pertes radiatives des SPPs excités par la pointe STM, mesurée avec un objectif de grande ouverture numérique (NA = 1.45). (e) Même type d'image, mesurée avec un objectif d'ouverture numérique trop faible pour collecter les fuites radiatives des SPPs (NA = 0.75). [2]

Les nanoparticules d'or (NPs) sont des diffuseurs très efficaces qui peuvent être assemblés pour réaliser des microcomposants optiques pour les plasmons de surface polaritons (SPPs), *i.e.* les ondes électromagnétiques qui se propagent à la surface d'un métal. Nous présentons une méthode originale pour étudier la diffusion élastique des SPPs sur des NPs individuelles, qui combine microscopie à effet tunnel (STM) et microscopie optique.

Comme le montre la Figure 1, des NPs d'or sont dispersées sur un film mince d'or déposé sur une lamelle de verre. Les effets inélastiques du courant tunnel entre la pointe du STM et le film d'or excitent électriquement des SPPs qui se propagent de manière isotrope dans le plan à partir de la jonction tunnel [1]. Au niveau de ces NPs, les SPPs diffusent dans le plan : les NPs se comportent alors comme des sources secondaires de SPPs. La superposition des SPPs incidents et diffusés forme des figures d'interférence que l'on observe en mesurant les fuites radiatives des SPPs dans le substrat, au moyen d'un objectif de microscope optique de grande ouverture numérique. Les NPs diffusent également les SPPs hors du plan, sous forme de lumière, laquelle est aussi collectée par l'objectif.

L'analyse de la diffusion des SPPs dans le plan renseigne sur la polarisabilité effective des NPs d'or. Les mesures dans le plan focal arrière de l'objectif (imagerie de Fourier) permettent en outre de caractériser la distribution angulaire de la diffusion des SPPs en photons au niveau d'une NP d'or. Des franges d'interférence dont la période dépend de la distance entre la pointe du STM et la NP sont également observées dans le plan de Fourier. Cela démontre que les émissions de lumière et de plasmons de surface due aux effets tunnel inélastiques des électrons sont cohérentes entre elles [2].

Ces résultats ouvrent de nouvelles possibilités dans l'utilisation du STM pour l'étude des propriétés des plasmons de surface et de leur interaction avec la matière à échelle nanométrique [3-6].

Références

[1] Wang, T. ; Boer-Duchemin, E. ; Zhang, Y. ; Comtet, G. ; Dujardin, G. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 175201

[2] Wang, T. ; Rogez, B. ; Comtet, G. ; Le Moal, E. ; Abidi, W. ; Remita, H. ; Dujardin, G. ; Boer-Duchemin, E. *en préparation*

[3] Zhang, Y. ; Boer-Duchemin, E. ; Wang, T. ; Rogez, B. ; Comtet, G. ; Le Moal, E. ; Dujardin, G. ; Hohenau, A. ; Gruber, C. ; Krenn, J. R. *Opt. Express* **2013**, *21*, 13938

[4] Wang, T. ; Boer-Duchemin, E. ; Comtet, G. ; Le Moal, E. ; Dujardin, G. ; Drezet, A. ; Huant, S. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 125202

[5] Wang, T. ; Comtet, G. ; Le Moal, E. ; Dujardin, G. ; Drezet, A. ; Huant, S. ; Boer-Duchemin, E. *Opt. Lett.* **2014**, *39*, 6679

[6] Cao, S. ; Le Moal, E. ; Boer-Duchemin, E. ; Dujardin, G. ; Drezet, A. ; Huant, S. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 111103

Efficient coupling of propagating surface plasmon polaritons and emitters via an integrated ring grating-nanoantenna structure

Nancy RAHBANY[1], Wei GENG[1], Rafael SALAS-MONTIEL[1], Sylvain BLAIZE[1], Renaud BACHELOT[1], Christophe COUTEAU[1,2,3]

[1]*Laboratory of Nanotechnology, Instrumentation and Optics, ICD CNRS UMR 6281, University of Technology of Troyes, 10000, Troyes, France*
[2]*CINTRA CNRS-Thales-NTU, UMI 3288, Research Techno Plaza, 50 Nanyang Drive, Singapore.*
[3]*Centre for Disruptive Photonics Technologies (CDPT), Nanyang Technological University, Singapore.*

In the past decade, strong light-matter interaction has emerged as an important topic in the field of quantum plasmonics [1], especially involving strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters [2]. Controlling and enhancing surface plasmon launching, propagation, and localization has been one of the key goals in the fields of plasmonics, nanooptics and nanophotonics [3]. In addition, enhancing the electromagnetic field confinement [4] in the gap of metallic nanoantennas is known to noticeably increase the fluorescence rate and quantum yield of emitters placed in the region [5]. However, the diffraction of light limits the optical resolution as well as the localization of electromagnetic fields in confined volumes, which is essential in numerous applications ranging from optical electronics to nanofabrication and sensing devices.

In this work, we propose a novel plasmonic structure including ring diffraction gratings with integrated metallic nanoantennas placed in the center [6, 7].

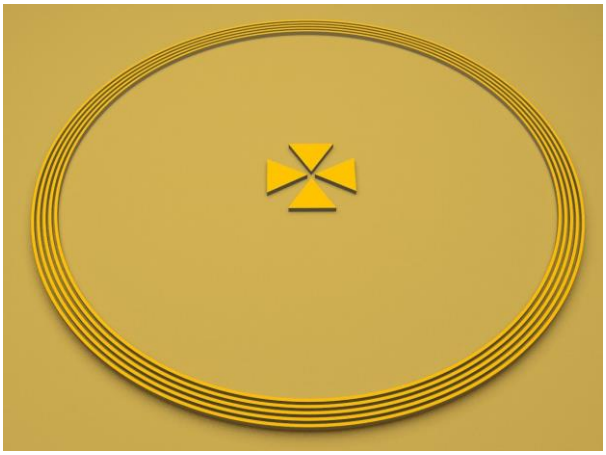


Figure 1 : Schematic of the integrated structure consisting of a ring grating and a double bowtie nanoantenna placed in the center.

Illuminating the ring grating produces propagating surface plasmon polaritons (SPPs) that couple with localized surface plasmons (LSPs) at the nanoantennas. This is expected to increase the electromagnetic field confinement leading to an increase in the photoluminescence spectrum of the excited emitters, explained by the relation:

$$f = \frac{|E|^2}{|E_0|^2}$$

where f is the photoluminescence enhancement factor, E is the local electric field at the position of the emitter, and E_0 is the incident electric field.

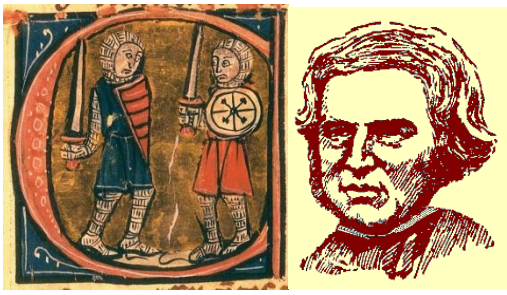
We present numerical FDTD simulations as well as experimental optical characterization results that were done to study our proposed integrated structure. Nanoprisms, single bowtie nanoantennas and double bowtie nanoantennas were fabricated in the center of ring diffraction gratings using Electron Beam Lithography (EBL). To study the coupling between surface plasmons and emitters, the photoluminescence spectrum of dye molecules placed in the nanoantenna gap was measured and the influence of different nanoantennas is presented.

Our proposed concentric integrated structure makes use of the high energy of propagating SPPs and the sub-wavelength confinement of LSPs to achieve efficient optical nano-focusing at the nanoscale, which is expected to lead to strong coupling regime between surface plasmons and emitters.

References

[1] Tame, M. S., McEnery, K. R., Özdemir, Ş. K., Lee, J., Maier, S. A., & Kim, M. S. *Nature Physics* **2013**, *9(6)*, 329-340.
[2] Törmä, P., & Barnes, W. L., *ArXiv Preprint*. **2014**: *ArXiv14051661*.
[3] Barnes, W. L., Dereux, A., & Ebbesen, T. W. *Nature* **2003**, *424(6950),* 824-830.
[4] Maier, S. A., Kik, P. G., Atwater, H. A., Meltzer, S., Harel, E., Koel, B. E., & Requicha, A. A. *Nature materials* **2003**, *2(4),* 229-232.
[5] Kinkhabwala, A., Yu, Z., Fan, S., Avlasevich, Y., Müllen, K., & Moerner, W. E. *Nature Photonics* **2009**, *3(11)*, 654-657.
[6] Rahbany, N., Geng W., Salas-Montiel, R., Blaize, S., Bachelot, R., Couteau, C. "A concentric plasmonic platform for the efficient excitation of surface plasmon-polaritons," *Submitted to Optics Express* **2015**.
[7] Rahbany, N., Geng W., Salas-Montiel, R., Blaize, S., Bachelot, R., Couteau, C. "Integrated plasmonic double bowtie / ring grating structure for enhanced electric field confinement," *Submitted to Nanospectroscopy* **2015**.

SESSION 5 – «CHRETIEN DE TROYES » - MARDI 17 MARS, 10H45 - 12H00



Poète du 12ieme siècle considéré comme le fondateur de la littérature arthurienne en ancien français et l'un des premiers auteurs de romans de chevalerie (Lancelot ou le Chevalier de la charrette, Perceval ou le Conte du Graal,..)

10h45 **Elie M. Atie**, FEMSO ST Dpt Optique P.M. Duffieux, CNRS UMR 6174,
Univ. Franche-Comté, Besançon.
Bowtie nano-antenna mounted on a fibered tip for different applications: tweezers and remote sensing.

11h10 **Johann Berthelot**, ICFO, The Institute of Photonic Sciences Castelldefels, Spain.
Manipulation 3D avec des nanopinces plasmoniques.

11h35 **F. J. Valdivia-Valero**, LICB, CNRS UMR 6303, Univ. de Bourgogne, Dijon.
FiplantT: Nanopinces optiques fibrées comme méthode de piégeage adaptable pour micro- et nanoparticules.

Bowtie nano-antenna mounted on a fibered tip for different applications: tweezers and remote sensing.

Elie M. ATIE[1,2], Ali El ETER[1], Nyha M. HAMEED[1], Zhihua XIE[1], Roland SALUT[1], Tony TANNOUS[2], Thierry GROSJEAN[1] and Fadi I. BAIDA[1]

[1] *Institut FEMTO-ST, Département d'Optique P.M. Duffieux, CNRS UMR 6174, Université de Franche-Comté, 15B avenue des Montboucons, 25030 Besançon cedex, France.*
[2] *University of Balamand, Department of Physics, El Koura - Lebanon.*

The optical properties of a Bowtie Nano-Aperture antenna (BNA) [1], mainly the confinement of light in the gap zone and the polarization sensitivity were widely attractive for many researches to study the origin of this phenomenon, and to discuss various applications in which the BNA could present high competency. However, the beginning of the BNA was by engraving it onto a metallic flat layer, but it was as well used for near field applications by mounting it at the apex of a SNOM tip so that it acts as a localized nano-source without background illumination allowing full-vectorial electric near-field detection.

In this paper, we will be interested in presenting a theoretical and experimental studies proving the ability of using the the BNA on SNOM tip (see figure 1) for (a) 3D optical trapping of 0.5 micrometer latex beads with input power which does not exceed 1 mW [2] and for (b) sensing the larger scale environment, well beyond its plasmonic confinement volume, leading to the concept of "remote" (non-contact) sensing on the nanometer scale [3]. For both studies, the numerical simulations were accomplished by using a homemade three dimensional finite-difference time-domain (3D-FDTD) algorithm [4], including perfectly matched absorbing layer boundaries (PML) in the three directions of the computational window. As well, a linear Drude dispersion model is applied in aim of modeling the metal dispersion ($\varepsilon = f(\omega)$) [5]. On the other side, a complete experimental study was achieved for both cases:

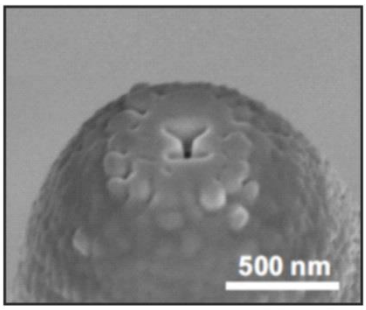


Figure 1: SEM micrographs of a BNA fabricated at the apex of a SNOM tip

(a) 3D optical trapping:

The BNA on fiber SNOM tip is mounted vertically onto a manual micro-stage and it is immersed in a cuvette filled with a suspension of 0.5-micrometer large polystyrene latex beads. The overall system is mounted onto an inversed microscope, equipped with a (×40, 0.5) objective, for imaging the light spot at tip apex with a CCD camera. As well the fiber is equipped with a polarization converter to define and modify the orientation of the incident polarization right at the BNA. As we can see from figure 2, the results that show an important agreement between experimental and theoretical results that demonstrate the ability of the BNA to trap such micrometer-sized beads.

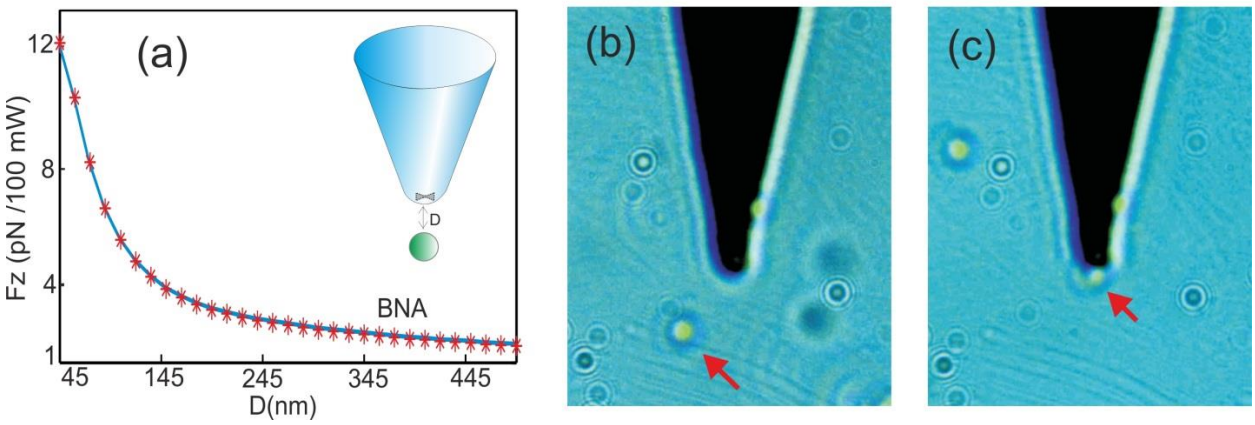


Figure 2: Demonstration of the 3D optical trapping (a) Optical force induced by the BNA) onto a dielectric nanoparticle positioned along the tip axis at a distance D (b) and (c) present different position of the particles.

(b) Remote Sensing:

The study will mainly discuss the optical response of an antenna operating in collection mode, as a function of the distance variation between it and a given substrate The theoretical study, will discuss the case of two substrates (high and low refractive index) placed in front of the tip apex [6]. Secondly, this numerical analysis is confronted to experimental results where two BNAs on fiber tip of different geometries are approached to a Si surface due to SNOM facilities. The Si substrate is mounted onto a calibrated piezo stage to be accurately moved away from the tip along the longitudinal direction while the signal collected by the BNA-on-tip is recorded. The results show a strong modification of the optical response of the BNA (resonance properties) and very good agreement between experimental and theoretical results (see figure 3).

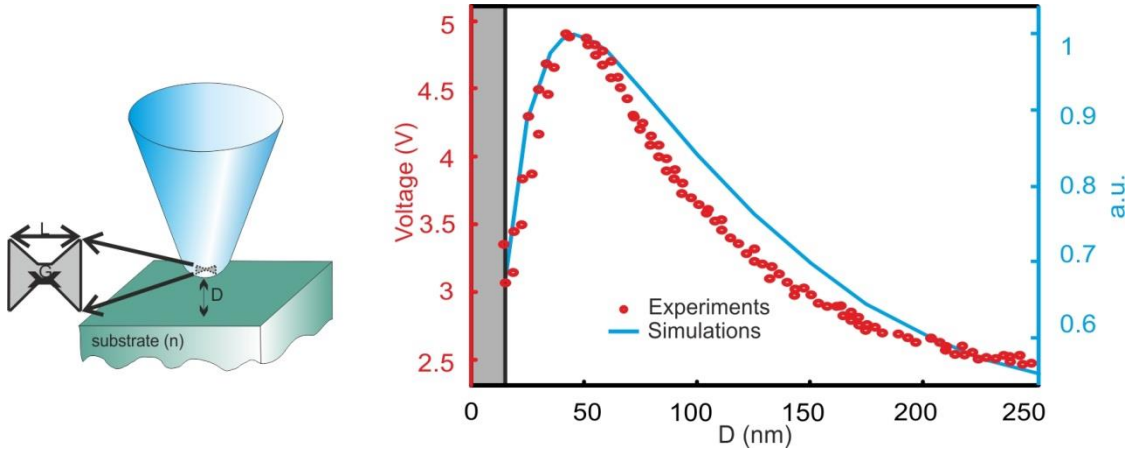


Figure 3: Optical response of the BNA placed in front of a given substrate.

References:

[1] Mivelle, M.; A. Ibrahim, I.A.; Baida, F.; Burr, G.W.; Nedeljkovic, D.; Charraut, D.; Rauch, J-Y; Salut, R; Grosjean, T. *Optics Express* **2010**, *18*, 15964.
[2] El Eter, A.; Hameed, N. M.; Baida, F. I.; Salut, R.; Filiatre, C.; Nedeljkovic, D.; Atie, E.; Bole, S.; Grosjean, T. *Optics Express* **2014**, *22*, 10072.
[3] Atie, E. M.; Xie, Z.; Eter, A. E.; Salut, R.; Nedeljkovic, D.; Tannous, T.; Baida, F. I.; Grosjean, T. Submitted and *Under Review* **2015,** arXiv:1501.01921.
[4] Baida, F.I.; Belkhir, A. *Theory and numeric applications* **2013**, *Chap. 9*, Ed. E. Popov.
[5] Joseph, R. M.; Hagness, S. C.; Taflove, A. *Optics Letters* **1991**, *16*, 1412.
[6] Atie, E. M.; Tannous, T.; Grosjean, T.; Baida, F. I. Submitted and *Under Review* **2015**.

Manipulation 3D avec des nanopinces plasmoniques

Johann Berthelot[1], Srdjan Acimovic[1], Mathieu Juan[2, 3], Mark Kreuzer[1], Jan Renger[1] and Romain Quidant[1,4]

1 ICFO – The Institute of Photonic Sciences, Av. Carl Friedrich Gauss num 3,08660 Castelldefels, Spain
2 Department of Physics & Astronomy, Macquarie University, Sydney, New South Wales 2109, Australia
3 ARC Centre for Engineered Quantum Systems, Macquarie University, Sydney, New South Wales 2109, Australia
4. ICREA – Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats, 08010 Barcelona, Spain

Avec les récents progrès dans le domaine des nanotechnologies, il est devenu nécessaire de développer des outils permettant une manipulation aisée ainsi que non destructive de nano objets individuels [1]. Dans les années 90, de nombreuses études théoriques ont montrées la possibilité de piéger optiquement de tels objets à l'aide d'une sonde à champ proche optique [2,3]. Cependant ceci ne put être vérifié expérimentalement, notamment due à des effets photo-thermiques. Nous présentons ici la première démonstration expérimentale de manipulation optique d'une particule de 50 nm de diamètre à l'aide d'une pointe à champ proche optique.

Notre approche expérimentale est basée sur l'utilisation du récent concept de Self-Induced Back-Action (SIBA) [4] appliqué à l'extrémité d'une sonde à ouverture pour le champ proche optique. Cette dernière est constituée d'une fibre optique monomode étirée en forme de pointe puis métallisée avec à son extrémité une ouverture en forme de nœud papillon (ou Bowtie). Cette pointe est ensuite immergée dans une solution contenant des billes de polymère de 50 nm de diamètre. L'excitation optique ainsi que la détection des objets piégés se fait par le biais de la même fibre. Sur la figure 1 est présentée l'évolution temporelle du signal réfléchis dans la fibre. Il est possible de distinguer trois états distincts: pas d'objet (en bleu), piégeage instable (en orange) et une nanoparticule (en jaune) dans le piège. La bille piégée est ensuite relâchée (t=230s) en bloquant l'excitation laser. Lorsque l'illumination est restaurée, le niveau du signal est de nouveau correspondant à un piège vide. Lorsque la particule se trouve dans l'état de piégeage stable(en jaune), il est alors possible de déplacer la fibre optique dans les trois dimensions de l'espace tout en conservant l'objet dans le piège. Nous avons été capable de déplacer une particule unique de 50 nm de diamètre sur quelques dizaines de microns, et ceci pendant plusieurs minutes [8].

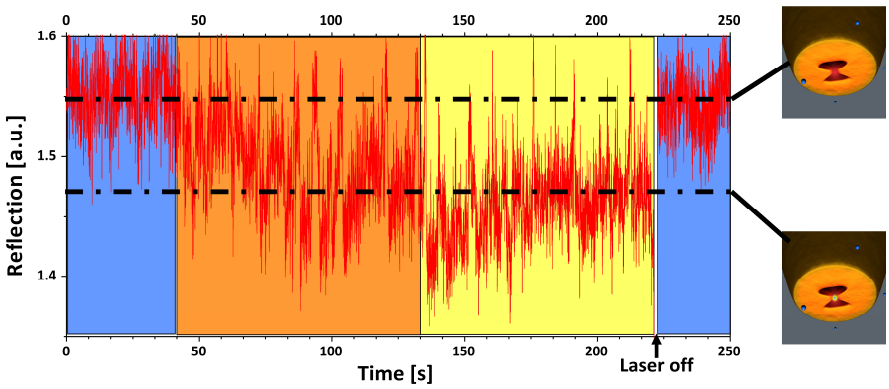


Figure 1 : Trace temporelle du signal réfléchis dans la pointe. Trois zones distinctes peuvent être identifiées : pas de piégeage (bleu), piégeage instable (en orange) et piégeage stable (en jaune). Deux niveaux de signal correspondant à un piège vide (niveau haut) et une unique particule de 50nm de diamètre piégé optiquement (niveau bas) sont visibles.

En conclusion nous avons démontré expérimentalement la possibilité de piéger et manipuler un objet de quelques dizaines de nanomètre avec une sonde pour le champ proche optique. Nous envisageons cette nouvelle approche comme un nouvel outil pour les nanotechnologies permettant potentiellement l'ouverture de nouvelles possibilités dans de nombreux domaines des nanosciences.

Références

[1] Onofrio M. Maragò, Philip H. Jones, Pietro G. Gucciardi, Giovanni Volpe and Andrea C. Ferrari, 8(11), 807–19 (2013).
[2] L. Novotny, R. Bian, and X. Xie. Physical Review Letters, 79(4), 645-648, (1997).
[3] P.C. Chaumet, A. Rahmani, and M. Nieto-Vesperinas. Physical Review Letters, 88(12), 3-7 (2002).
[4] O. J. F. Martin and C. Girard. Applied Physics Letters, 70(6), 705 (1997).
[5] L. Neumann, Y. Pang, A. Houyou, M. L. Juan, R. Gordon, and N. F. van Hulst. Nano letters, 11(2), 355-60 (2011).
[6] Z. Fang, Y. Zhen, O. Neumann, A. Polman, F. J. García de Abajo, P. Nordlander, and N. J. Halas. Nano letters, 13(4), 1736-42 (2013).
[7] M. L. Juan, R. Gordon, Y. Pang, F. Eftekhari, and R. Quidant. Nature Physics, 5(12), 915-919 (2009).
[8] J. Berthelot, S. S. Aćimović, M. L. Juan, M. P. Kreuzer, J. Renger and R. Quidant, Nature Nanotechnology 9, 295-299 (2014)

FiPlanT: Nanopinces optiques fibrées comme méthode de piégeage adaptable pour micro- et nanoparticules.

F. J. Valdivia-Valero[1], G. Colas des Francs[1], J. B. Decombe[2], G. Dantelle[2,3], T. Gacoin[3], S. Huant[2], et J. Fick[2]

[1]*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, CNRS UMR 6303, Université de Bourgogne, 21078 Dijon, France*
[2]*Institut Néel, CNRS UPR 2940, Université Grenoble Alpes, 38042 Grenoble, France*
[3]*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7643, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France*

Les pinces optiques sont très bien avérés depuis l'innovant travail de A. Ashkin [1]. Cette technique sans contact est d'un large intérêt dans beaucoup de domaines scientifiques telles que la biochimie, la physique et la médecine. En ce sens, l'utilisation de pinces optiques attire une croissant attention comme un instrument très souple pour le piégeage de particules. Concrètement, les pinces optiques fibrées fournissent du facile accès à la particule piégée, cela étant très pratique pour l'implémentation des éléments supplémentaires de manipulation ou caractérisation.

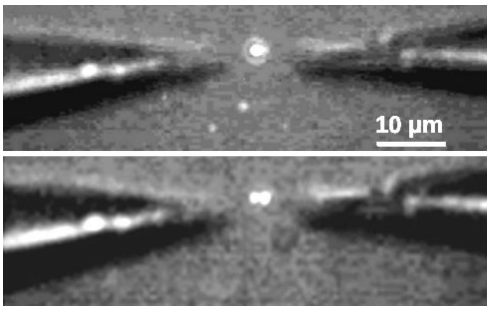


Figure 1 : Des images de microscopie par fluorescence qui démontrent le piégeage d'une et de deux particules. On utilise ensemble de la lumière blanche et du laser pour rendre possible la vue des pinces fibrées et des particules luminiscentes.

Nous présentons un piège optique fibré [2,3], laquelle consiste en deux fibres optiques étirées placées en vis-à-vis (voir la Figure 1). Nous discutons le comportement des forces optiques dans ce piège à l'aide de simulations numériques et présentons ensuite le piégeage de nanoparticules luminiscentes. Les pièges optiques reposent sur l'utilisation des forces optiques créées par le confinement d'un champ électromagnétique. Cela permet la manipulation et le contrôle de micro ou nanoparticules à distance avec des applications en biologie, physique ou médecine.

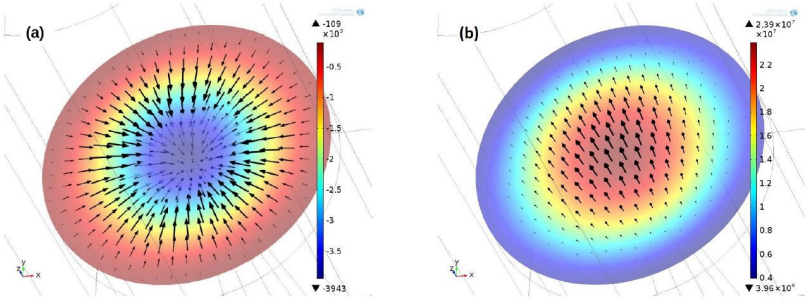


Figure 2 : (a) L'énergie potentielle U_{pot}/k_BT (couleurs) à T = 25º C et force de gradient (flèches) pour une particule YAG:Ce^{3+} de 300 nm de diamètre. (b) Le champ électrique (couleurs en V/m) et force de diffusion (flèches). La particule se place à 170 nm de l'extrême de la fibre.

En première approximation, l'efficacité d'un piège est proportionnelle au gradient du champ électrique et au volume de la particule à piéger. L'action de poussée des pointes sur elle, associée à la norme de l'intensité du champ est négligeable (proportionnelle au son volume carré). Il est donc nécessaire de créer des gradients de champs élevés si on veut pouvoir piéger des nanoparticules de faibles dimensions. Nous discutons ici d'un piége optique fibré basé sur l'utilisation de deux sondes optiques de champ proche placées en vis-à-vis. Le fort confinement lumineux permet de piéger des particules de moins de 100 nm de diamètre. Le comportement du piège optique (nature des forces, puits de potentiel) est analysé sur la base de simulations numériques par une méthode d'éléments finis (Comsol). Nous présentons aussi des comparaisons avec des mesures de piégeage de nanoparticules luminiscentes de YAG:Ce^{3+} de 300 nm et de 60 nm. La Figure 2 présente les forces de gradient (a) et de diffusion (b) correspondantes a une seule des nos pointes, selon l'approximation dipolaire. Les valeurs exactes des forces sur des particules dont la présence

varie la distribution spatiale du champ doivent être calculées selon le formalisme du tenseur de contraintes de Maxwell [4, 5].

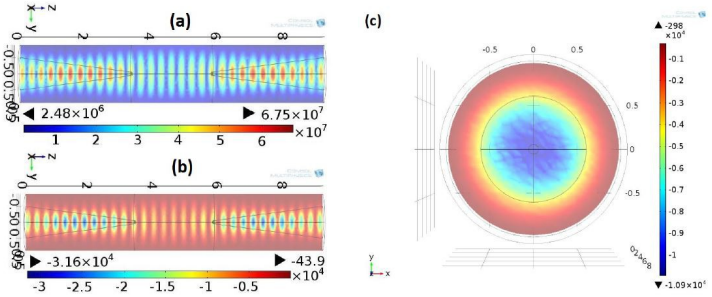


Figure 3 : Deux fibres effilées, facées entre elles, et séparées par 2,5 µm environ. (a) Norme du champ électrique (V/m). (b, c) Mappe d'énergie potentielle U_{pot}/k_BT (T = 25° C) dans la direction longitudinale (b) et transversale (c) pour une particule de 300 nm de diamètre. Chaque pince est excité par un mode de fibre HE_{11} avec une puissance de entrée P_{in} = 1 W.

Dans la direction transversale, le potentiel suit une forme harmonique avec une constante de raideur normalisée de l'ordre de 36 pN/(µm·W). Nous avons démontré le piégeage stable à 23 mW des particules YAG:Ce^{3+} de 60 nm, basé sur une configuration duale de pinces optiques comme celle montrée par la Figure 3. Les simulations numériques interprètent clairement le processus de piégeage. Nos résultats indiquent aussi la possibilité de piéger des particules encore plus petites en utilisant des fibres métallisées [6, 7].

Références

[1] Ashkin, A.; Dziedzic, J. M.; Bjorkholm, J. E.; Chu, S.; *Opt. Lett.* **1986,** *11*, 288
[2] Decombe, J. B.; Huant, S.; Fick, J.; *Opt. Express* **2013,** *21*, 30521
[3] Decombe, J. B.; Dantelle, G.; Gacoin, T.; Valdivia-Valero, F. J.; Colas des Francs, G.; Huant, S.; Fick, J.; *Proc. SPIE: Optical Trapping and Optical Micromanipulation XI* **2014,** *9164*, 916430
[4] Valdivia-Valero, F. J.; Nieto-Vesperinas, M.; *Opt. Express* **2012,** *20*, 13368
[5] Valdivia-Valero, F. J.; Nieto-Vesperinas, M.; *Opt. Commun.* **2013,** *294*, 351
[6] Barthes, J.; Colas des Francs, G.; Bouhelier, A.; Dereux, A.; *New J. Phys.* **2012,** *14*, 083041
[7] Decombe, J. B.; Bryche, J. F.;Motte, J. F.; Chevrier, J.; Huant, S.; Fick, J.; *Appl. Opt.* **2013,** *52*, 6620

SESSION 6 – «LES TEMPLIERS » - MARDI 17 MARS, 14H00 - 15H25

Ordre religieux et militaire issu de la chevalerie chrétienne du Moyen Âge, créé à l'occasion du concile de Troyes, ouvert le 13 janvier 1129. Fondateur : Hugues de Payns (Payns : village situé à 10km de Troyes)

14h00 **Anne-Sophie Duwez**, Department of Chemistry, NANOCHEM, Université de Liège, Belgique.
Probing single molecules with the AFM: force,dynamics, and function.

15h00 **Marie Steffenhagen**, LRS, Sorbonne Universités, UPMC Paris 6, CNRS UMR 7197, Ivry.
Etude des propriétés nanomécaniques de peptides α-hélicoïdaux par spectroscopie de force.

Probing single molecules with the AFM: force, dynamics, and function

Anne-Sophie Duwez

University of Liège, Department of Chemistry, NANOCHEM, B6a Sart-Tilman, 4000 Liège, Belgium.
Fax:+32 4 3663497; Tel: +32 4 3663482; E-mail: asduwez@ulg.ac.be
http://www.nanochem.ulg.ac.be

In 1952, Erwin Schrödinger wrote that we would never experiment with just one electron, one atom, or one molecule.[1] Forty years later, methods derived from scanning probe microscopies allowed us to manipulate single atoms and molecules, and even single bonds.[2] Single molecule force spectroscopy, which consists in trapping and stretching a molecule between an AFM tip and a surface, enables to probe (and/or to induce) molecular processes in situ and in real time through the application of mechanical forces. Such elegant experiments have provided unprecedented insights into the structure and function of many (biological) systems.[3]

Force, dynamics, and function can now be probed at the single-molecule level, but this exploration of single entities is only in its infancy. Physicists are eager to know whether the phenomena observed at this scale obey the laws we know for ensemble of species or will force us to rethink our understanding of physics. Chemists can now play with single bonds, orient molecules and trigger a chemical reaction between single entities. Biologists and biophysicists are now able to investigate molecular-level processes involved in living organisms, such as muscle contraction, cell locomotion and division, or transport processes. Much of the exquisite and detailed information about how biomolecular machines operate has been gleaned from direct measurements made on single molecules.

Here, we will introduce the technique and discuss fundamental concepts and methodologies used to manipulate single molecules with AFM. We shall discuss some of our recent results, like the investigation of how small binders perturb the dissociation mechanisms of DNA, single atom exchange in metallo-supramolecular polymers, the measurement of the force generated by a synthetic molecular machine and the real time capture of the serpentine-like folding/unfolding transitions in synthetic foldamers.[4]

References

1. E. Schrödinger, Br. J. Philos. Sci. **1952**, 3, 233.
2. J. K. Gimzewski, C. Joachim, Science **1999**, 283, 1683.
3. E. Evans, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2001**, 30, 105 ; C. Bustamante, Y.R. Chemla, N.R. Forde, D. Izhaky, *Annu. Rev. Biochem.* **2004**, 73, 705 ; F. Kienberger, A. Ebner, H.J. Gruber, P. Hinterdorfer, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 29 ; J. Liang, J. M. Fernández, *ACS Nano* **2009**, 3, 1628 ; E. M. Puchner, H. E. Gaub, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2009**, 19, 605 ; Molecular Manipulation with Atomic Force Microscopy, Edited by N. Willet and A.-S Duwez, Taylor & Francis group – CRC Press, Boca Raton, USA, **2012**, pp. 287.
4. A.-S. Duwez, S. Cuenot, C. Jérôme, S. Gabriel, R. Jérôme, S. Rapino, F. Zerbetto, *Nature Nanotech.* **2006**, 1, 122 ; F. Cecchet, P. Lussis, C. Jérôme, S. Gabriel, E. Silva-Goncalves, R. Jérôme, A.-S. Duwez, *Small* **2008**, *4*, 1101 ; P. Lussis, T. Svaldo-Lanero, A. Bertocco, C.-A. Fustin, D. A. Leigh, A.-S. Duwez, *Nature Nanotech.* **2011**, *6*, 553. A. Van Quaethem, P. Lussis, D. A. Leigh, A.-S. Duwez, C.-A. Fustin, *Chem. Sci.* **2014,** *5*, 1449.

Etude des propriétés nanomécaniques de peptides α-hélicoïdaux par spectroscopie de force

Marie Steffenhagen [1,2], Jessem Landoulsi [1], Emmanuel Maisonhaute [2]

[1] *Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, CNRS, UMR 7197 Laboratoire de Réactivité de Surface, 94200 Ivry, France.*
[2] *Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, CNRS, UMR 8235 Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, 75005 Paris, France.*

L'influence de la structure tridimensionnelle de protéines sur leur fonction est un paramètre clé dans la compréhension de processus biologiques. La complexité de cette structure native étant fonction du nombre d'acide aminés impliqués dans la séquence, la caractérisation de leur conformation sur un système plus élémentaire, tel qu'un peptide α-hélicoïdal apparait pertinente. Si certaines techniques telles que la résonnance magnétique nucléaire ou la spectroscopie infra-rouge permettent d'accéder à la structure secondaire d'un ensemble macroscopique de molécule, il est néanmoins impossible d'isoler la signature associée au changement de conformation élémentaire d'une seule molécule.

La finalité de notre projet se situe dans l'observation de la réponse nanomécanique sous stress d'un peptide unique. Pour cela, nous proposons d'utiliser la spectroscopie de force [1-2], méthode dérivée de la microscopie à force atomique, pour étudier la réponse nanomécanique de peptides isolés, de l'ordre d'une dizaine de molécules au plus. *A contrario* des approches traditionnelles en spectroscopie de force type système ligand-récepteur, la jonction pointe-molécule-surface est ici formée à partir d'un dithiol entre deux électrodes d'or [3]. L'avantage d'un tel système à terme se situe dans la garantie d'une jonction en molécule unique par des mesures de conductance couplées [4]. Les travaux présentés ici rendent comptent d'études préliminaires effectuées sur trois types de jonction : or seul, or et octanedithiol qui nous sert de système de référence, ainsi qu'or et peptide. L'accent est mis sur la mise en place des protocoles expérimentaux et le développement d'outils numériques nécessaires au traitement statistique des données.

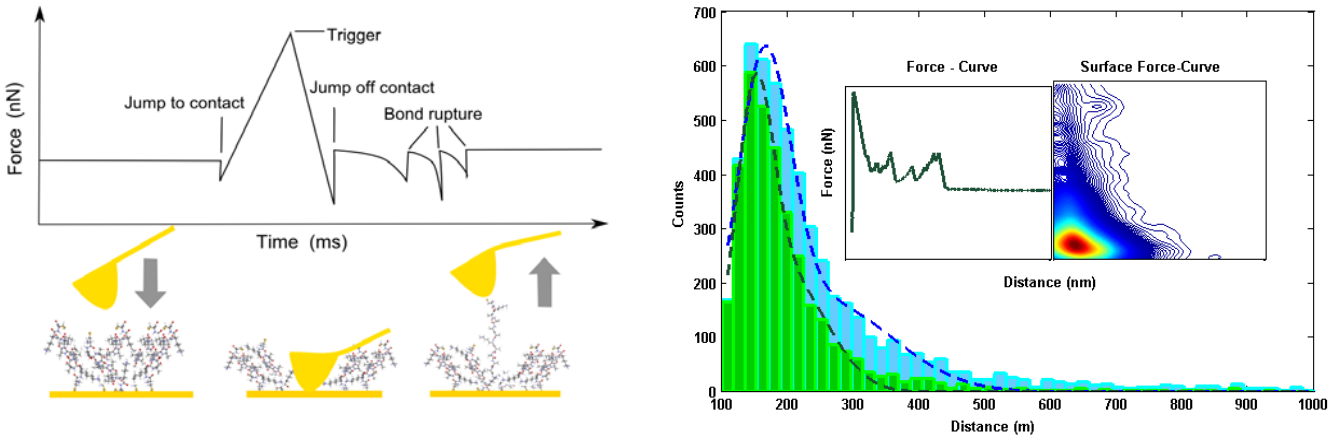


Figure 1 : *De gauche à droite : principe schématique de la spectroscopie de force et histogrammes de force obtenus sur peptide α-hélicoïdal CKAAAAKAAAAKC. Les figures dans l'inset montrent une courbe de force représentative de l'échantillon ainsi que la distribution des forces de rupture en fonction de la distance pointe-surface.*

[1] Bizzarri, A. ; Cannistraro, S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* , 734
[2] Merkel, R. *Physics Reports* **2001**, *346*, 343
[3] Xu, B. ; Xiao, X. ; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16164
[4] Scullion, L. ; Doneux, T. ; Bouffier, L. ; Fernig, D. ; Higgins, S. ; Bethell, D. ; Nichols, R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8361

SESSION 7 – «LES FOIRES DE CHAMPAGNE » - MARDI 17 MARS, 15H50 - 17H05

Nom donné aux foires se tenant depuis le xiie siècle sur le domaine des comtes de Champagne. Leur succès historique est principalement le fait de la sécurité particulière dont bénéficiaient les marchands, garantie par les comtes de Champagne eux-mêmes. Elles se tenaient dans les villes de Lagny-sur-Marne (une fois par an), Provins (deux fois par an), Troyes (deux fois par an) et Bar-sur-Aube (une fois par an).

15h50 **Vincent Mesquita**, IM2NP CNRS UMR 7334, Aix Marseille Université, Marseille. Contrôle spatial de réactions catalysées sur une surface.

16h15 **Antoine Hinaut**, Département de Physique, Université de Bâle, Bâle, Suisse. Caractérisation ncAFM de molécules déposées sous ultravide par électrospray sur une surface d'isolant massif.

16h40 **Mohamed El Garah**, Institut de Sciences et d'Ingénierie Supramoléculaire et icFRC, Université de Strasbourg.
La chimie covalente dynamique à l'interface solide-liquide : étude par STM

Control spatial de réactions catalysées sur une surface

Vincent MESQUITA[a], Julien BOTTON[b], Dmitry A.VALYAEV[b], Olivier CHUZEL[b], Jean-Luc PARRAIN[b], Lionel PATRONE[ac], Mathieu ABEL[a], Sylvain CLAIR[a]

[a]*Aix Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR 7334, 13397, Marseille, France.*
E-mail : vincent.mesquita@im2np.fr;

[b] *Aix Marseille Université, CNRS, iSm2 UMR 7313, 13397, Marseille, France.*

[c] *Institut Supérieur de l'Electronique et du Numérique, CNRS, IM2NP UMR 7334, Maison des Technologies, Place Georges Pompidou, F-83000 Toulon, France*

L'élaboration de structures à l'échelle nanométrique de façon contrôlée et reproductible est actuellement un des défis majeurs pour la science des matériaux. Les composés organiques ou organométalliques sont reconnus pour leurs propriétés optiques, électroniques, ou magnétiques remarquables. A travers le design de ces derniers à l'échelle du nanomètre, de nouvelles propriétés sont attendues.

L'objectif principal de cette étude est d'utiliser la pointe d'un microscope à force atomique AFM comme outil pour promouvoir des réactions catalysées sur une zone bien définie d'une surface greffée. Nous voulons montrer ici que l'utilisation de catalyseurs judicieusement choisis permet la réalisation de réactions organiques ou organométalliques sur des surfaces de manière douce et reproductible avec une haute résolution spatiale. Ainsi, diverses molécules peuvent en principe être greffées sélectivement pour produire des objets finis en 3 dimensions [1].

Nous proposons une approche originale de nanolithographie par AFM pour laquelle un catalyseur homogène à base de complexe de manganèse est immobilisé sur une pointe AFM en silicium. La réaction est initiée en approchant la pointe catalytique d'une surface SAM, créant ainsi un système en double hétérogène. La réaction est ensuite révélée par un greffage sélectif sur les parties modifiées de la surface. Les différentes étapes du procédé sont présentées sur la Figure 1 [2].

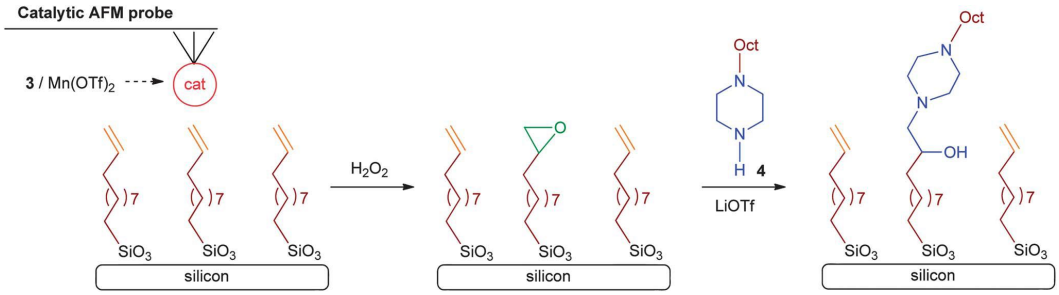


Figure 1: Epoxydation local d'une SAM d'alcène par une pointe AFM catalytique enduite de catalyseur de Mn-tacn (Mn-triazacyclonane). La réaction se produit dans l'acétonitrile en présence de l'oxydant péroxyde d'hydrogène. Ensuite, l'introduction d'un nucléophile entraîne une réaction d'ouverture de cycle des époxydes.

La première étape est une réaction d'époxydation engendrée par le passage d'une pointe catalytique sur une SAM de trichlorosilanes terminés alcène en dans l'acétonitrile en présence de péroxyde d'hydrogène. Un balayage en mode contact provoque la réaction alors qu'un balayage en mode oscillant permet d'imager la surface de manière non invasive. La deuxième étape effectuée de manière globale consiste à ouvrir le cycle époxyde par un nucléophile (Pipérazine) permettant ainsi la formation sélective de nanostructrures 3D sur la surface. L'utilisation d'une cellule liquide adaptée

permet d'effectuer les diverses étapes de changement de solution sans perdre la position nanométrique de la pointe et ainsi d'obtenir des images de toutes les étapes du processus.

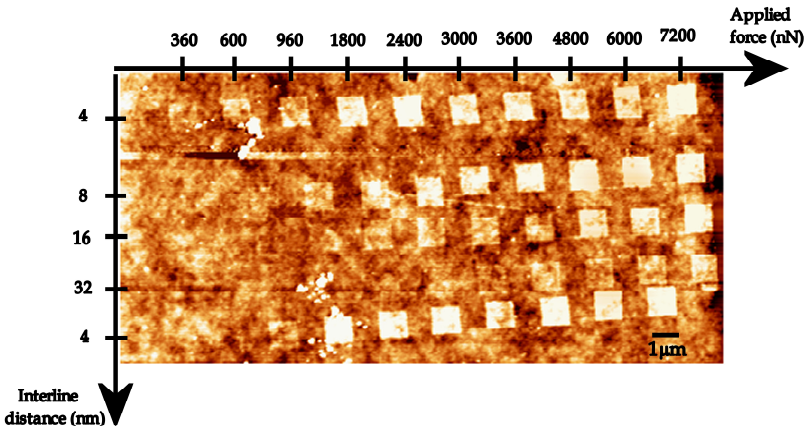


Figure 2 : Influence de la force appliquée et de la distance interligne durant le balayage de motifs carrés. Une faible distance interligne et une grande force appliquée donnent des conditions de réactions optimales.

Une étude approfondie sur les différents paramètres physico-chimiques de la réaction a été réalisée : influence de la force appliquée et de la vitesse d'écriture, durée de vie du catalyseur greffé sur la pointe, reproductibilité, résolution limite.

Ainsi, nous avons pu démontrer la grande robustesse du processus catalytique puisqu'une surface de greffage équivalente à 448µm² a pu être réalisée sans détérioration notable de l'activité catalytique. Une telle surface correspond à un nombre de molécules greffées supérieur à 10^9. Nous avons également réussi à descendre à une résolution de 34nm pour la largeur minimale d'une seule ligne de greffage. Nous avons établi la relation entre la force appliquée, la distance interligne lors du balayage, et le rendement de la réaction (densité de molécules greffées) (Figure 2). Enfin, en faisant varier la vitesse de déplacement de la pointe lors de la réaction nous avons pu extraire un temps caractéristique de la réaction de l'ordre de la ms.

Références

[1] Stewart A.M.Carnally and Lu Shin Wong, Nanoscale, 2014, 6, 4998
[2] Dmitry A. Valyaev, Sylvain Clair, Lionel Patrone, Mathieu Abel, Louis Porte, Olivier Chuzel and Jean-Luc Parrain, Chemical Science, 2013, **4**, 2815

Caractérisation ncAFM de molécules déposées sous ultravide par électrospray sur une surface d'isolant massif

Antoine Hinaut[1], Rémy Pawlak[1], Thilo Glatzel[1], François Diederich[2] et Ernst Meyer[1]

1 Department of Physic, University of Basel, Klingelbergstrasse 82, Basel 4056, Switzerland
2 Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zurich, Vladimir-Prelog-Weg 3, 8093 Zurich, Switzerland

L'adsorption de molécules, sous forme isolées ou assemblées, sous ultra vide (UHV) est un domaine important des nanosciences et entraine de nombreuses applications comme le photovoltaïque, l'électronique moléculaire ou la fonctionnalisation de surfaces. Afin de déposer les molécules complexes envisagées pour ce type d'études, des alternatives à l'évaporation thermique doivent être envisagées. La raison principale étant qu'avec l'évaporation thermique la fragmentation des molécules survient à des températures inférieures à leur température de sublimation.

Une méthode envisagée est l'introduction de molécules par ElectroSpray Ionisation (ESI) [1] où des molécules de taille importante, ou complexes, sont initialement présentes en solution. Un tension de l'ordre de quelques kilo Volts est appliquée entre une seringue contenant la solution de molécules et un capillaire permettant l'introduction sous ultra vide à travers un système de pompage différentiel. Sous l'effet de la différence de potentiel, la solution est introduite sous forme de gouttes dans le système de pompage. Le solvant contenu dans les gouttes est pompé leur volume diminuant, les gouttes subissent des fissions de Coulomb. Ces deux actions se combinent un grand nombre de fois et dans de bonnes conditions seul les molécules de masse importante sortent du dispositif vers l'échantillon.Le flux de molécules est alors dirigé vers l'échantillon qui est lui maintenu à des pressions inférieures à 10^{-7}mbar.

Dans notre étude, nous avons imagé en ncAFM des molécules adsorbées sur différentes surfaces, principalement sur la surface de l'isolant massif KBr(001), ces molécules étant déposées sous UHV avec un système électrospray commercial [2,3] optimisé. La principale molécule étudiée est une double porphyrine, figure a), comportant deux atomes de zync ainsi que deux groupes CN permettant un meilleur ancrage sur la surface de KBr(001) [4]. Pour les taux de couvertures proche de la monocouche, nous avons mis en évidence des effets de charge de la surface suite au dépôt de molécules. La comparaison des surfaces obtenues avant, figure b), et après, figure c), la compensation de ces charges sera présentée. Les résultats pour des taux de couvertures très faibles de ces doubles porphyrines et pour d'autres molécules seront aussi présentés.

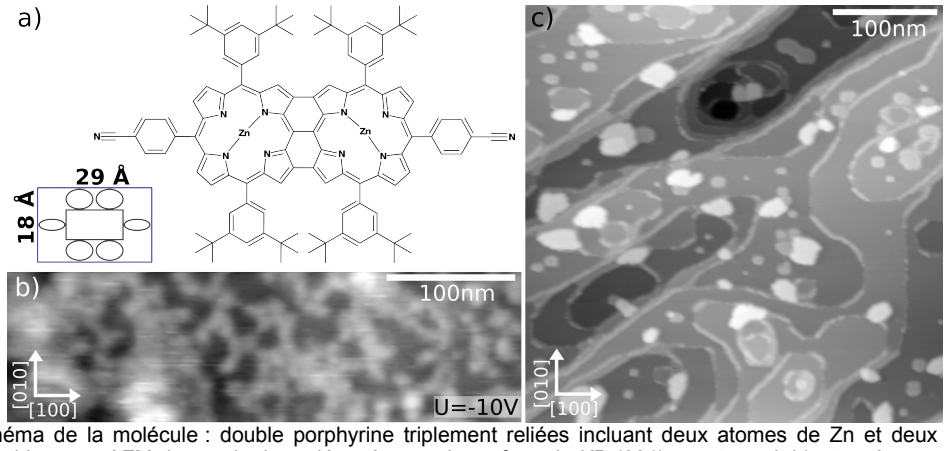


Figure : a) Schéma de la molécule : double porphyrine triplement reliées incluant deux atomes de Zn et deux groupes cyano. Images topographiques ncAFM de porphyrines déposées sur la surface de KBr(001) avant recuit b) et après recuit c). b) A=5nm, Df=-15Hz, U=-10V, c) A=4nm, Df=-10Hz.

[1] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, et C. M. Whitehouse. *Science (1989)*, vol. 246, p. 64.
[2] http://www.molecularspray.co.uk/index.htm
[3] J. C. Swarbrick, J. B. Taylor, et J. N. O'Shea. *Applied Surface Science (2006)*, vol. 252, n° 15, p. 5622.
[4] A. Hinaut, A. Pujol, F. Chaumeton, D. Martrou, A. Gourdon, et S. Gauthier. *Beilstein J Nanotechnol (2012),* vol. 3, p. 221.

La chimie covalente dynamique à l'interface solide-liquide : étude par STM

Mohamed EL GARAH, Artur Ciesielski, Sébastien Haar, Petr Kovaříček, Jean-Marie Lehn, Paolo Samorì

Institut de sciences et d'ingénierie supramoléculaire & icFRC
Université de Strasbourg, 8 allée Gaspard Monge 67000 Strasbourg, France

La chimie covalente dynamique repose sur la formation des liaisons covalentes réversibles sous contrôle thermodynamique afin de générer des bibliothèques combinatoires dynamiques [1]. Elle donne accès à de nombreux types d'architectures fonctionnelles et complexes [2]. Elle peut être une source de plusieurs applications technologiquement pertinentes à savoir la découverte de médicaments, bio-détection ainsi que des matériaux dynamiques.

Il a été prouvé que, dans des milieux liquides, par avantage de la nature réversible de la formation d'une liaison, qu'il est possible de combiner la capacité de correction des défauts de la chimie supramoléculaire avec des liaisons covalente afin de générer des systèmes adaptatifs et rigides.

Dans cette contribution, nous montrons que la double formation d'imine entre le 4- (hexadécyloxy) benzaldéhyde et autre α, ω-diamines ainsi que les réactions réversibles bistransimination peut être réalisée à l'interface solide / liquide (Figure 1). Nos études ont été contrôlées à l'échelle sub-moléculaire en utilisant le microscope à effet tunnel [3]. Notre approche permet l'incorporation réversible sous contrôle structural des diverses composantes moléculaires pour former des architectures covalentes sophistiquées, qui ouvrent des perspectives vers des matériaux bidimensionnels ainsi que plusieurs composants réactifs.

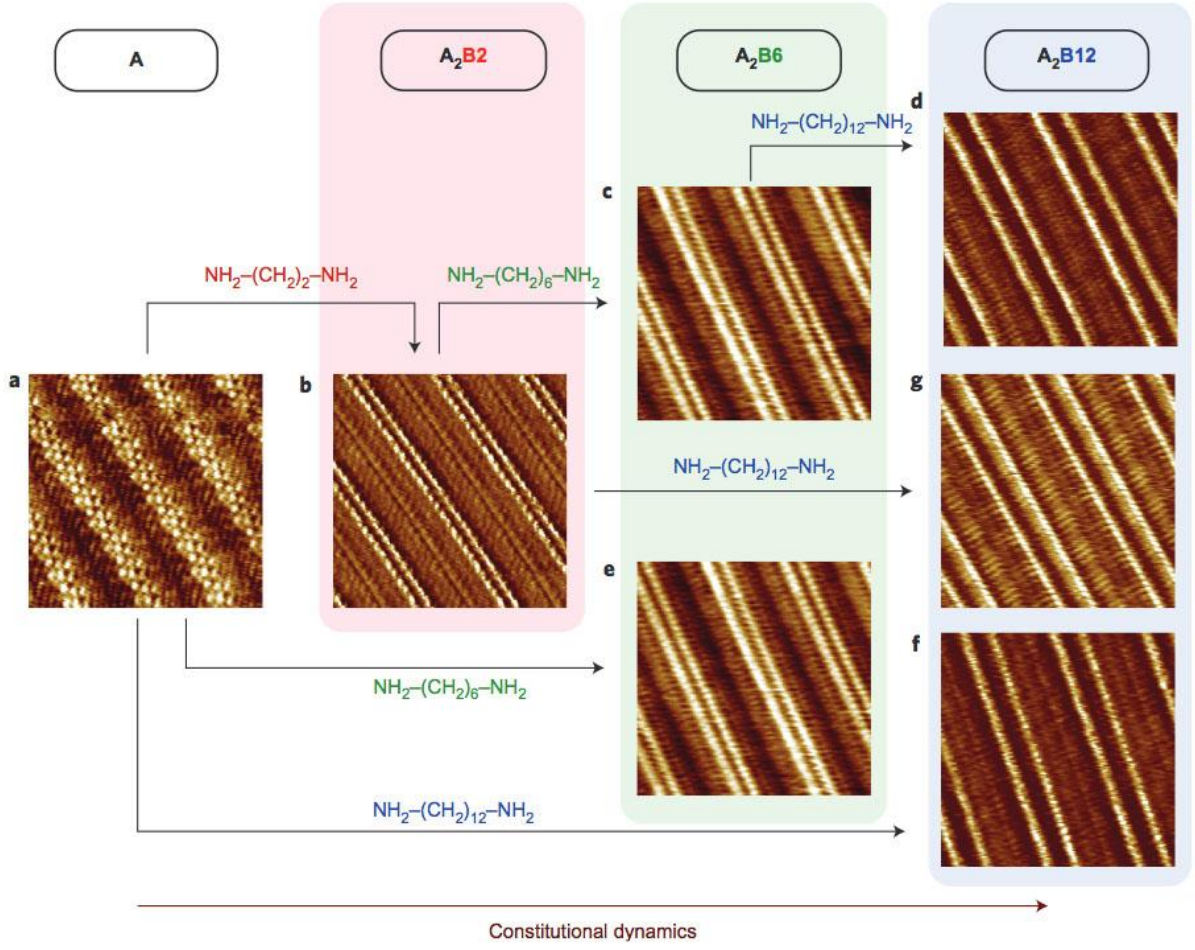


Figure 1 : Images STM montrant le processus de condensation/bitransmination. (a) structure d'aldéhyde **A**. (b) structure de **A_2B2** après l'ajout de diamine **B2** sur la monocouche **A**. (c) et (e) structures de **A_2B6** après l'ajout respectivement de **B6** et **B12**. (d), (g) et (f) Formation de **A_2B12** après l'ajout de **B12**, respectivement, sur **A_2B6, A_2B2** et **A.**

Références

[1] (a) Lehn, J. –M., *Chem. Soc. Rev.* (**2007**), *36*, 151. (b) Corbet, P. T., Leclaire, J., Vial, L., West, K. R., Wietor, J.-L., Sanders, J. K. M., Otto, S., *Chem. Rev.*, (**2006**), *106*, 3652

[2] (a) Fuchs, B., Nelson, A., Star, A., Stoddart J. F., Vidal, S., *Angew. Chem. Int. Ed*. (**2003**), *42*, 4220. (b) Kaiser, G., Sanders, J. K. M., *Chem. Commun.,* (**2000**), 1763

[3] Ciesielski, A., El Garah, M., Haar, S., Kovaříček, P., Lehn, J. –M., Samorì, P., *Nature Chem.*, (**2014**), *6*, 1017

SESSION 8 – «TRAITE DE TROYES – CHARLES VI» - MERCREDI 18 MARS, 8H30 - 10H20

1420 - A l'occasion du mariage à Troyes d'Henri V, roi d'Angleterre, et de Catherine de Valois fille du roi de France Charles VI, un traité est signé : il prévoit que le roi Charles VI de France après sa mort aurait pour successeur son beau-fils le roi d'Angleterre, Henri V, livrant ainsi la France à l'Angleterre !

8h30 **Vincent Jacques**, Laboratoire Aimé Cotton, Université Paris sud et ENS Cachan.
Imagerie magnétique à l'échelle nanométrique à l'aide d'un spin électronique individuel dans le diamant.

9h30 **Rémy Pawlak**, Département de Physique, Université de Bâle, Bâle, Suisse.
Etude locale par STM/AFM de fermions de Majorana dans des fils supraconducteurs topologiques.

9h55 **Jérôme Lagoute**, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris Diderot.
Interaction électronique entre le graphène dopé et des molécules de porphyrines.

Imagerie magnétique à l'échelle nanométrique à l'aide d'un spin électronique individuel dans le diamant

J.-P. Tetienne[1], T. Hingant[1], L. J. Martinez[1], I. Gross[1], S. Rohart[2], A. Thiaville[2], K. Garcia[3], J.-V. Kim[3], D. Ravelosona[3], J.-F. Roch[1], et **V. Jacques[1]**

[1]*Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud and ENS Cachan, 91405 Orsay, France*
[2]*Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud and CNRS UMR 8502, 91405 Orsay, France*
[3]*Institut d'Electronique Fondamentale, Université Paris-Sud and CNRS UMR 8622, 91405 Orsay, France*

La détection et l'imagerie de champs magnétiques de faible amplitude avec une résolution spatiale à l'échelle nanométrique sont des enjeux importants dans de nombreux domaines de la physique et pour de multiples applications, que ce soit par exemple en science des matériaux pour le stockage magnétique de l'information et le développement de la spintronique, ou bien en biophysique pour l'étude structurelle de protéines par résonance magnétique.

Imagerie magnétique à l'échelle nanométrique. Bien qu'un grand nombre de techniques de microscopie magnétique aient été développées au cours des dernières décennies, imager le magnétisme à l'échelle nanométrique reste un important challenge expérimental [1]. Cette tâche difficile peut être poursuivie en suivant deux stratégies différentes. Une première approche consiste à cartographier directement l'aimantation de l'échantillon étudié. Ceci implique l'utilisation de particules (photons, électrons…) dont l'interaction avec la matière dépend de l'état d'aimantation. Cette approche offre la plus haute résolution spatiale à ce jour, pouvant atteindre l'échelle atomique pour la microscopie à effet tunnel polarisé en spin [2] et environ 10 nm pour les méthodes de microscopie à rayons X en transmission [3]. Cependant, de telles techniques nécessitent un appareillage expérimental complexe sous ultravide, et sont ainsi limitées à l'étude d'échantillons spécifiques. Une autre approche consiste à cartographier le champ magnétique généré à l'extérieur de l'échantillon. La résolution spatiale est alors limitée à la fois par la taille de la sonde et par sa distance à l'échantillon. Parmi les nombreuses techniques de microscopie de champ de fuite [4], la microscopie à force magnétique (MFM) est devenue omniprésente, car elle offre une résolution spatiale inférieure à 50 nm et fonctionne aux conditions ambiantes, sans aucune préparation spécifique de l'échantillon. Cette technique est aujourd'hui couramment utilisée pour cartographier des gradients de champ magnétique autour de nanostructures magnétiques. Toutefois, en raison de la nature magnétique de la sonde, la MFM est difficilement quantitative et perturbe inévitablement la structure magnétique étudiée, limitant ainsi son champ d'applications [5].

Durant les dernières années, les méthodes expérimentales permettant la mesure et la manipulation de systèmes quantiques individuels ont permis le développement d'une nouvelle génération de magnétomètre à haute résolution. Dans cet esprit, il a été récemment proposé d'utiliser l'état de spin électronique d'un centre coloré NV du diamant comme capteur de champ magnétique [6-8]. Cette méthode promet des avancées significatives en imagerie magnétique car elle fournit des mesures de champ magnétique quantitatives et vectorielles, en combinant une haute sensibilité et un volume de détection de taille atomique, ceci même à température ambiante [9].

Le centre NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique. Le centre coloré NV du diamant correspond à l'association d'une impureté atomique d'azote (N) et d'une lacune (V) dans un site adjacent de la matrice de diamant [Fig. 1(a)]. Ce défaut cristallin se comporte comme un atome artificiel niché dans la matrice de diamant et présente une forte photoluminescence dans le rouge, qui permet un adressage optique à l'échelle individuelle par microscopie optique confocale.

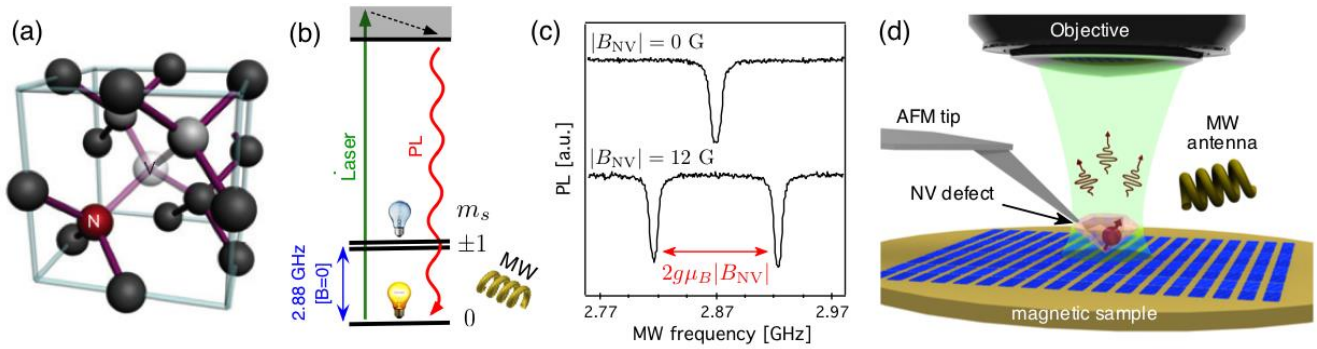


Figure 1 : (a) Centre coloré NV dans le cristal de diamant. (b) Structure simplifiée des niveaux d'énergie. La lecture de l'état de spin est effectuée en mesurant l'intensité de photoluminescence à partir du niveau excité, fonction de la population dans l'état "brillant" m_s=0 et dans les états "noirs" m_s=±1 du niveau fondamental. (c) Spectre de résonance magnétique pour un centre coloré NV unique pour différentes amplitudes du champ magnétique B_{NV}. (d) Schéma de principe du magnétomètre. Un centre NV dans un nanocristal de diamant placé à l'extrémité d'une pointe de microscopie à force atomique (AFM) est utilisé comme sonde magnétique à travers la mesure optique du déplacement Zeeman de sa résonance magnétique électronique.

Une propriété remarquable du centre coloré NV réside dans le fait que son niveau fondamental est un niveau triplet de spin, dont la dégénérescence est partiellement levée par interaction spin-spin, en un état doublet m_s= ±1 et un état singulet m_s=0, séparés de 2.88 GHz en l'absence de champ magnétique [Fig. 1(b)]. L'analyse des règles de sélection liées au spin lors de transitions radiatives permet de montrer d'une part qu'un centre coloré NV unique est polarisé dans l'état m_s=0 par pompage optique et d'autre part que la photoluminescence est considérablement plus efficace lorsque l'état m_s=0 est peuplé [9]. Cette propriété permet de déterminer l'état de spin électronique dans le niveau fondamental par la simple mesure du niveau de photoluminescence, permettant ainsi d'appliquer une technique de détection optique de la résonance magnétique (ODMR). En effet, lorsqu'un centre coloré NV, initialement préparé dans l'état m_s=0 par pompage optique, est porté dans les états m_s= ±1 par excitation résonnante micro-onde, une chute du signal de photoluminescence est observée [Fig. 1(c)]. Lorsque un champ magnétique est appliqué au voisinage du centre NV, la dégénérescence des niveaux m_s= ±1 est levée par effet Zeeman, conduisant à un dédoublement de la raie de résonance magnétique dont le déplacement spectral est directement lié à l'amplitude du champ magnétique suivant l'axe de quantification du centre NV. *Le centre coloré NV est ainsi intrinsèquement un magnétomètre de dimension atomique* [9].

Le principe de fonctionnement d'un magnétomètre à balayage fondé sur la réponse magnétique d'un centre NV du diamant est décrit par la Figure 1(d). Une nanoparticule de diamant contenant un centre coloré NV unique est positionné à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique (AFM), laquelle peut être déplacée de façon contrôlée au voisinage d'une structure magnétique à caractériser. Un microscope optique confocal est couplé à l'AFM afin d'exciter optiquement le centre NV positionné au bout de la pointe et de mesurer son spectre de résonance magnétique en appliquant une excitation micro-onde résonante. La cartographie du champ magnétique est alors obtenue en mesurant le déplacement de la raie de résonance magnétique du centre NV en chaque point de l'échantillon. Le volume de détection est alors fondamentalement limité par l'extension spatiale de la fonction d'onde électronique du centre coloré NV, laquelle est de l'ordre du nanomètre.

Dans cet exposé, j'introduirai brièvement les différentes techniques d'imagerie magnétique aux échelles nanométriques, leurs performances et leurs limitations. Puis je décrirai la mise en œuvre expérimentale d'un magnétomètre à centre NV et je discuterai ses performances en terme de sensibilité et de résolution spatiale [10]. Je montrerai par la suite comment ce capteur de champ magnétique de dimension atomique peut être utilisé pour mener des études fondamentales en nanomagnétisme. Je décrirai plus précisément comment la magnétométrie à centre NV permet de mesurer la structure interne ainsi que les sites de piégeage d'une paroi de domaine dans un film ferromagnétique de quelques couches atomiques [11] [cf. Fig.2]. Des applications potentielles en information quantique [12] et en biologie [13] seront également discutées.

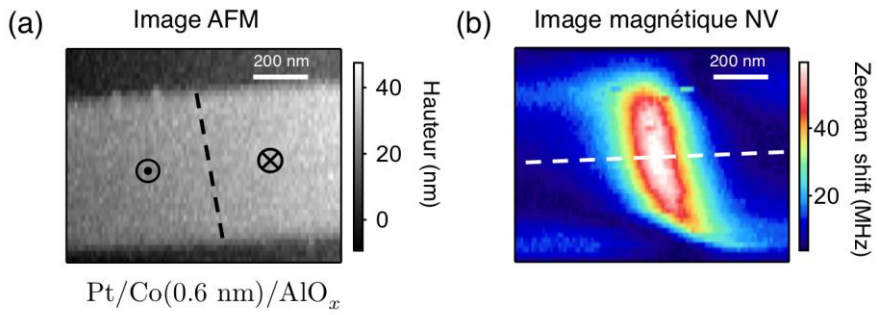


Figure 2 : (a) Image AFM d'un fil magnétique de Pt/Co(0.6 nm)/AlO_x à aimantation perpendiculaire. La ligne pointillée noire indique une paroi de domaine. (b) Cartographie quantitative du champ de fuite généré par la paroi de domaine obtenue par magnétométrie à centre NV. Le champ magnétique est obtenu en mesurant le décalage Zeeman du spin électronique du centre NV en chaque point de l'échantillon.

Références

[1] Freeman, M. R.; Choi, B. C. *Science* 2001, **294**, 1484.
[2] Wachowiak, A. *et al. Science* 2002 **298**, 577.
[3] Fischer, P. *et al. Phys. Rev. B* 2011 **83**, 212402.
[4] Kirtley, J. R. *Rep. Prog. Phys.* 2010, **73**, 126501.
[5] Garcia, J. M. *et al. Appl. Phys. Lett.* 2001, **79**, 656.
[6] Taylor, J. M. *et al. Nature Phys.* 2008, **4**, 810.
[7] Balasubramanian, G. *et al. Nature* 2008, **455**, 648.
[8] Maze, J. R. *et al. Nature* 2008, **455**, 644.
[9] Rondin, L. *et al. Rep. Prog. Phys.* 2014, **77**, 056503.
[10] Rondin, L. *et al. Nat. Commun.* 2013, **4**, 2279.
[11] Tetienne, J. P. *et al. Science* 2014, **344**, 1366.
[12] Dréau, A. *et al. Phys. Rev. Lett.* 2014, **113**, 137601.
[13] Tetienne, P. *et al. Phys. Rev. B* 2013, **88**, 235436.

Etude locale par STM/AFM de fermions de Majorana dans des fils supraconducteurs topologiques.

Rémy Pawlak, Marcin Kisiel, Jelena Klinovaja, Tobias Meier, Shigeki Kawai, Thilo Glatzel, Daniel Loss, Ernst Meyer

Department of Physics, University of Basel, Klingelbergstr. 82, 4057, Basel (Switzerland).

Le fermion de Majorana est une particule théorique introduite par E. Majorana en 1937 [1] qui a pour particularité d'être sa propre anti-particule. Comme l'électron, le fermion de Majorana a un spin demi-entier et est solution de l'équation de Fermi-Dirac. Cependant, sa fonction d'onde est purement réelle contrairement à celle de l'électron de type complexe. Cette différence a des conséquences fondamentales sur les propriétés intrinsèques de cette particule qui pourrait devenir un candidat potentiel comme élément de base (*qbits*) de l'ordinateur quantique.

Dans cette contribution, les «ingrédients» essentiels pour la génération de particule de Majorana dans des systèmes de la matière condensée seront succinctement présentés du point de vue théorique [2]. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'un d'entre eux, le modèle de «Kitaev» [3-4], considérant des fils quantiques supraconducteurs topologiques où le fermion de Majorana apparaît sous forme de paire de quasi-particules de zéro-energie localisé à l'extrémité de ces chaînes [5-6]. Nous avons réalisé ces nanofils, d'une longueur supérieur à 50 nm (Fig. 1a), par auto-assemblage uni-dimensionnel d'atomes de Fe sur une surface nanostructurée de plomb Pb(110) dans des conditions d'ultravide. Les microscopies à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM) à basse température (5 K) ont ensuite été utilisées pour caractériser la structure et les propriétés électroniques à l'échelle atomique des assemblages ainsi obtenues (Fig. 1b et c). L'étude AFM révèle la nature uni-dimensionnelle et mono-atomique de ces nanofils (Fig. 1c), tandis que les mesures de spectroscopie tunnel démontrent la présence d'un pic de conductance à zéro-énergie à leurs extrémités (Fig. 1d). De plus, ce pic disparaît au dessus de la température de Curie du plomb en faisant un preuve forte de la signature du fermion de Majorana. Finalement, la décohérence de sa fonction d'onde a été localement déterminé comme inférieure à 25 nm, valeur qui est en accord avec les travaux théoriques précédents [7] et valide son utilisation future comme *qbits*.

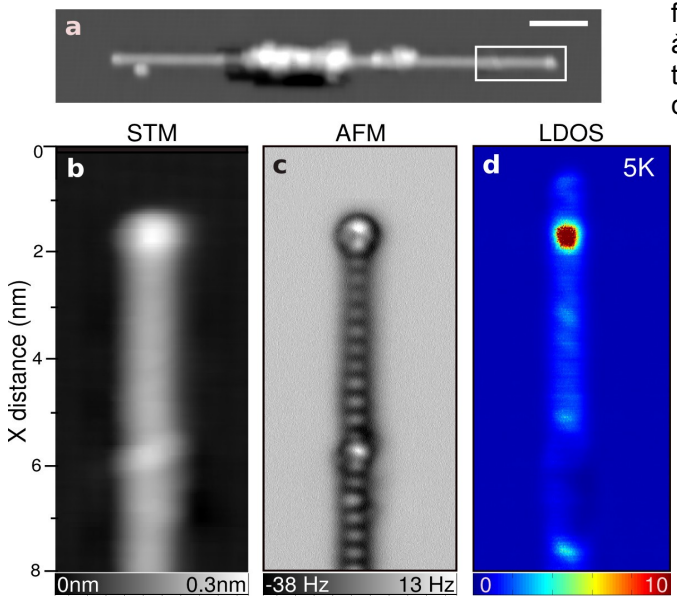


Figure 1 : **A**, Image STM topographique d'un nanofil de Fe sur Pb(111), (échelle = 5 nm). **B**, Image STM de l'extrémité du nanofil. **C**, Image AFM de la structure atomique du fil. **D**, Image de la Densité d'états électroniques (LDOS) révélant la présence du fermion de Majorana.

Références

[1] E. Majorana, Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone. *Nuovo Cimento* **14**, 171 (1937).

[2] Fu, L., and Kane, C. L., Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator, *Phys. Rev. Lett.* 096407 (2008).

[3] A. Kitaev, Fault-Tolerant Quantum Computation by Anyons. *Ann. Phys.* **303**, 2 (2003).

[4] V. Mourik, K. Zuo, S.M. Frolov, S.R. Plissard, E.P.A.M. Bakkers, and L.P. Kouwenhoven, *Science* **336**, 1003 (2012).

[5] S. Nadj-Perge, I.K. Drozdov, J. Li, H. Chen, S. Jeon, J. Seo, A.H. MacDonald, B.A. Bernevig, A. Yazdani, *Science* **346**, 602 (2014).

[6] R. Pawlak, M. Kisiel, J. Klinovaja, T. Meier, S. Kawai, T. Glatzel, D. Loss, E. Meyer. *Submitted.*

[7] J. Klinovaja, D. Loss, Composite Majorana Fermion Wavefuntions in Nanowires, *Phys. Rev. B* **86**, 085408 (2012).

Interaction électronique entre le graphène dopé et des molécules de porphyrines

Jérôme LAGOUTE[1], Van Dong PHAM[1], Ouafi MOUHOUB[1], Frédéric JOUCKEN[2], Vincent REPAIN[1], Cyril CHACON[1], Amandine BELLEC[1], Yann GIRARD[1], et Sylvie ROUSSET[1]

1 Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris Diderot, 10 rue Alice Domon et Léonie Duquet, 75205 Paris, France

2 Centre de recherche en Physique de la matière et du rayonnement, Université de Namur, 61 Rue de Bruxelles, 5000 Namur, Belgium

Le graphène est un monofeuillet de carbone dont les propriétés chimiques et électroniques sont très prometteuses pour développer des applications dans différents domaines et explorer au niveau fondamental le comportement des électrons dans des systèmes à basses dimensions. Dans ce contexte il est intéressant d'être capable de contrôler la structure électronique du graphène pour obtenir de nouvelles fonctionnalités. Le dopage obtenu en substituant des atomes d'azote à des atomes de carbone est une voie très explorée pour atteindre cet objectif. Afin de pouvoir exploiter les propriétés du graphène dopé, dans des capteurs par exemple, il est important de comprendre comment le graphène dopé interagit avec des molécules déposées à sa surface.

Ici, nous avons étudié l'interaction de molécules de tétraphényl-porphyrine (H_2TPP) avec du graphène dopé par microscopie à effet tunnel (STM) à basse température. Le graphène utilisé est du graphène multicouches sur SiC(000-1). Le dopage azote a été réalisé après la synthèse sous ultra-vide. La spectroscopie tunnel a permis d'étudier en détail l'effet électronique du dopage. L'électron excédentaire des atomes d'azote est redistribué dans le graphène dans un état résonant localisé sur le sous-réseau des premiers voisins et dans la bande de conduction ce qui décale le point de Dirac vers les basses énergies [1,2]. Lorsque des molécules H_2TPP sont déposées sur le graphène dopé, les mesures spectroscopiques montrent que le couplage électronique molécule-graphène est faible comparativement au cas de substrats métalliques. La spectroscopie tunnel locale révèle que les molécules situées à proximité d'un atome d'azote voient leurs états moléculaires déplacés vers les basses énergies. Ceci traduit un transfert de charge du graphène vers les molécules sur les sites dopants [3]. Ces résultats apportent de nouvelles informations sur la manière dont les sites dopants du graphène modifient l'interaction électronique avec des molécules adsorbées.

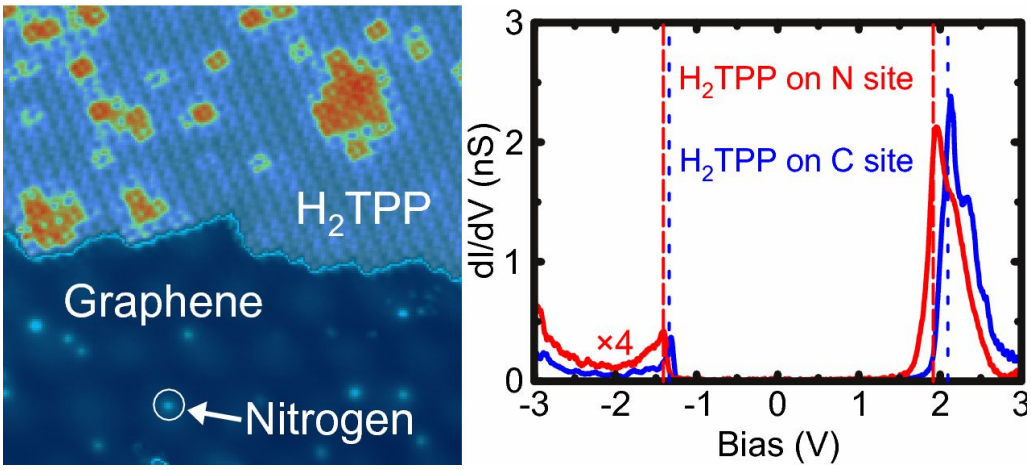


Figure 1 : (gauche) Image STM d'une surface de graphène dopé partiellement recouverte de molécules de porphyrines (H2TPP). (droite) Spectres des molécules adsorbées sur des sites carbone (bleu) ou azote (rouge) indiquant un décalage vers les basses énergies des pics d'états moléculaires pour les molécules en interaction avec l'azote.

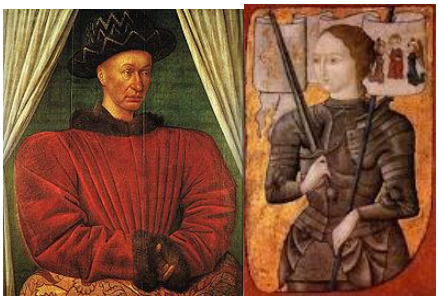
Références

[1] F. Joucken, Y. Tison, J. Lagoute, J. Dumont, D. Cabosart, B. Zheng, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, A. R. Botello-Méndez, S. Rousset, R. Sporken, J.-C. Charlier, and L. Henrard, *Phys. Rev. B*, **2012** *85*, 161408(R)

[2] Y. Tison, J. Lagoute, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Joucken, D. Sharma, L. Henrard, H. Amara, A. Ghedjatti and F. Ducastelle *ACS Nano*, **2015**, *9 (1)*, 670

[3] V. D. Pham , J. Lagoute, O. Mouhoub, F. Joucken, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, and S. Rousset, *ACS Nano* **2014** *8*, 9403

SESSION 9 – «CHARLES VII – JEANNE D'ARC» - MERCREDI 18 MARS, 10H45 - 12H00



A la mort de Charles VI, son fils, Charles VII rejette le Traité de Troyes et affronte les anglais qui occupent alors la moitié de la France. Charles VII fera appel aux services d'une certaine Jeanne d'Arc qui conduira ses armées à la victoire et libérera plusieurs villes dont Troyes en 1429.

10h45 **Christian Marlière**, ISMO UMR CNRS 8214, Université Paris Sud, Chatenay Malabry.
Etude AFM temps réel de la nanocristallisation d'antioxydants : polymorphisme et surfusion.

11h10 **Amir Bahrami**, Institute of Condensed Matter and Nanosciences – Bio and Soft Matter (IMMC/IMAP), UCL, Louvain-la-Neuve, Belgique.
Étude de l'hétérogénéité des propriétés mécaniques de résines époxydes en fonction du degré de réticulation.

11h35 **Aleks Labuda**, Asylum Research, an Oxford Instruments Company, Santa Barbara Californie, Etats Unis.
blueDrive™ photothermal excitation for fast , reliable and quantitative AFM.

Etude AFM temps réel de la nanocristallisation d'antioxydants : polymorphisme et surfusion.

Johanna Saunier[1], Jean-Marie Herry[2,3], **Christian Marlière[4]**

1) *IFR 141- EA 401 – UFR de Pharmacie – Université Paris Sud- 92290 Chatenay Malabry, France*
2) INRA AgroParisTech, UMR 1319 MICALIS - équipe B2HM – 91300 Massy, France
3) AgroParisTech INRA, Institut MICALIS - équipe B2HM – 91300 Massy, France
4) ISMO - UMR CNRS 8214 – Université Paris Sud - 91405 Orsay cedex, France

Les cathéters sont souvent fabriqués à partir de polymères comme le polyvinylchloride (PVC), polyuréthane (PU) ou polysiloxane. On leur adjoint des additifs comme des antioxydants (AO). Ces AO permettent de protéger les polymères de processus thermo-oxydatifs de dégradation. Ces additifs sont généralement peu solubles, à température ambiante, dans la matrice polymérique. Ils peuvent ainsi diffuser à travers le polymère et se retrouver à la surface à haute concentration. Cette migration surfacique peut alors impacter fortement les propriétés de surface comme la rugosité, l'hydrophobicité, la dureté etc. Les conséquences de ce phénomène sur les propriétés d'adhésion de souches pathogènes pourraient se révéler dramatiques car potentiellement entraîner des maladies nosocomiales. Afin de mieux comprendre ces phénomènes de ségrégation surfacique avec changement d'état (cristallisation), des expériences AFM de suivi de la propagation du front de cristallisation d'AO - IRGANOX® 1076 (Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate) ou DLTDP_PS800® (Dilauryl Thiodipropionate)- dans une matrice en PU ont été effectuées autour de la température ambiante. Nous présenterons les résultats obtenus sur la compréhension des processus de nanocristallisation, polymorphisme et surfusion des phases cristallines. La structure en nid d'abeille du substrat en PU nous a permis de suivre en parallèle l'évolution des propriétés de la phase liquide.

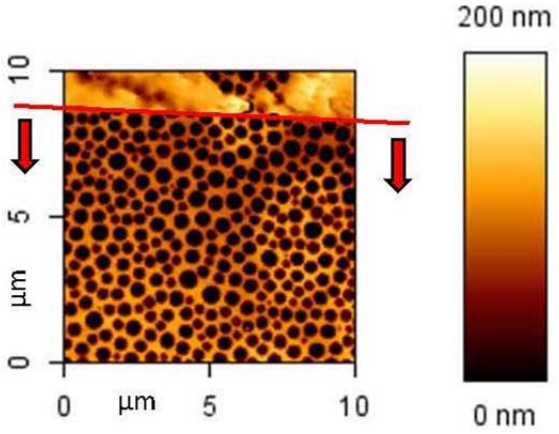


Figure 1 : Etude de la propagation du front de cristallisation.

Étude de l'hétérogénéité des propriétés mécaniques de résines époxydes en fonction du degré de réticulation

Amir Bahrami[a], Xavier Morelle[b], Lê Duy Hông Minh[a], Thomas Pardoen[b], Christian Bailly[a], Bernard Nysten[a]

[a]*Institute of Condensed Matter and Nanosciences – Bio-and Soft Matter (IMCN/BSMA)*
Université catholique de Louvain (UCL)
Croix du Sud, 1/L7.04.02 - 1348 Louvain-la-Neuve – Belgique
[b]*Institute of Mechanics, Materials and Civil engineering – Materials and Process Engineering (IMMC/IMAP)*
Université catholique de Louvain (UCL)
place Sainte Barbe, 2/L5.02.02 - 1348 Louvain-la-Neuve – Belgique

Les résines époxydes jouent un rôle important dans les composites utilisés en aéronautique. Cela nécessite une compréhension de leur structure et de leurs propriétés mécaniques à l'échelle locale afin de mieux contrôler leur comportement dans les composites modernes. Le mode HarmoniX [1] de microscopie à force atomique a été utilisé pour étudier l'effet du degré de réticulation sur la morphologie et les propriétés mécaniques locales de la résine époxyde RTM6. Une analyse approfondie de la topographie de la surface des échantillons, visant à exclure l'influence possible de la topographie sur les propriétés mesurées, ainsi qu'une analyse statistique des propriétés a été réalisée.

Une très légère augmentation de rugosité de surface a été observée avec la diminution du degré de réticulation. La dimension latérale des nodules sur la surface (longueur de corrélation) est quasiment similaire pour tous les échantillons. Cette analyse permet de conclure que les propriétés mécaniques (force d'adhésion, dissipation d'énergie et module DMT) ne sont pas influencés par la topographie de surface.

Les histogrammes de la force d'adhésion et de la dissipation d'énergie obtenus à partir des images AFM présentent des distributions monomodales pour tous les programmes de cuisson (Figure 1). Les valeurs moyennes de la force d'adhésion et de la dissipation d'énergie ainsi que la largeur des histogrammes diminuent quand le degré de réticulation augmente.

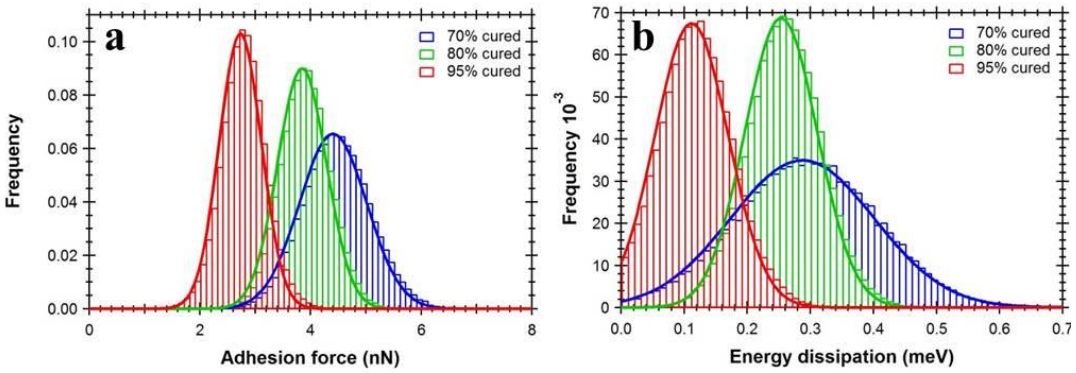


Figure 1 : Histogrammes de (a) force d'adhésion et (b) dissipation d'énergie pour les résine réticulées à 70%, 80% et 95%.

Au contraire, l'analyse des images de module DMT montre une distribution bimodale pour les résines partiellement réticulé (70% et 80%) alors que la distribution est monomodale pour l'échantillon complètement réticulé (95%). L'analyse des histogrammes donne des valeurs autour de 2400 MPa et 3100 MPa pour les deux pics observés sur les échantillons partiellement réticulés (Figure 2).

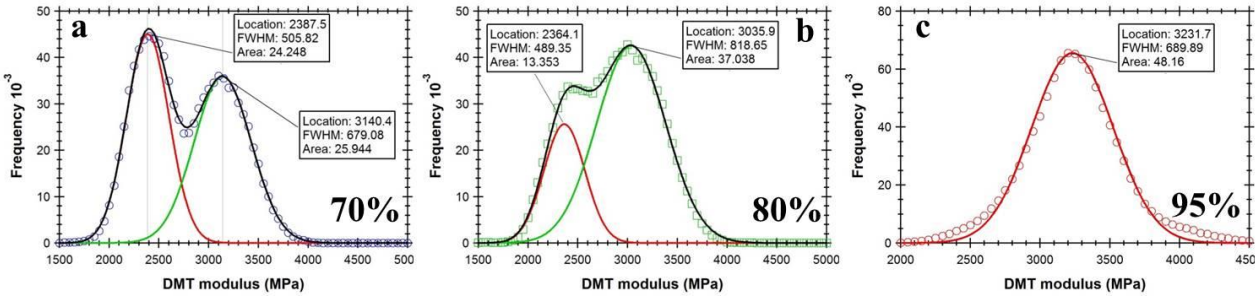


Figure 2 : Histogrammes de module DMT avec les fit gaussien pour trois résines.

Ces valeurs sont attribuées à la coexistence de domaines avec un degré de réticulation local différent. La fraction des domaines "mou" diminue avec l'augmentation du degré de réticulation et, enfin, ces domaines disparaissent au durcissement complet (Figure 3). Une explication possible de cette hétérogénéité peut être trouvée dans la cinétique de durcissement de résines époxydes [2]. L'effet d'autocatalyse dans un milieu de réaction de faible mobilité moléculaire favorise les hétérogénéités locales et donc dans la réponse mécanique résultante. Ce phénomène peut former des "domaines" distincts avec des degrés de basses et hautes réticulations.

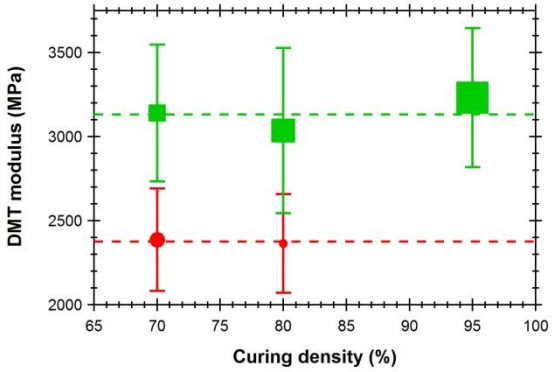


Figure 3 : Deux valeurs de module DMT correspondant aux deux types des domaines différentes dans les trois résines.

Ces résultats montrent que la différence dans le degré de réticulation des résines époxydes peut induire des hétérogénéités locales dans la réponse mécanique. Les résines entièrement durcies peuvent par contre être considérées comme homogènes à l'échelle nanométrique.

Références

[1] Sahin, O., Magonov, S., Su, C., Quate, C. F. & Solgaard, O. An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces. *Nat. Nanotechnol. 2*, 507–14 (**2007**).

[2] Karkanas, P. I. & Partridge, I. K. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. I. Cure kinetics modeling. *J. Appl. Polym. Sci. 77*, 1419–1431 (**2000**).

blueDrive™ photothermal excitation for fast, reliable and quantitative AFM

A. Labuda, J. P. Cleveland, N. Geisse, S. Hohlbauch, M. Kocun, R. Proksch,
I. Revenko, M. Viani, D.A. Walters.
Asylum Research, an Oxford Instruments Company, Santa Barbara, California, 93117.
aleks.labuda@oxinst.com

Since the advent of atomic force microscopy, cantilevers have predominantly been driven by piezo actuators for AC imaging and data acquisition. However, parasitic resonances of the AFM hardware, known as the "forest of peaks"[1], cause problems in all environments, ranging from viscous fluids[2], to water[3], air[4], and even vacuum[5].

AFM signals acquired with piezo-driven cantilevers reflect changes in the cantilever response *and* the piezo response. This reduces the accuracy of quantitative AFM studies, and may couple conservative and dissipative forces. Furthermore, it is well known that small high-frequency cantilevers enable faster AFM imaging; however, the forest of peaks prevents reliable cantilever tuning at high frequencies because piezo resonances tend to become more jagged and problematic as the drive frequency increases. The reliability of the AFM is also compromised because the forest of peaks changes with temperature and time, especially in liquids.

Photothermal excitation is a high frequency method for exciting a cantilever by heating/cooling the base of the cantilever. Photothermal excitation results in a repeatable and accurate cantilever transfer function that is time- and temperature-stable, resulting in stable imaging in liquids (see Figure) and dependable use for temperature-dependent studies. Because the driven transfer function represents the true cantilever transfer function, blueDrive ensures more accurate quantitative AFM experiments: the AFM signals stem from tip-sample interactions, rather than piezo resonances. Also, smaller cantilevers can be photothermally excited with large amplitudes for fast AFM imaging.

Our recent developments in perfecting photothermal excitation and its benefits to the AFM community will be discussed in this talk. To date, we have demonstrated reliable photothermal operation in air and fluid environments using a broad range of imaging techniques, such as AM-AFM (Tapping), FM-AFM, Contact Resonance, AMFM viscoelastic mapping.

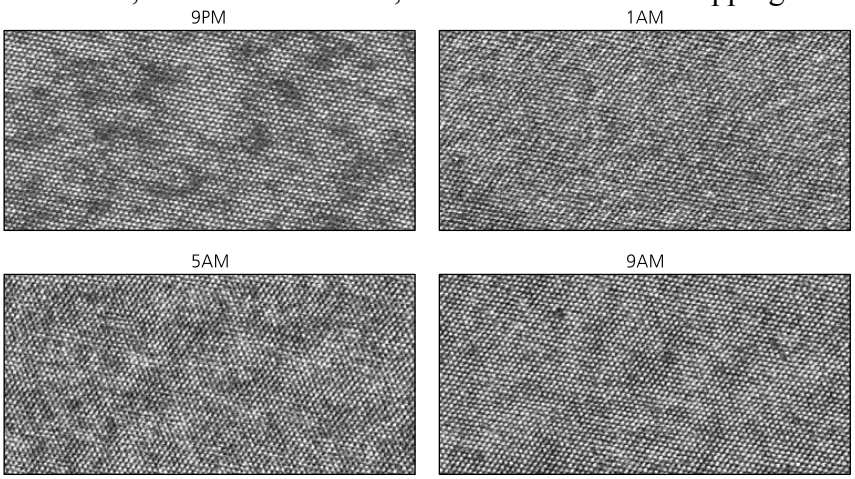
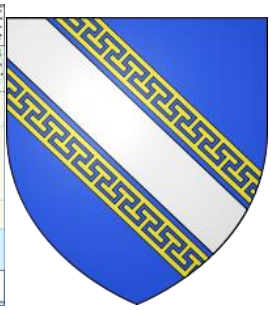


Figure: Unassisted overnight scan of the water/mica interface, measured by AM-AFM. Note the atomic resolution throughout the whole experiment, and point defect in the last image at 9AM.

References:
[1] T. E. Schaeffer, J. P. Cleveland, *et al*., J. Appl. Phys. **80**, 3622 (1996)
[2] A. Labuda, K. Kobayashi, Y. Miyahara, P. Grütter. Rev. Sci. Instrum. **83**, 053702 (2012)
[3] A. Labuda, K. Kobayashi, *et al*., AIP Advances **1**, 022136 (2011)
[4] R. Proksch and S. V Kalinin, Nanotechnology **21**, 455705 (2010)
[5] A. Labuda, Y. Miyahara, *et al*. Phys. Rev. B **84**, 125433 (2011)

SESSION 10 – «LES COMTES DE CHAMPAGNE» - JEUDI 19 MARS, 8H30 - 10H20



Le comté de Champagne est né de la fusion des comtés de Meaux et de Troyes. Hugues Ier de Champagne fut le premier comte de Champagne aux alentours de l'an 1102. Jeanne de Champagne comtesse de Champagne, se marie en 1284 à Philippe IV le bel, roi de France. Suite à ce mariage, le comté de Champagne entre dans les possessions du roi de France et fait partie intégrante du domaine royal.

8h30 **Alexandre Bouhelier**, ICB UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne, Dijon.
Spectroscopies & Microscopies Optiques Amplifiées par Effet de Pointe.

9h30 **Patrick HSIA**, Lab. de Nanophotonique CEA Saclay IRAMIS/SPEC CNRS UMR 3680, Gif sur Yvette..
Caractérisation de nano-objets métalliques par analyse conjointe topographie-photons : vers la mise au point de pointes SNOM optimisées.

9h55 **Michael Chong**, Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS UDS UMR 7504.
Electroluminescence d'un chromophore intégré dans un fil moléculaire suspendu dans une jonction STM.

Spectroscopies & Microscopies Optiques Amplifiées par Effet de Pointe

Alexandre BOUHELIER

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303
Université de Bourgogne,
9 avenue Alain Savary, 21000 DIJON

La microscopie optique et les spectroscopies associées sont indispensables à l'étude des interactions lumière-matière et de leurs contrôles. Largement utilisées pour des mesures d'ensemble où les réponses sont moyennées sur un grand nombre d'interactions, ces techniques d'analyse sont difficilement transposables à l'échelle nanométrique où le signal est souvent issu d'un nombre restreint d'interactions possédant des sections efficaces très faibles (10^{-15} à 10^{-30} cm^2). Une méthode développée pour palier à ces limitations de nature fondamentale est de localement augmenter le champ électromagnétique responsable des interactions. Dans ce contexte, les nanostructures métalliques sont avantageusement utilisées comme source exaltée de photons en combinant efficacement des résonances (plasmons) et des singularités géométriques. Une pointe métallique est un exemple marquant, puisque la source amplifiée peut être balayée latéralement afin de cartographier la distribution spatiale d'une réponse ou sa spécificité spectrale.

Dans cet exposé, nous discuterons des mécanismes mis en jeu pour la génération d'une exaltation de champ confinée à l'extrémité d'une pointe. Nous verrons quelles sont les approches expérimentales linéaires et non linéaires qui permettent de mettre en évidence cette amplification locale. Nous discuterons des avancées technologiques qui ont conduit à l'optimisation de la géométrie des pointes (un exemple est donné sur la figure ci-jointe). En lieu et place d'un tour d'horizon des différents mécanismes de contraste bénéficiant d'une exaltation sous pointe, nous discuterons en priorités des récentes avancées dans le domaine avec notamment l'imagerie optique à résolution sub-moléculaire ou la génération ultrarapide d'électrons cadencés.

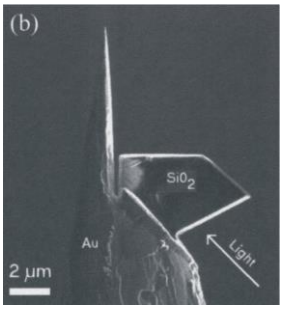


Figure 1 : Exemple de réalisation d'une pointe permettant de localiser et d'amplifier le champ électromagnétique. Une pointe en or est usinée par un faisceau d'ions focalisés afin de croitre in-situ un micro-prisme en verre. Les angles du prisme sont façonnés de telle sorte qu'un plasmon de surface peut être excité dans l'interstice entre le verre et la surface taillée de la pointe. La propagation du plasmon de surface le long de l'interface confine le champ à l'extrémité de la pointe. [Rev. Sci. Instrum., 2002, 73, 3901–3907, 2002]

Caractérisation de nano-objets métalliques par analyse conjointe topographie-photons : vers la mise au point de pointes SNOM optimisées

Patrick HSIA[1], Sylvie MARGUET[2], Sergei KOSTCHEEV[3], Renaud BACHELOT[3], Ludovic DOUILLARD[1], Fabrice CHARRA[1], Céline FIORINI-DEBUISSCHERT[1]

[1] Lab. De Nanophotonique – CEA Saclay IRAMIS/SPEC – CNRS UMR 3680, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex FRANCE
[2] Lab. Francis Perrin – CEA Saclay IRAMIS/NIMBE – CNRS URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex FRANCE
[3] ICD - LNIO – CNRS UMR 6281 Université de Technologie de Troyes, Troyes, FRANCE

Le microscope optique en champ proche (SNOM) est une technique de sonde locale permettant de dépasser la limite de résolution énoncée par le critère de Rayleigh. Une pointe avec ouverture ou sans ouverture permet respectivement d'exciter/collecter ou de diffuser localement les informations contenues dans le champ proche. Toutefois, le rapport signal/bruit n'est pas satisfaisant parce que le signal récupéré est faible et difficilement dissociable du signal d'excitation car spectralement identique. Pour pallier cette difficulté, un nouveau concept dit de sondes actives a été proposé : l'extrémité de ce type de sonde est fonctionnalisée par un objet luminescent qui émet à une longueur d'onde différente de celle de l'excitation créant ainsi une nano-source secondaire directement utilisable pour l'imagerie optique en champ proche. La nano-source secondaire peut être constituée de molécules ou nano-objets fluorescents [1] [2] dont des quantum dots [3] ou encore des centres colorés du diamant [4]. Toutefois, l'accrochage de l'objet luminescent en bout de pointe constitue une difficulté technique majeure. De plus, pour les sondes actives basées sur la fluorescence, le phénomène de « quenching » limite drastiquement le signal émis. Nous avons proposé une nouvelle technique de sonde locale basée sur la génération de seconde harmonique (GSH) provenant d'un nanovolume de molécules orientées en solution [5]. Ce phénomène d'optique non linéaire n'est pas soumis aux effets de « quenching » et la technique ne demande aucune accroche. Des premières images de nano-objets ont pu être réalisées par cette technique.

Quel que soit l'objet ou le type d'émission considéré, la résolution du SNOM à sonde active est directement liée à la taille de la source secondaire créée. Afin de réduire la taille de la sonde au maximum sans augmenter la puissance de l'excitation, une idée consiste à tirer parti d'effets d'exaltation (type singularité géométrique ou effets plasmoniques) se produisant au niveau d'objets nanométriques jouant le rôle d'antenne optique. Dans ce cadre, nous avons entrepris une étude comparative sur différents types de nanofils d'or, bien connus pour être le siège de plasmons de surface pouvant donner lieu à des exaltations locales de champ : (1) nanofils réalisés par lithographie électronique, (2) nanofils synthétisés par chimie colloïdale ou (3) fil affiné par attaque électrochimique dont l'apex présente un rayon de courbure de l'ordre de 20 nm.

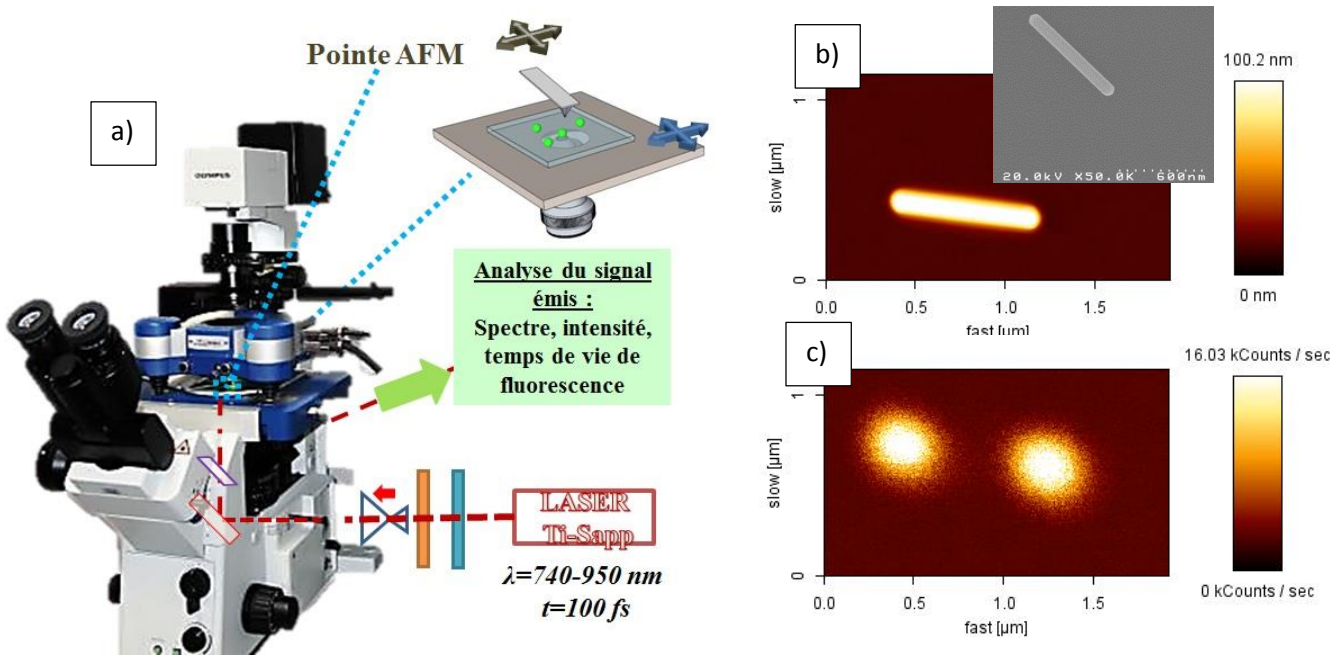


Figure 1 : a) Couplage d'un laser femtoseconde avec une pointe AFM à travers un microscope inversé b) Image AFM d'un fil d'or issu de chimie colloïdale. Inset : Image MEB de ce même fil. c) cartographie des zones d'exaltation de champ associé au fil présenté en b) à la résonance plasmonique et avec la polarisation du champ électrique dans l'axe du fil. Les exaltations ont lieu en bords de fil, comme attendu.

Afin de mener à bien cette étude comparative, et notamment dans l'objectif de mieux comprendre l'influence des caractéristiques géométriques et/ou cristalline des objets, des caractérisations simultanées de la topographie des différents objets considérés et de leurs propriétés de luminescence à 2 photons (L2P) ont été effectuées au moyen d'un AFM associé à un microscope inversé et couplé avec un laser femtoseconde (voir figure 1). La L2P s'avère bien adaptée pour caractériser les effets d'exaltation locale de champ [6].

Au-delà de la comparaison des différents objets, nous discuterons de l'influence de la cristallinité et/ou de la rugosité des nanostructures sur leur signal de L2P.

Nous présenterons enfin l'étape suivante de ce travail, effectuée dans le cadre du projet ANR SAMIRé. Il s'agira notamment de fabriquer une sonde active à partir des objets présentant les meilleures exaltations de champ. Nous utiliserons pour cela un principe original de photopolymérisation localisée [7].

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche pour l'aide financière apportée à ce travail au travers du projet ANR-13-nano-SAMIRé.

Références

[1] Michaelis, J.; Hettich, C.; Mlynek J.; Sandoghdar, V. *Nature* **2000**, *405*, 325
[2] Krachmalnicoff, V.; Cao, D.; Cazé, A.; Castanié, E.; Pierrat, R.; Bardou, N.; Collin, S.; Carminati, R.; De Wilde, Y. *Opt. Express* **2013**, *21*, 11536
[3] Ropp, C.; Cummins, Z.; Nah, S.; Fourkas, J. T.; Shapiro, B.; Waks, E. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1447
[4] Cuche, A.; Drezet, A.; Sonnefraud, Y.; Faklaris, O.; Treussart, F.; Roch, J.-F.; Huant, S. *Opt. Express* **2009**, *17*, 19969
[5] Berline, I.; Fiorini-Debuisschert, C.; Royal, C.; Douillard, L.; Charra, F. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 103113
[6] Beversluis, M. R.; Bouhelier, A.; Novotny, L. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 115433
[7] Deeb, C.; Ecoffet, C.; Bachelot, R.; Plain, J.; Bouhelier, A.; Soppera, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10535

Electroluminescence de un chromophore integré dans un fil moléculaire suspendu dans une jonction STM

Michael CHONG[1], Gael REECHT[1], Hervé BULOU[1], Fabrice SCHEURER[1], Guillaume SCHULL[1]

[1]*Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS-UDS UMR 7504, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France*

Comprendre les propriétés opto-électroniques de jonctions à une molécule est une étape essentielle vers la réalisation de dispositifs organiques de dimensions nanoscopiques et représente un défi tant expérimental que théorique. Cela implique tout d'abord de pouvoir contrôler les paramètres structuraux et électroniques d'un contact entre une molécule unique et des électrodes macroscopiques, avant d'aller sonder les propriétés de luminescence induite par le courant traversant la jonction moléculaire.

Dans ce contexte, le microscope à effet tunnel est un instrument particulièrement bien adapté. Nous montrons comment on peut identifier et manipuler des molécules organiques tout en sondant les propriétés de transport et d'électroluminescence. Contrôler les propriétés d'électroluminescence de molécules uniques est à la fois susceptible d'apporter une sensibilité chimique aux mesures STM, difficilement accessible par ailleurs, tout en ouvrant de nouveaux horizons en plasmonique, domaine où ce type de jonctions apparaît comme une source d'excitation locale et réglable de plasmon-polariton.

Les résultats présentés font suite à des travaux récent décrivant le propriétés d'électroluminescence de fils uniques de polythiophene suspendus entre la pointe et le substrat métallique d'une jonction tunnel d'un STM [1]. Ces travaux avaient notamment permis de corréler les propriétés de luminescence et électroniques de ces fils moléculaires, et avaient souligné le fort impact du couplage entre les états électroniques moléculaires et ceux de la surface. Pour la configuration expérimentale étudiée, ce couplage est suffisamment faible pour permettre l'observation de processus de luminescence intrinsèques au fil moléculaire suspendu (condition nécessaire pour éviter le « quenching » de la luminescence [2][3][4]) mais encore trop important pour éviter un fort élargissement des pics de fluorescence.

Au cours de ma présentation je montrerai comment nous avons pu contourner ce problème afin de obtenir les raies d'émission les plus fines jamais mesurées dans un spectre de luminescence induite par STM, tout en conservant un couplage direct entre la structure moléculaire et les électrodes métalliques. La précision des données expérimentales permet une discussion poussée des mécanismes excitoniques et vibrationnels intervenant dans ces jonctions.

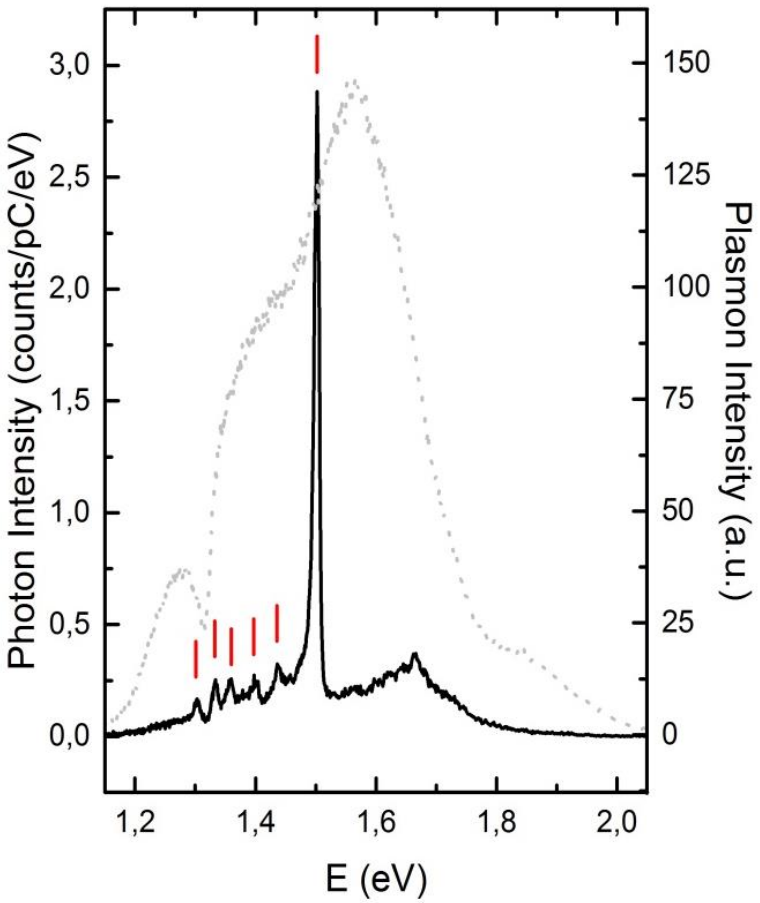


Figure 1 : Electroluminescence d'un fil moléculaire suspendu dans une jonction STM. En noir : spectre de fluorescence. En rouge : spectre plasmonique de référence.

Références

[1] Reecht, G. et al ; *Phys.Rev.Lett* **2014** , *112*, 047403
[2] Qiu, X.H. et al ; *Science* **2003**, *299*, 542
[3] Ćavar, E. et al ; *Phys.Rev.Lett* ***2005****, 95,* 196102
[4] Dong, Z.-C. Et al ; *Phys.Rev.Lett* **2004**, *92*, 086801

SESSION 11 – «MARGUERITE BOURGEOIS» - JEUDI 19 MARS, 10H45 - 12H00

Née à Troyes, en 1620 cette sœur de la Congrégation externe de Troyes s'installe à Montréal 10 ans après la fondation de la ville. Elle est la fondatrice de l'enseignement du français à Montréal. Elle est à l'origine du développement du système scolaire et d'action sociale qui s'étend à tout le pays. Ses œuvres lui vaudront le titre de co-fondatrice de l'Église du Canada. Elle est canonisée en 1982 par Jean-Paul II.

10h45	**Ricardo Tellez-Limon**, LNIO Institut Charles Delaunay CNRS UMR 6281, Université de Technologie de Troyes. Concentrateurs plasmoniques quasi-adiabatiques en optique intégrée sur verre pour la nano-focalisation de la lumière.
11h10	**Yi Huang**, LNIO Institut Charles Delaunay CNRS UMR 6281, Université de Technologie de Troyes et Molecular Vista Inc, San Jose CA, USA Combining photo-induced force microscopy and near-field optical microscopy for plasmonic applications.
11h35	Temps libre

Concentrateurs plasmoniques quasi-adiabatiques en optique intégrée sur verre pour la nano-focalisation de la lumière

Ricardo TELLEZ-LIMON(1), **Josslyn BELTRAN-MADRIGAL**(1), Rafael SALAS-MONTIEL(1), Christophe COUTEAU(1), Florent GARDILLOU(2), Denis BARBIER(2), and Sylvain BLAIZE(1).

(1)Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Institut Charles Delaunay – CNRS UMR 6281, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, 10004, Troyes, France.

(2)Teem Photonics, 61 chemin du Vieux Chêne, 38240, Meylan, France.

La réalisation des dispositifs optiques et optoélectroniques intégrés sur puce permettant le guidage et le confinement de la lumière à l'échelle du nanomètre, ajoute une fonctionnalité clé permettant de contrôler et d'exalter l'interaction lumière/matière à l'échelle du photon et de la molécule unique dans un circuit photonique miniaturisé. Ces développements technologiques offrent des perspectives nouvelles d'applications pour la biologie, la santé, l'information quantique et les télécommunications avec la réalisation de sources, de détecteurs, de pinces optiques et de capteurs optiques plus compacts, plus performants et à consommation d'énergie réduite.

C'est dans ce contexte que nous avons démontré récemment que grâce à l'utilisation de nanostructures métalliques intégrées sur guide d'onde, il est possible de concentrer le champ électromagnétique dans un volume sub-longueur d'onde de l'espace libre [1, 2]. L'effet de super-focalisation du champ lumineux dans un spot de dimensions nanométriques repose ici sur la génération, la propagation et la concentration de plasmon-polaritons de surfaces obtenues par un effet de pointe métallique et/ou par une résonance de plasmons localisés (Fig. 1). Les systèmes proposés reposent sur l'utilisation de nano-prismes métalliques à base triangulaire isocèle [2] et de nano-cônes métalliques [3], placés sur la surface d'un guide d'onde à fort confinement ou à faible confinement.

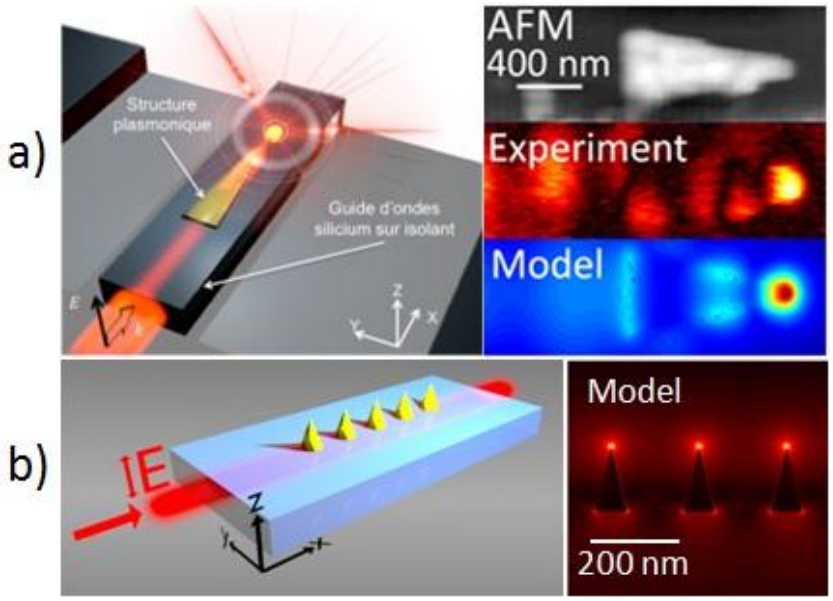


Figure 1. Structures plasmoniques intégrées sur guides d'ondes : a) nano-prisme métallique à base triangulaire isocèle [2], et b) chaîne de nano-cônes métalliques [3].

En raison de leur grand contraste d'indice, les guides d'ondes à fort confinement comme les guides en silicium ou en nitrure de silicium sur isolant permettent un couplage très efficace entre la lumière guidée et les nanostructures métalliques. Le mode photonique incidente est converti efficacement en mode de plasmons polaritons de surface qui se concentrent par effet de pointe au sommet des nanostructures, générant un point chaud électromagnétique intense et confiné dans les trois dimensions de l'espace. Il est montré théoriquement que cette transformation est quasi-adiabatique, c'est-à-dire, accompagnée de très peu de pertes d'énergie. Ceci permet un fort confinement spatial et un renforcement de la densité d'énergie du champ aux sommets des nanostructures. Ces deux propriétés ont été confirmées par des études théoriques et des mesures de cartographie de champ obtenues par microscopie optique en champ proche.

Les guides d'onde à faible confinement comme les guides en verre constituent quant à eux une approche intéressante, alternative à la filière silicium. Ils sont très peu biréfringents, peu couteux, permettent un fonctionnement très large bande sur le domaine spectral allant du visible à l'infrarouge des télécommunications, et sont intrinsèquement compatibles avec les fibres optiques standards. Néanmoins, en raison du faible contraste d'indice de

leur cœur, ce type de guides d'ondes ne permet pas d'obtenir directement une forte interaction entre le champ lumineux guidé et des nanostructures métalliques.

Pour cette raison, nous avons proposé un coupleur quasi-adiabatique formé par une couche d'indice de réfraction élevé (TiO2) placé sur la surface d'un guide à échange d'ions (Fig. 2). Le mode électromagnétique qui est confiné dans la couche à fort indice, sert de source pour exciter efficacement les nanostructures métalliques.

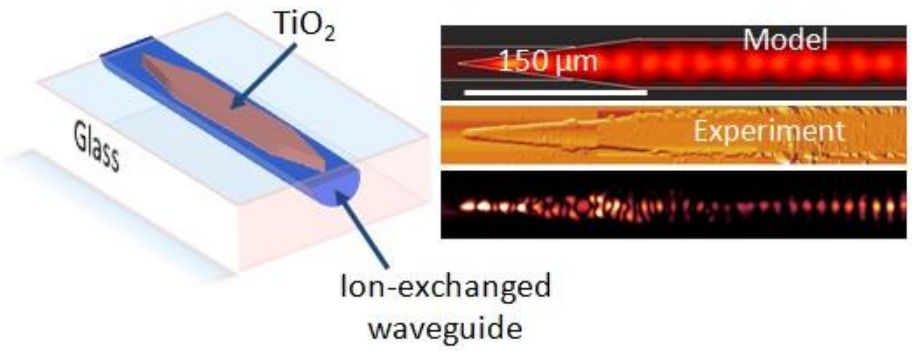


Figure 2. Coupleur quasi-adiabatique formé par une couche de TiO2 placé sur la surface d'un guide à échange d'ions.

Une étude théorique confirmée par des mesures en champ proche montre que l'optique intégrée sur verre peut constituer également une excellente plateforme pour exciter efficacement les nanostructures métalliques et permettre le développement de nouvelles fonctions optiques nécessitant une focalisation extrême du champ lumineux.

Remerciements : Nous remercions Dr. Yee Luo, Dr. Maysam Chamanzar et Dr. Ali Adibi pour leur collaboration sur le concentrateur de champ prismatique, la région Champagne Ardenne (projet PLASMOBIO), le LABEX Action (ANR-11-LABX-01-01) et l'ANR Sinphonie (ANR- 12-NANO-0019)

Références

[1] Tellez-Limon, R.; Fevrier, M.; Apuzzo, A.; Salas-Montiel, R.; Blaize, S. *Photonics Research* **2014**, *2*(1), 24.
[2] Luo, Y.; Chamanzar, M.; Apuzzo, A.; Salas-Montiel, R.; Nguyen, K. N.; Blaize, S.; Adibi, A. *NanoLetters* **2015**, 15(2), 849.
[3] Tellez-Limon, R. *PhD Thesis LNIO-Université de Technologie de Troyes* **2014**.

Combining photo-induced force microscopy and near-field optical microscopy for plasmonic applications

Yi Huang[1,2] , W. Morrison[2], D. Nowak[2], J. Vaillant[1], A. Bruyant[1], S. Park[2]
[1] Université de Technologie de Troyes, LNIO, 12 rue Marie Curie-CS42060, 10004 Troyes, France
[2] Molecular Vista Inc, 6840 Via Del Oro, Suite 110, San Jose, CA95119, USA

We present an AFM based microscope having the capability of both optical near-field imaging and simultaneous photo-induced force imaging. While near-field scanning optical microscopy (NSOM) has been used for few decades in different fields [1][2][3][4], photo-induced force microscopy (PiFM) is an emerging technique with new capabilities, notably for Raman spectroscopy [5][6][7].

PiFM is based on the detection of the optical force due to dipole-dipole interaction between a probe dipole (e.g. a molecule) and its image in the metallic scanning probe. Such approach was also recently used to map the optical force between a probe and nano-plasmonic samples: the sample topography is mapped by the cantilever dithering at its first mechanical resonance, while the PiFM mechanically measures the optical force gradient at the second mechanical resonance of the tip. By contrast, in Scattering-type NSOM (s-NSOM) the information on the probe-sample interaction is obtained via the radiation waves periodically scattered by the sharp AFM probe. In this work both signals are acquired during the AFM imaging process using the VistaScope developed by Molecular Vista Inc.

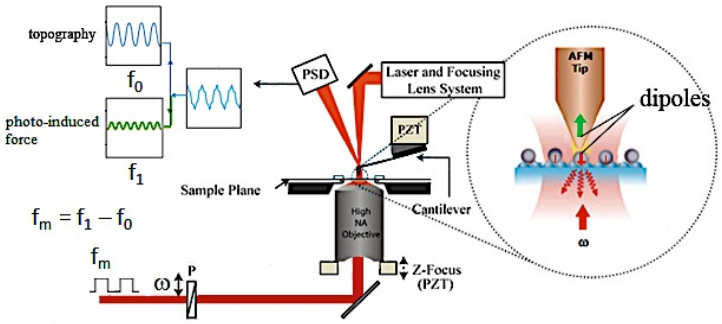


Fig1. The diagram of the PiFM in transmission mode (http://www.molecularvista.com/VistaScope.html)

The developed PiFM/sSNOM can work in both transmission mode and reflection mode with separate lock-in amplifiers to collect topography, PiFM and sSNOM simultaneously. As shown in figure 1, the transmission mode takes advantage of a high NA objective to focus the modulated laser on the sample plane. The reflection mode is achieved using a side, high NA, parabolic mirror. A phase-sensitive detection can be achieved through a compact interferometer and a novel extraction method based on a generalized lock-in amplifier (GLIA) [8].

As mentioned, the two near field techniques are combined to measure the absorption channel (via PiFM) and near-field scattering channel (via sSNOM), while generating a topography channel (via AFM) with nanometer scale spatial resolution. The techniques will be presented along with some experimental results, as shown in figure 2.

The investigated sample consists of gold nanodisks with a diameter of *130 nm* and an extinction resonance at *647 nm* for an in-plane polarization. The nanodisks illuminated at such frequency

present intense localized surface plasmon polaritons (LSPPs). The experimental images will be compared with electromagnetic simulations.

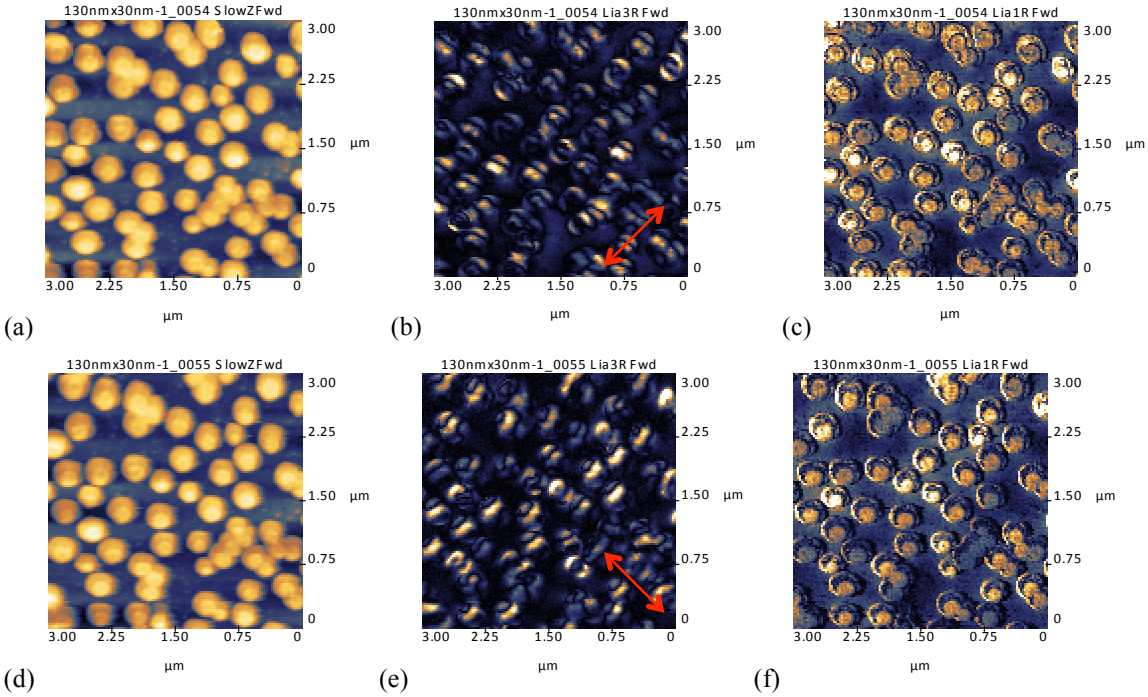


Fig2. Combined imaging with a bottom illumination and collection from side. (a,d) Topography; (b,e) Scattered signal (s-NSOM) collected through the parabolic mirror; (c,f) PiFM image; (a-c) and (b-f) are obtained for two orthogonal polarizations as indicated by the red arrows.

Keywords: Photo-induced force microscopy, s-SNOM, LSPR

[1] Keilmann, Fritz, and Rainer Hillenbrand, "Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip" [J], Philosophical Transactions-royal Society of London Series A Mathematical Physical And Engineering Sciences (2004): 787-806.
[2] Zenhausern, F. Y. H. K., Y. Martin, and H. K. Wickramasinghe. "Scanning interferometric apertureless microscopy: optical imaging at 10 angstrom resolution" [J]. Science 269.5227 (1995): 1083-1085.
[3] Esteban, Ruben, et al. "Direct near-field optical imaging of higher order plasmonic resonances." Nano letters 8.10 (2008): 3155-3159.
[4] Smith D A, Webster S, Ayad M, et al. Development of a scanning near-field optical probe for localised Raman spectroscopy[J]. Ultramicroscopy, 1995, 61(1): 247-252.
[5] I. Rajapaksa, K. Uenal, and H. Kumar Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. (2010) 97, 073121
[6] Indrajith Rajapaksa, Image Force Microscopy, dissertation of PhD, University of California, Irvine, 2011.
[7] Jahng J, Brocious J, Fishman D A, et al. Gradient and scattering forces in photoinduced force microscopy[J]. Physical Review B, 2014, 90(15): 155417.
[8] A. Al Mohtar, J. Vaillant, Z. Sedaghat, M. Kazan, L. Joly, C. Stoeffler, J. Cousin, A. Khoury, A. Bruyant. “A generalized lock-in detection for interferometry: application to phase sensitive spectroscopy and near-field nanoscopy” [J]. 2014 Optical Society of America.

SESSION 12 – «LA BONNETERIE D'HIER A AUJOURD'HUI» - JEUDI 19 MARS, 14H00 - 15H50

Les premiers métiers de la bonneterie font leur apparition à Troyes au 16 ième siècle. En 1770, Troyes compte 40 bonnetiers, la ville devient alors la capitale de la bonneterie. Entre 1918 et 1930, le nombre d'établissements travaillant dans le textile à Troyes, passe de 58 à 225. Certains deviendront célèbres : Lacoste, petit Bateau, Dim. Malgré le déclin de cette activité depuis les années 60 du à la concurrence asiatique, Troyes reste célèbre pour ses magasins d'usine et est considérée comme la capitale de la mode.

14h00 **Vincent Repain**, Matériaux et Phénomènes Quantique, CNRS et Université Paris Diderot.
STM polarisé en spin.

15h00 **Delphine Sordes**, GNS & MANA Satellite CEMES CNRS et CEATech Midi-Pyrénées, Toulouse.
Les performances du LT-UHV 4 STM de Toulouse.

15h25 **Adrián Diaz Alvarez**, IEMN CNRS UMR 8520 Département ISEN, Lille.
Scanning tunnelling microscopy of core-shell GaAs/LT-GaAs Nanowires.

STM polarisé en spin

Vincent REPAIN, Jérôme LAGOUTE, Cyril CHACON, Amandine BELLEC, Yann GIRARD, Sylvie ROUSSET

Matériaux et Phénomènes Quantiques, CNRS et Université Paris Diderot

L'idée d'observer le magnétisme à l'échelle nanométrique avec les microscopes à champ proche, et notamment avec le STM, a suivi de très peu leur invention. Cependant, la difficulté technique de réalisation d'un STM polarisée en spin (SP-STM) a rendu les premières observations controversées et peu reproductibles [1]. Pourtant, c'est aujourd'hui une technique incontournable pour notre compréhension du magnétisme à l'échelle du nanomètre car c'est le seul instrument capable de mesurer des objets magnétiques avec une résolution atomique.

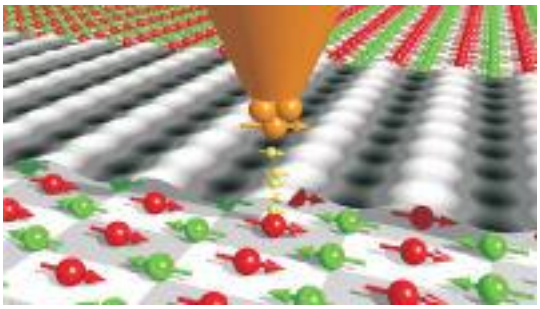


Figure 1 : Schéma de principe du SP-STM (groupe de R. Wiesendanger, Hambourg)

Le principe de mesure est basé sur l'effet de magnéto-résistance tunnel [2], concept clé de l'électronique de spin, aujourd'hui utilisé dans les têtes de lecture des disques durs et les mémoires magnétiques. Paradoxalement, les premières mesures de SP-STM ont précédé celles de magnéto-résistance tunnel dans des jonctions planes et son utilisation s'est concentrée sur la démonstration d'un contraste magnétique résolu à l'échelle atomique [3]. Les premières mesures d'un cœur de vortex [4] et d'une paroi de domaine magnétique ont ouvert un champ de recherche considérable avec l'observation de nouvelles structures magnétiques dans la gamme 1-30 nm, inaccessibles précédemment. L'importance des brisures de symétrie aux interfaces et de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya a notamment été mise en évidence pour la première fois par le SP-STM [5], avant de profondément renouveler la compréhension du magnétisme des films ultra-minces. Plus récemment, le SP-STM a été utilisé pour aborder une thématique naturelle qui est le transport de spin à travers des atomes ou des molécules uniques. Il est ainsi possible de mesurer les effets d'hybridation entre une molécule et un métal magnétique qui peuvent induire une polarisation de spin importante des orbitales moléculaires [6].

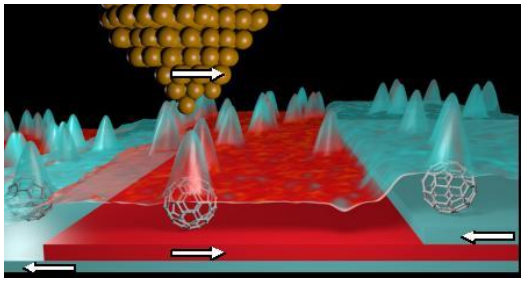


Figure 2 : Molécules de C_{60} adsorbées sur une surface Cr(001) antiferromagnétique par plan.
Le code couleur correspond à la magnéto-conductance locale [6].

Après une introduction aux concepts théoriques et aux développements techniques propres au SP-STM, je développerai certains des points précédents, en insistant sur les forces et les faiblesses du SP-STM dans chaque cas.

Références

[1] R. Wiesendanger et al., Phys. Rev. Lett. 65, 287 (1990).
[2] J.S. Moodera et al., Phys. Rev. Lett. 74, 3273 (1995).
[3] S. Heinze et al., Science 288, 5472 (2000).
[4] A. Wachowiak et al., Science 298, 5593 (2002).
[5] M. Bode et al., Nature 447, 190 (2007).
[6] L. Kawahara et al., Nanoletters 12, 4558 (2012).

Les performances du LT-UHV- 4 STM de Toulouse

D. Sordes[1,2], J. Yang[1,3], M. Kolmer[4] P. Reynaud[5], A. Thuaire[5], S. Cheramy[5], N. Sillon[5] and C. Joachim[1,3]

[1] GNS & MANA Satellite
Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), CNRS, 29 rue J. Marvig, F-31055 Toulouse Cedex, France
[2] CEATech Midi-Pyrénées, Campus INSA, bât.GM 135 avenue de Rangueil, 31400 Toulouse, France
[3]International Centre for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science, 1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan
[4] Centre for Nanometer-Scale Science and Advanced Materials, NANOSAM, Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, Jagiellonian University, Reymonta Str. 4, PL 30-059 Krakow, Poland
[5] CEA Grenoble, Minatec Campus, 17rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

En suivant l'approche « top-down » de la technologie de la microélectronique, il est maintenant possible d'intégrer à la surface d'un semi-conducteur des dispositifs dont la précision de fabrication est de l'ordre du nanomètre pour atteindre environ 10^9 transistors par puce électronique [1]. En partant des atomes présents à la surface d'un semi-conducteur préparée avec une précision atomique et avec de larges terrasses, il devient maintenant envisageable de se lancer dans une véritable inversion technologique i.e. de construire un circuit électronique atome par atome [2], conduisant par exemple à la réalisation de portes logiques moléculaires [3] ou de circuits semi-classiques ou quantiques à l'échelle atomique [4].

Pour construire, interconnecter et tester ces circuits atomiques, de nouveaux outils expérimentaux [5] ainsi que de nouveaux procédés de nano-fabrication [6,7] sont désormais indispensables. A l'échelle du laboratoire, la construction et la caractérisation des propriétés électroniques d'un circuit électronique construit atome par atome [7] va demander l'utilisation du tout nouveau LT-UHV-4-STM, un microscope à effet tunnel très basse température disposant de 4 têtes STM dont chaque pointe peut balayer la surface de la puce en parallèle des autres pointes. Le positionnement et la navigation des pointes STM sont assurés par un microscope électronique à balayage d'une résolution de 15 nm pour une faible dose électronique en mode balayage. Cette machine a été construite par Omicron GmbH pour notre laboratoire. Il s'agit de la première machine de ce type en opération de par le monde.

Pour certifier ce nouvel instrument à 4 têtes, nous avons étudié la surface Au(111) bien connue pour sa belle reconstruction de surface. Tout d'abord, nous présenterons comment la résolution atomique est obtenue pour chaque pointe balayant la même surface Au(111) avec un niveau de bruit, en résolution verticale, inférieur à 3 pm par pointe et ceci en boucle de régulation fermée par pointe STM. Ces mesures ont été réalisées à 4.2 K en utilisant nos propres pointes usinées au CEMES montrant ainsi que 4 pointes STM peuvent en même temps garantir la résolution atomique (voir Figure 1). Nous présenterons ensuite la mesure de caractéristiques « courant tunnel - distance pointe surface » à basse tension de polarisation afin d'en extraire le travail de sortie et de démontrer que l'on obtient bien sur ce nouvel instrument une jonction tunnel métal-vide-métal avec une caractéristique courant-tension linéaire par pointe STM.

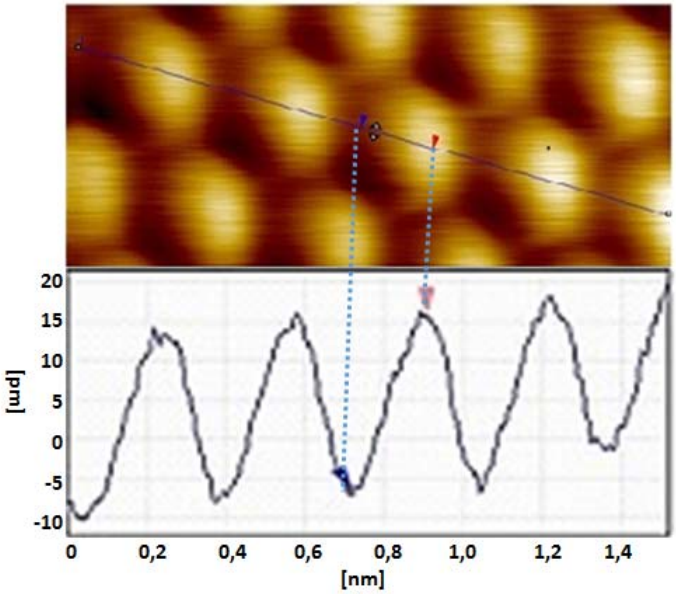


Figure 1 : Image LT-UHV-STM à courant constant, à 4.1 K et sous un vide de 2 x 10^{-11} mBar d'une surface d'or Au(111) obtenue avec l'une des têtes (PS2) du LT-UHV-4-STM (taille de l'image : 1.5 nm x 0.6 nm). Courant de consigne 320 pA, tension de polarisation de 50 mV. La corrugation sur l'image est de Δz = 45 pm (du noir au jaune clair). La courbe sous l'image présente les détails de la ligne de balayage indiquée sur l'image avec une rugosité le long de cette ligne de 20 pm (le long de la rangée d'atome d'Au) pour un niveau de bruit inférieur à 3 pm. On retrouve la distance inter-atomique Au-Au de l'ordre de 0. 3 nm.

Nous présenterons également les premières mesures de conductance de surface à 2 pointes STM en potentiel de surface flottant. On peut alors choisir la distance pointe surface par pointe afin de passer d'un régime de contact tunnel (G << Go) à un régime de contact balistique (G>Go). Le SEM de notre LT-UHV-4 STM permet alors de mesurer très précisément la distance entre les 2 apex des deux pointes STM. La distance minimale obtenue de 50 nm avant contact direct pointe-pointe dépend de la qualité de la fabrication de nos pointes STM et en particulier du rayon de courbure à l'apex de chacune de ces pointes. La résolution atomique peut être retrouvée à tout moment en retournant en mode balayage STM à courant constant pour chaque pointe.

Pour conclure, nous présenterons les premières images à l'échelle atomique d'une surface Si(100):H pour des tensions de polarisation négatives et positives sur notre LT-UHV-4 STM (voir Figure 2). Les échantillons utilisés proviennent directement d'un wafer de 200 mm produit puis encapsulé par la technique du wafer-bonding par le CEA-LETI [7]. Nous avons retrouvé sur notre LT-UHV-4 STM le phénomène de décalage apparent d'une demi-maille observé dans les images LT-UHV-STM d'une surface Si(100):H en tension positive [8] confirmant le caractère opérationnel de notre LT-UHV-4 STM. Nous avons ainsi démontré en laboratoire la première étape d'un processus de fabrication « atome technologie » qui devrait nous conduire de la puce vierge produite en salle blanche avec une surface maitrisée à l'échelle atomique [7] jusqu'à la construction atome par atome du circuit atomique à la surface de cette puce [9] et à son encapsulation [6].

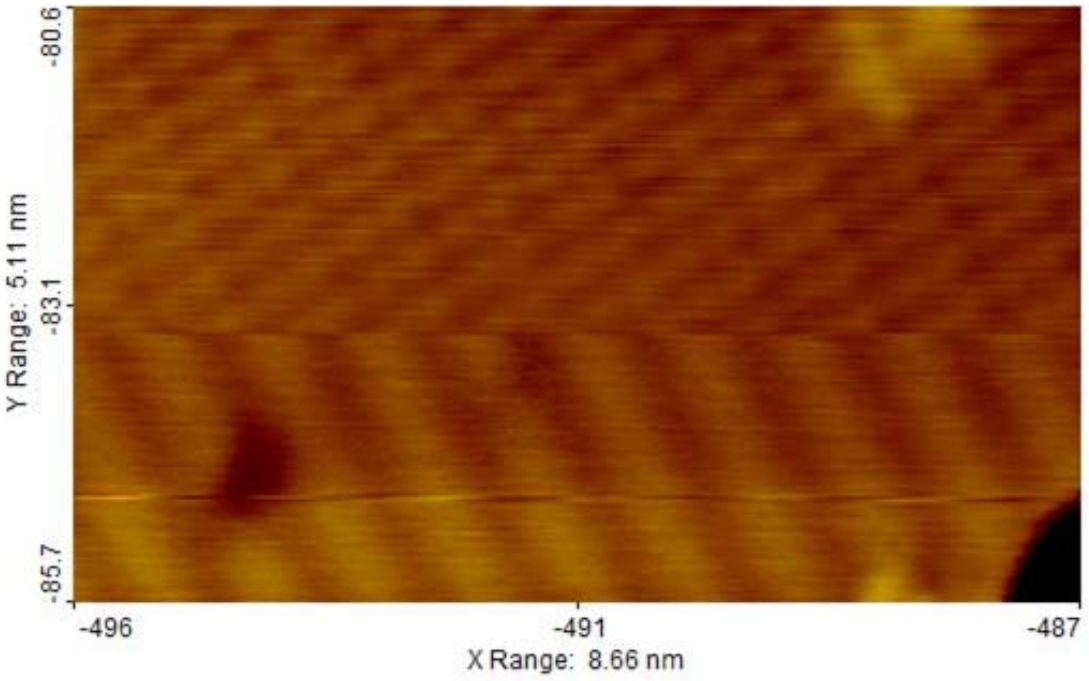


Figure 2 : Image LT-UHV-STM à courant constant, à 4.5 K et sous un vide de 2 x 10^{-11} mBar d'une surface de Si(100):H décapsulée sous UHV obtenue avec l'une des têtes (PS1) du LT-UHV-4-STM (taille de l'image 8.66 nm x 5.11 nm). Courant de consigne : 7 pA, tension de polarisation : + 1V (partie haute de l'image) et -2.5 V (partie basse de l'image). La corrugation sur l'image est de Δz = 190 pm (du noir au jaune clair). On retrouve bien sur notre LT-UHV-4-STM le décalage apparent d'une demi-maille en fonction de la tension de polarisation expliquée en [8] et obtenu alors sur un LT-UHV-STM standard à une seule tête. Sur l'image ci –dessus, le changement de tension de polarisation a été effectuée en direct à Y = -83.2 nm sans rétraction de la pointe STM ni modification du courant de consigne. La position des dimers SiH sur cette surface est donnée sur la partie de l'image enregistrée à -2.5 V et pas à + 1 V.

Références

[1] « IRTS Web-Site », *http://public.itrs.net/*, **2013**.
[2] C. Joachim, « Bonding more atoms together for a single molecule computer », *Nanotechnology*, *vol. 13*, nº 2, p. R1, **2002**.
[3] W.-H. Soe, C. Manzano, N. Renaud, P. de Mendoza, A. De Sarkar, F. Ample, M. Hliwa, A. M. Echavarren, N. Chandrasekhar, et C. Joachim, « Manipulating Molecular Quantum States with Classical Metal Atom Inputs: Demonstration of a Single Molecule NOR Logic Gate », *ACS Nano*, *vol. 5*, nº 2, p. 1436‑1440, **févr. 2011**.
[4] H. Kawai, F. Ample, Q. Wang, Y. K. Yeo, M. Saeys, et C. Joachim, « Dangling-bond logic gates on a Si(100)-(2 × 1)–H surface », *J. Phys. Condens. Matter*, *vol. 24*, nº 9, p. 095011, **mars 2012**.
[5] C. Joachim, D. Martrou, M. Rezeq, C. Troadec, D. Jie, N. Chandrasekhar, et S. Gauthier, « Multiple atomic scale solid surface interconnects for atom circuits and molecule logic gates », *J. Phys. Condens. Matter*, *vol. 22*, nº 8, p. 084025, **mars 2010**.
[6] M. H. T. Lwin, T. N. Tun, H. H. Kim, R. S. Kajen, N. Chandrasekhar, et C. Joachim, « Silicon on insulator nanoscale backside interconnects for atomic and molecular scale circuits », *J. Vac. Sci. Technol. B*, *vol. 28*, nº 5, p. 978‑984, **sept. 2010**.
[7] M. Kolmer, S. Godlewski, R. Zuzak, M. Wojtaszek, C. Rauer, A. Thuaire, J.-M. Hartmann, H. Moriceau, C. Joachim, et M. Szymonski, « Atomic scale fabrication of dangling bond structures on hydrogen passivated Si(0 0 1) wafers processed and nanopackaged in a clean room environment », *Appl. Surf. Sci.*, *vol. 288*, p. 83‑89, **janv. 2014**.
[8] J.L. Yap, H. Kawai, O.A. Neucheva, A.T.S. Wee, C. Troadec, M. Saeys and C. Joachim « Si(100) 2x1 H dimer rows contrast inversion in low temperature scanning tunneling microscope images », *Surf. Sci. Lett.*, 632, L13 (**2015**).
[9] M. Kolmer, R. Zuzak, S. Godlewski, M. Szymonski, G. Dridi, C. Joachim «Realization of a Quantum Hamiltonian Computing Boolean logic gate on the Si(001):H surface», submitted (**2015**).

Scanning tunneling microscopy of core-shell GaAs/LT-GaAs Nanowires

Adrian Diaz*[a], Tao Xu[a,b] ,M. Berthe[a], Jean-Philippe Nys[a], Gözde Tütüncuoglu[c], Federico Matteini[c], Heidi Potts[c], Anna Fontcuberta i Morral[c], Bruno Grandidier[a]

[a]*Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), CNRS, UMR 8520, Département ISEN, 41 bd Vauban, 59046 Lille Cedex, France*

[b] *Key Laboratory of Advanced Display and System Application, Shanghai University, 149 Yanchang Road, Shanghai 200072, People's Republic of China*

[c] *Laboratory of Semiconductor Materials, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland*

Molecular beam epitaxy (MBE) of GaAs at low temperature leads to a very high non-stochiometric crystallization. Excess of arsenic is incorporated trough the creation of As antisites, leading to a band of donor defects in the band gap. As a result, low temperature (LT)-GaAs presents a very fast carrier recombination time along with a high dark resistivity, making it a very suitable material for THz emitters/detectors. In addition, the geometrical and structural properties and the different growth mechanism of III-V semiconductor nanowires can lead to the appearance of novel optical/electronic properties and even stable polytypes that are not present in the planar growth. Furthermore, the surface structure and morphology, and its influence on the pinning of the Fermi level takes a major role on determining the final properties of the nanowire.

In this work, core-shell GaAs/LT-GaAs nanowires have been grown in MBE using Ga-droplet assisted self-catalysis. The structural and electronic properties of the nanowires have been studied using scanning tunneling microscopy and spectroscopy techniques, thus, giving access to the nanofaceting morphology of a single semiconductor nanowire with a detailed picture of the sidewall structural and compositional properties at the atomic scale. Our study reveals the existence of subsurface arsenic-related point defects consistent with the growth of non-stochiometric GaAs with an excess of arsenic. Based on the structural and spectral signature of the defects, they are identified as isolated arsenic antisites. In addition, the boservation of nanoscale clusters surrounded by a small space charge layer suggest the formation of As precipitates, giving to these shells the chracteristic defects found in LT-GaAs composite.

SESSION 13 – «NAPOLÉON» - JEUDI 19 MARS, 16H15 - 17H30

Napoléon Bonaparte a fait plusieurs passages à Troyes en 1805 et 1814 lors de sa campagne de France. Il connaissait bien la ville, ayant été formé à l' École militaire de Brienne le Château (1779-1784) située à 40 km de Troyes.

16h15 **Anis Amokrane**, Institut de Physique et Chime des Matériaux de Strasbourg, CNRS et Université de Strasbourg.
Apparition d'une résonance Kondo dans des double-deckers de terbium.

16h40 **Rouzhaji Tuerhong**, Institut de Physique et Chime des Matériaux de Strasbourg, CNRS et Université de Strasbourg.
Inelastic electron tunnelling spectroscopy at single atoms.

17h05 **David Peyrot**, CEA Saclay IRAMIS SPEC TITANS CNRS UMR 3680, Gif sur Yvette.
Engineering localized electronic states through molecular 2D self-assembly.

Apparition d'une résonance Kondo dans des double-deckers de terbium

Anis AMOKRANE[1], Svetlana KLYATSKAYA[2], Mario RUBEN[2], Jean-Pierre BUCHER[1]

[1]*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS, Université de Strasbourg, F-67034 Strasbourg, France*

[2] *Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

La recherche du plus petit composant capable de mémoriser une information binaire a suscité des développements importants en électronique de spin [1]. Le spin de la molécule peut être exploité dans des composants multifonctionnels de circuits électroniques, en remplacement des composants actuels consommateurs de matériaux, d'énergie et d'espace. L'interface organo-métallique permet alors une multitude de fonctionnalisations des composants, une croissance aisée et un temps de relaxation de spin long [2]. Les phthalocyanines font partie des molécules les plus étudiées dans le domaine. Leur géométrie planaire est avantageuse pour l'étude des propriétés électroniques de réseaux moléculaires [3]. L'effet de l'assemblage d'un complexe de Tb-phthalocyanine ($TbPc_2$) a été étudié ici sur différentes surfaces.

L'existence d'orbitales d et f profondes dans les lanthanides en fait des candidats intéressants pour stocker de l'information. De plus, le Tb: [Xe] $4f^9$ $6s^2$ par sa grande anisotropie (|J|=|L|+|S|=6), possède un grand gap entre les états haut spin (HS) et bas spin (LS) [4,5]. La molécule étudiée ici est constituée d'un atome de terbium pris en sandwich entre deux « deckers » de phthalocyanines. Le présent travail a été mené au moyen d'un microscope à effet tunnel à basse température (LT-STM) à T= 4,7 K et p= 10^{-11} mbar. Cet instrument permet d'obtenir des images topographiques (Figure 1-a) et d'acquérir des spectres dI/dV (Figure 1-b) sur des molécules uniques ainsi que sur des réseaux et cela, sur différents substrats métalliques, notamment Au (111), Cu (100), Cu (111) ainsi que des îlots de cobalt.

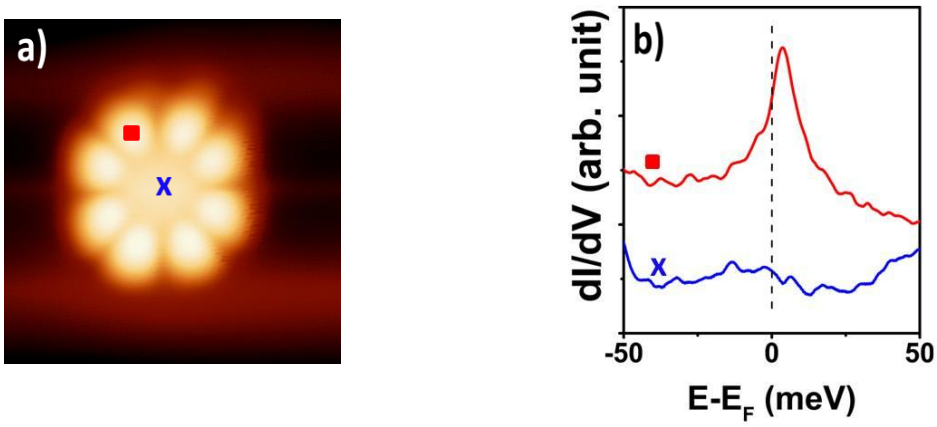


Figure 1 : ***1-a*** *Topographie d'une molécule de $TbPc_2$. Deux spectroscopies ont été mesurées aux points indiqués.*
1-b *Spectroscopies dI/dV montrant une résonnance Kondo sur le lobe signalé par un ■. Le pic disparaît quand on se positionne au-dessus du terbium* **X**.

Une résonance Kondo apparaît, au voisinage de l'énergie de Fermi, sur les huit lobes de la phthalocyanine supérieure d'une molécule isolée, déposée sur un substrat de Au (111). Ce pic donne lieu à une température Kondo $T_K \approx 40$ K (Figure 1-b) et tend à disparaître quand on s'approche du centre de la molécule, c'est à dire au-dessus de l'atome de terbium. Ce résultat montre que la résonnance Kondo ne provient pas de l'atome de terbium

Il se trouve que lorsqu'elle est déposée sur une surface métallique, la molécule de $TbPc_2$ est chargée négativement $[TbPc_2]^-$. Cet électron excédentaire est délocalisé sur l'orbitale π de la phthalocyanine supérieure [4]. Il provient d'une compensation incomplète de la valence +3 du terbium par les 4 électrons provenant des deux phthalocyanines. C'est donc la dégénérescence des états de spin (S=1/2) de cet électron et son interaction avec les électrons de conduction de la surface, qui conduisent à l'apparition de la résonance Kondo [5].

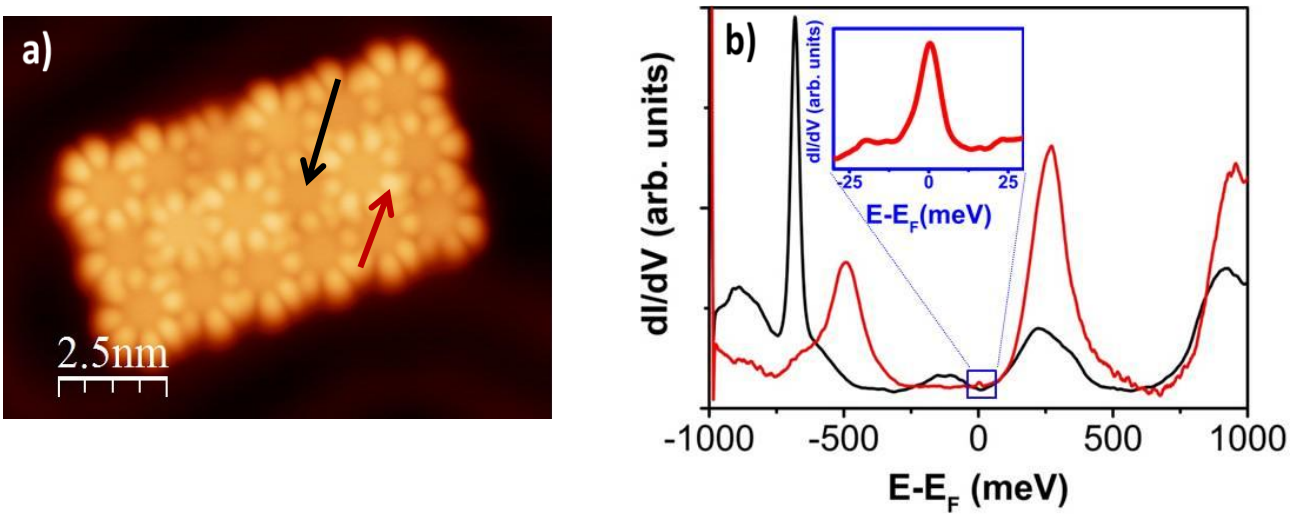


Figure 2 : 2-a : *Image STM (topographie) effectuée sur réseau de molécules $TbPc_2$ obtenue à 4,7K sur une surface de Au (111).*
2-b : *Spectroscopie dI/dV à deux endroits définis par les flèches avec un agrandissement au voisinage de l'énergie de Fermi pour le spectre rouge.*

La croissance de domaines de double-deckers (Figure 2-a) résulte d'une interaction (interpénétration) des molécules lors de la croissance sur un substrat, avec apparition de zones de « croisements ». Par manipulation atomique il a été possible de suivre l'évolution des spectres dI/dV quand une molécule est prélevée (Figure 1-a) puis insérée à nouveau dans un réseau moléculaire (Figure 2-a). Une modification de la résonnance Kondo est observée puisque celle-ci n'apparaît plus qu'à l'emplacement du croisement intermoléculaire. La valeur de la température Kondo est réduite d'un facteur 2 ($T_K \approx 22$ K) par rapport au cas de la molécule isolée. L'origine de cette différence sera discutée lors du Forum. Une cartographie de conductance, qui permet d'accéder à la distribution spatiale des densités électroniques à différentes énergies, montre que le terbium contribue de manière différente suivant la nature du substrat mais aussi suivant les interactions latérales entre molécules.

Mots clés : STM, STS, Kondo, magnétisme, lanthanide, spintronique, SMM, manipulation atomique, double-decker, phthalocyanine.

Références

[1] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben and W. Wernsdorfer, *Nat. Materials* **10**, 502–506 (2011)

[2] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase, D. E. Vogel,S. D. Theiss, *Chem. Mater*. **16**, 4413-4422 (2004);
V. Dediu, M. Murgia, F. C. Matacotta, C. Taliani, and S. Barbanera. *Solid State Commun*. **122**, 181 (2002)

[3] B.W. Heinrich, C. Iacovita, Th. Brumme, D.J. Choi, L. Limot, M.V. Rastei, J. Kortus, W.A. Hofer, and J.P. Bucher, *J. Phys. Chem. Lett* ***1***,1517 (2010)

[4] J. Schwobel, Y. Fu, J. Brede, A. Dilullo, G. Hoffmann, S. Klyatskaya, M. Ruben, R. Wiesendanger, *Nat. Commun.* **3**, 953 (2012)

[5] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. Breedlove, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2**, 217 (2011)

Inelastic electron tunneling spectroscopy at single atoms

Rouzhaji TUERHONG[1], Bernard BARBARA[2], Jean-Pierre BUCHER[1]

[1]Université de Strasbourg, Institut de Physique et Chimie des Matériaux, F-67034 Strasbourg, France

[2]Université Joseph Fourier, Institut NEEL, UPR2940 Grenoble, France

Tunneling electrons can be used to excite rotational and vibrational motions of molecules in the tunnel junction. By combining the high spatial resolution of Scanning Tunneling Microscopy (STM) with Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy (IETS) it is possible to obtain rotational and vibrational excitation spectra of a single molecule adsorbed on a surface [1]. The chemical sensitivity of rotational and vibrational IETS-STM spectrum would allow us to identify chemical species in adsorbates on a surface.

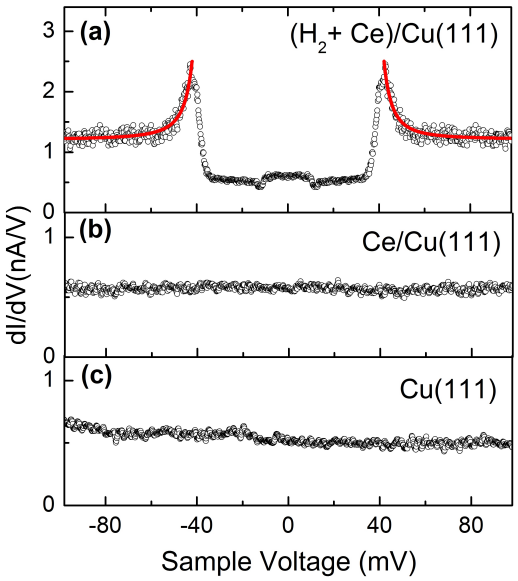


Figure 1. dI/dV spectra of Cu(111) surface, Ce atom and H_2+Ce atom at 5 K with following set points (a) 230 mV, 110 pA, (b) 260 mV, 120 pA, (c) 230 mV, 210 pA. The IETS spectrum was symmetrized for fitting purpose (red solid line) using the analysis of ref. [4].

We demonstrated the IETS spectroscopy of adsorbed molecular species at cerium (Ce) atoms deposited on a Cu(111) surface. Figure 1 shows the differential conductance (dI/dV) spectra recorded over the bare Cu(111) surface and individual Ce atoms on Cu(111). While data taken on freshly deposited Ce adatoms show a flat and featureless dI/dV over the range analyzed here (Fig.1b) the ones recorded two days later at some of Ce adatoms (10%-20%), show pronounced gap like features, i.e. peaks at $\pm$ 43 mV and steps at $\pm$ 11.5 mV (Fig. 1c). The data taken on the Cu(111) just beside these atoms show a relatively flat dI/dV, similar to a pristine surface within the voltage range of interest (Fig. 1a). The observed IETS spectral features are characteristic of rotational and vibrational excitations of molecules inside the tunnel junction [2-3]. Interestingly in this system, the IETS spectrum exhibit a gradual change of the spectral features with increasing tunneling resistance from 5 to 80 MΩ at a constant sample voltage. This is an indication of inelastic electron tunneling processes in the saturated regime, as confirmed by the calculated excited state life-time. The fit of the spectrum in Fig. 1c, provides an excited state life-time of ~500 ns which is much longer than the electron tunneling time ~1 ns.

It is tempting to analyze the observed spectrum in the light of previous IETS studies on rotational and vibrational motions of molecules adsorbed on surfaces [2-5]. Pivetta et al. observed both, stable and switchable Ce atoms on the Ag(100) surface. The stable Ce atoms shows a featureless dI/dV spectrum around the zero bias, as in our work (Fig. 1b), while the switchable ones exhibit a very low-energy (3-4 meV) vibrational feature which was attributed to a CeH molecule on the Ag(100) surface formed by the adsorption of atomic hydrogen at the Ce atom [4,5]. Their measurement with variable tunneling resistance gives essentially identical results that are characteristic of an inelastic tunneling process in the non-

saturated regime. Our results are clearly different from the low energy excitation observed in ref. [4] in terms of both, excitation threshold and inelastic tunneling character. On the other hand, Li et al. [2] performed IETS measurements for a single hydrogen molecule trapped in the tunnel junction between the tip and a Au(110) surface. They observed step-like changes in dI/dV spectrum at threshold values of $\pm$42 mV and $\pm$11.4 mV, very similar to ours. These features are assigned to the rotational and vibrational excitation of a single hydrogen molecule in the tunnel junction [2].

Hydrogen is a common contaminant in ultrahigh vacuum chambers and its presence is favored at low sample temperatures. However it is only recently that its effect on atomic scale spectroscopy was mentioned [2-5]. The diffusion of the residual hydrogen towards the object of interest, atoms or defects, is further facilitated by the electric field gradient produced by STM tip. It is therefore not surprising that hydrogen coadsorbs at the Ce atom to form a new type of tip-H_2+Ce/Cu(111) tunnel junction. Our findings however show that hydrogen can remain in its molecular form, thus leading to typical rotational and vibrational excitations of molecular hydrogen.

Reference:

[1] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, Science **280**, 1732 (1998).

[2] S. W. Li, A. Yu, F. Toledo, Z. Han, H. Wang, H. Y. He, R. Wu, and W. Ho, Phys. Rev. Lett. **111**, 146102 (2013).

[3] J. A. Gupta, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, and D. M. Eigler, Phys. Rev. B **71**, 115416 (2005).

[4] M. Pivetta, M. Ternes, F. Patthey, and W. D. Schneider, Phys. Rev. Lett. **99**, 126104 (2007).

[5] W. A. Hofer, G. Teobaldi, N. Lorente, Nanotechnology **19**, 305701 (2008).

Engineering localized electronic states through molecular 2D self-assembly

David PEYROT[a], Fabien Silly[a]

[a] *CEA Saclay / IRAMIS / SPEC/ TITANS CNRS UMR 3680*
91191 Gif sur Yvette – France
david.peyrot@cea.fr

We engineer two-dimensional nanoarchitectures of localized electronic states on Au(111) at room temperature taking advantage of PTCDI molecular self-assembly. Scanning tunneling microscopy (STM) shows that these electronic states originate from lateral intermolecular electronic coupling in molecular side-by-side arrangement [1]. They are localized in the vicinity between neighboring molecules where molecular oxygen atoms are not involved in hydrogen bonding. The STM tip can be used to manipulate these electronic states by modifying PTCDI assembly at room temperature. STM in addition reveals that molecule-surface electronic coupling is strongly reduced when molecules are electronically coupled to their neighbors, i.e. molecular LUMO is then distinctly resolved in the STM images at room temperature.

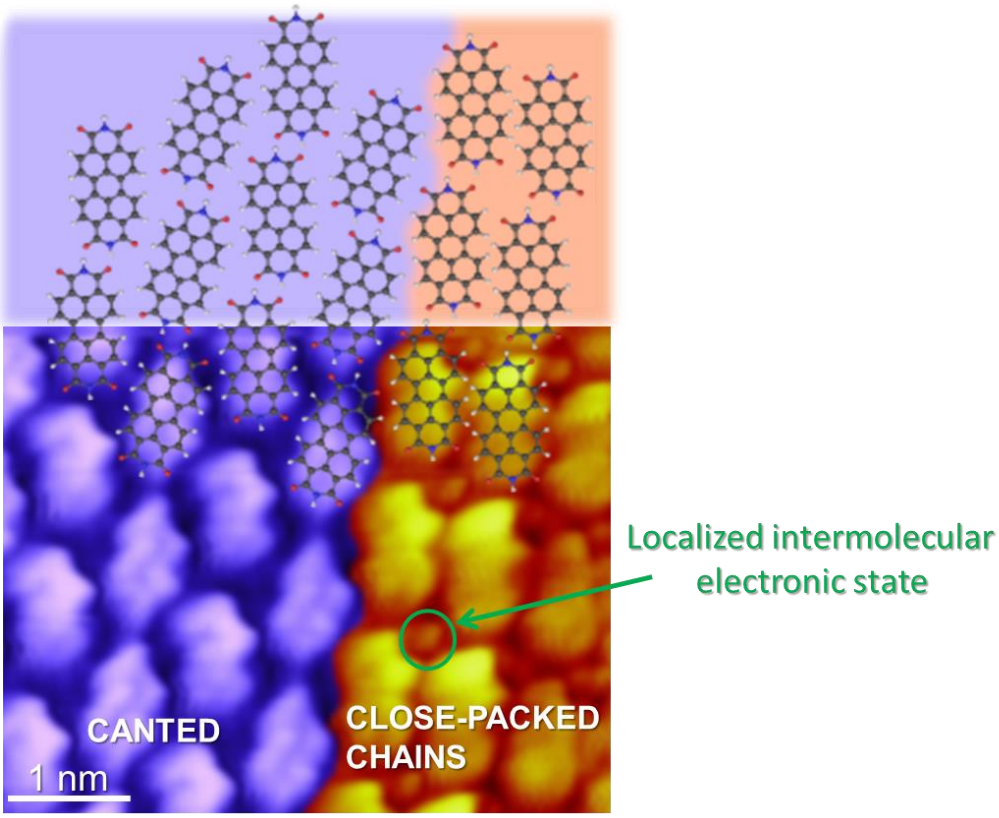


Figure 1 : STM image of two different structures of PTCDI self-assembly showing different electronic properties

Références

[1] Hieulle, J et. al *; J. Mater. Chem. C* **2013** , *1*, 4536

SESSION 14 – «PATTON» - VENDREDI 20 MARS, 8H30 - 10H10

Le 25 Aout 1944, la ville de Troyes est délivrée par les troupes du Général Patton qui donnera son nom à une place, près de la Gare.

8h30 **Ania Amrous**, IM2NP, CNRS UMR 7334, Université Aix-Marseille, Marseille.
Réseaux organiques supramoléculaires étendus sur sels ioniques : contrôle de la morphologie des films auto-assemblés.

8h55 **Marion Cranney**, Institut de Sciences des Matériaux, CNRS UMR 7361, Mulhouse.
Étude par STM de l'auto-assemblage de TTF focntionnalisées surr le graphène épitaxié sur SiC (0001).

9h20 **Matthieu Beyer**, Institut Femto-ST, CNRS, Univ. de Franche-Comté, ENSMM, Besançon.
Influence du nombre de cycles aromatiques sur la géométrie d'auto-assemblages obtenus sur Si(111)-B.

9h45 **Andrés Lombana**, ITODYS, CNRS UMR 7086, Université Paris Diderot, Paris. Auto-assemblage de réseaux moléculaires 2D photo-actifs en solution - Caractérisation STM sous irradiation lumineuse.

Réseaux organiques supramoléculaires étendus sur sels ioniques : Control de la morphologie des films auto-assemblés

A. Amrous[1], F. Bocquet[1], L. Nony[1], F. Para[1], and Ch. Loppacher[1],
S. Lamare[2], F. Palmino[2], and F. Cherioux[2],
D.Z. Gao[3], M.B. Wattkins[3], F.F Canova[3], and A.L. Shluger[3, 4].
[1]*Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR 7334, 13397 Marseille, France*
[2]*Institut FEMTO-ST, Université de Franche-Comté, CNRS, ENSMM, Besançon, France*
[3]*Department of Physics and Astronomy, University College London, United Kingdom*
[3]*WPI-AIMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan*

L'obtention de réseaux supramoléculaires hautement cristallins et étendus sur substrats isolants stables à température ambiante constituerait une percée pour la conception de nouveaux matériaux et dispositifs fonctionnels pour des applications en nanoélectronique, notamment pour la photo-conversion (cellules solaires organiques) ou le stockage de l'information (mémoires moléculaires).

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption de molécules organiques, spécialement synthétisées, sur trois différentes surfaces d'halogénures d'alcalins (NaCl, KCl et RbCl) à température ambiante sous ultra vide, en combinant la chimie supramoléculaire, la microscopie à force atomique (nc-AFM) et des calculs théoriques basés sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la dynamique moléculaire. Le but de cette étude est de caractériser structuralement les films moléculaires obtenus et de comprendre l'influence du substrat, de la dimension de la molécule et du choix des groupements fonctionnels sur le processus de croissance de ces réseaux supramoléculaires.

Les molécules étudiées sont composées d'une partie centrale aromatique et de deux chaines latérales ($O-(CH_2)_9-CH_3$). La partie centrale est constituée de trois, cinq ou sept cycles phényles terminés par des groupements polaires : Cyano ($C{\equiv}N$), vinyle ($CH{=}CH_2$) ou méthyl (CH_3) pour favoriser l'interaction électrostatique avec le substrat.

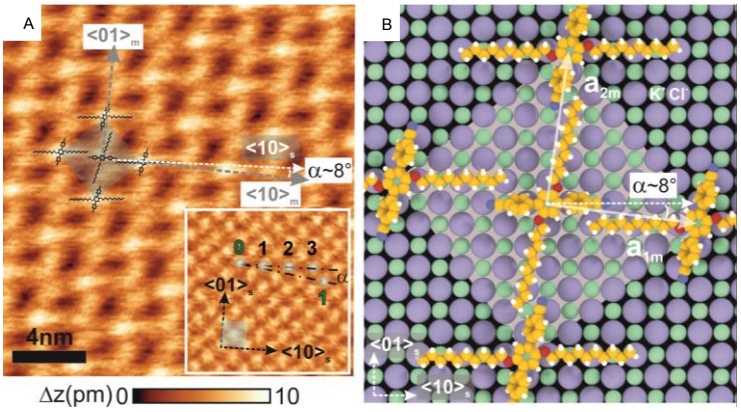


Figure 1 *: A) Image nc-AFM à température ambiante du réseau carré de CDB sur KCl. B) Calcul DFT de la structure observée.*

La figure 1 montre un réseau carré 2D hautement ordonné de CDB (*1,4-bis(4'-cyanophenyl)-2,5-bis(decyloxy)benzene*) sur une surface de KCl. L'adsorption des molécules est régie par deux composantes: l'une liée à une interaction de type van der Waals non structurée qui assure l'adsorption à plat des molécules, l'autre à une interaction électrostatique locale entre les groupements terminaux $C{\equiv}N$ et les sites cationiques des substrats. La croissance 2D du réseau moléculaire est pilotée par des interactions intermoléculaires spécifiques qui se développent entre un cyano phényle d'une molécule et un groupement méthyl d'une autre molécule. Sur les autres substrats, d'autres mécanismes d'interaction seront discutés.

Etude par STM de l'auto-assemblage de TTF fonctionnalisées sur le graphène épitaxié sur SiC(0001)

Maya N. NAIR [1], Cristina MATTIOLI [2], **Marion CRANNEY** [1], Jean-Pierre MALVAL [1], François VONAU [1], Dominique AUBEL [1], Jean-Luc BUBENDORFF [1], André GOURDON [2], Laurent SIMON [1]

[1] *Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, CNRS-UMR 7361, 3bis, rue A. Werner, 68093 Mulhouse, France.*

[2] *Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS-UPR 8011, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, France.*

Les molécules de tétrathiafulvalène (TTF) et ses dérivés ont été particulièrement étudiés depuis 40 ans car ils sont fortement donneurs d'électrons. Parmi ces dérivés, les tétrakis(alkylthio) tétrathiafulvalène (TTC_n-TTF, où n correspond au nombre de C de la chaîne alkylthio, cf. fig. 1a) pour le TTC_{12}-TTF) forment des monocristaux pouvant présenter une très forte conductivité électrique (jusqu'à 6-20 $cm^2V^{-1}s^{-1}$), cette conductivité augmentant avec n. Différentes études montrent que cette augmentation de la conductivité serait due à un effet « d'emboîtement moléculaire » des longues chaines alkylthio : lorsque n augmente, les interactions de van der Waals croissantes entre les chaines alkylthio semblent forcer les molécules à adopter une conformation et un empilement accroissant le recouvrement des orbitales π entre les TTF [1-4]. Nous avons obtenu dans cette étude STM une visualisation directe de cet effet dans un film moléculaire auto-assemblé 2D de TTC_{12}-TTF [5]. Les molécules ont été déposées sur un substrat de graphène épitaxié sur SiC(0001) (EG-SiC), celui-ci étant l'un des meilleurs substrats possibles pour étudier l'auto-organisation de molécules sur une surface. En effet, il est inerte chimiquement, ce qui permet de minimiser les interactions entre les molécules et le substrat et ainsi de favoriser leur auto-assemblage. Par ailleurs, il ne semble pas altérer les propriétés de la molécule, au contraire des substrats métalliques tels qu'Au (111) (liaisons covalentes ou de complexation, influence prépondérante sur l'organisation moléculaire, annihilation de certaines propriétés moléculaires par réduction de la durée de vie de l'état excité de la molécule, etc.) [6]. Nous privilégions l'EG-SiC par rapport au HOPG car celui-ci a moins de défauts, il est plus inerte chimiquement et est monodomaine [7, 8].

Lorsque les molécules sont évaporées sous ultra-vide sur de l'EG-SiC, elles s'auto-assemblent sous la forme de rangées 1D en conformation ″edge-on″. Lorsque la densité de molécule sur la surface augmente, l'effet d'″emboîtement moléculaire″ des chaines alkylthio se produit au sein du film moléculaire 2D avec un changement de conformation induisant un rapprochement des TTF. L'étude STM à l'interface liquide-solide de ces mêmes molécules dissoutes dans du 1-phényloctane révèle un comportement des molécules tout à fait différent : les molécules sont à plat (″face-on″) sur la surface de l'EG-SiC, probablement du fait de l'implication du solvant dans la stabilisation du film moléculaire [5]. Or, la manière dont la molécule se place par rapport à la surface de graphène a des répercussions sur l'éventuel fonctionnalisation et notamment le dopage de celui-ci : différentes modélisations [9, 10] tendent à prouver qu'un transfert de charge entre une TTF et du graphène n'a lieu que si leurs orbitales π sont alignées, c'est-à-dire uniquement si les TTF sont à plat sur le graphène. Ainsi, il semble que la méthode de dépôt d'une molécule sur une surface puisse avoir de fortes conséquences sur la fonctionnalisation de l'EG-SiC et nécessite préalablement une étude systématique sur la conformation des molécules. Cette question se pose car beaucoup d'études de physique mésoscopique (par exemple l'étude du transport de graphènes fonctionnalisés entre deux contacts) sont réalisées en fonctionnalisant le graphène par le dépôt d'une goutte de produit en solution.

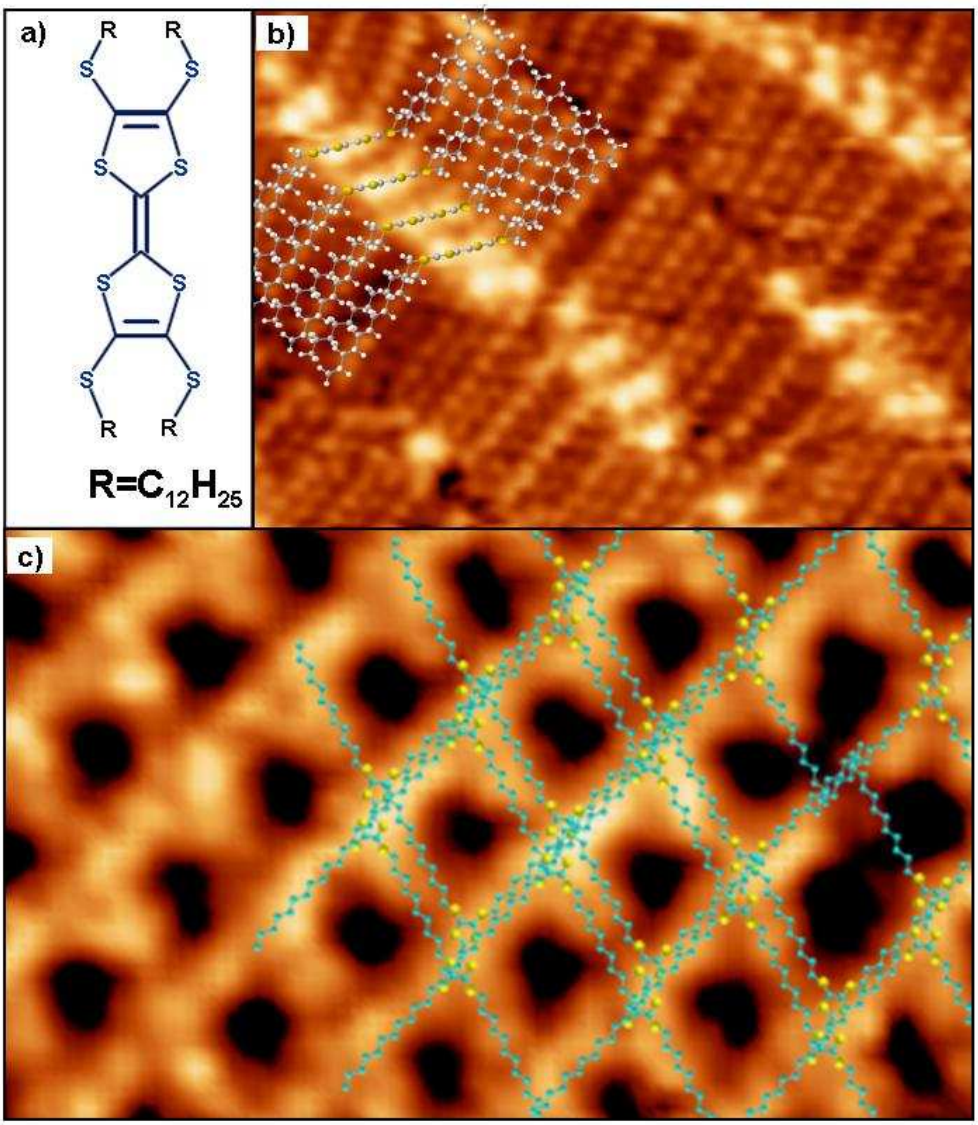


Fig. 1 : a) schéma de la structure de la molécule de TTC_{12}-TTF.
b) Image STM (7.0x5.1 nm², +1.6 V, 77K) des molécules de TTC_{12}-TTF déposées par évaporation (UHV) sur EG-SiC. Les molécules s'auto-assemblent en domaines formés de rangées 1D parallèles où les molécules sont en conformation ″edge-on″ (schémas des molécules à l'échelle, les atomes de S en jaune et celles de C en gris).
c) Image STM (10.5x6.4 nm², -1.5 V, 2 mol.L^{-1}, HOPG, RT) des molécules de TTC_{12}-TTF dissoutes dans du 1-phenyloctane à l'interface liquide-solide. Les molécules s'auto-assemblent en conformation ″face-on″ (schémas des molécules à l'échelle, les atomes de S en jaune et celles de C en bleu).

Références

1. Saito G., Yoshida Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 1.
2. Nakano C. *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *65*, 2086.
3. Imaeda K. *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, *60*, 3163.
4. Ukai S. *et al.*, *Coll. Surf. A*, **2006**, *284-285*, 589.
5. Nair M.N. *et al.*, soumis à *J. Phys. Chem. C*.
6. Morgenstern K., *Prog. Surf. Sci.* **2011**, *86*, 115.
7. Shokri R. *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21594.
8. Shokri R. *et al.*, *JACS* **2013**, *135*, 5693.
9. Zhang Y.-H. *et al.*, *Nanotech.*, **2010**, *21*, 065201.
10. Sun J.T. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2010**, *81*, 155403.

Influence du nombre de cycles aromatiques sur la géométrie d'auto-assemblages obtenus sur Si(111)-B

M. Beyer[1], F. Cherioux[1], J. Jeannoutot[1], S. Lamare[1], Y. Makoudi[1], F. Palmino[1]

[1]*Institut FEMTO-ST, Université de Franche-Comté, CNRS, ENSMM, Besançon, France*

Le développement de nouveaux dispositifs plus performants et moins énergivores est un enjeu majeur pour des secteurs tels que l'énergie, la santé, etc. L'obtention de composants dont les fonctionnalités sont issues des propriétés liées à l'échelle nanométrique est l'une des pistes privilégiées pour atteindre cet objectif. La formation de réseaux organiques auto-assemblés périodiques, sans défaut et stables à température ambiante est l'une des étapes cruciales pour ce champ de recherche. Initialement, les premiers succès ont été obtenus sur des surfaces métalliques ou carbonées [2,3]. Plus récemment, ces travaux ont été étendus sur des surfaces semi-conductrices qui présentent l'intérêt d'être compatible avec les procédés standard de la micro-nanoélectronique [4-6]. Néanmoins, de nombreux progrès restent à faire tant au niveau structurel que sur la stabilité en température. Au cours de cet exposé, nous proposons d'étudier le rôle de la longueur d'oligophénylènes sur la morphologie et la périodicité d'auto-assemblages supramoléculaires sur une surface de Si(111)-B. Pour cela, nous avons synthétisé des molécules organiques avec différents nombres de cycles benzéniques et des chaines alkyles latérales (Figures a et b).

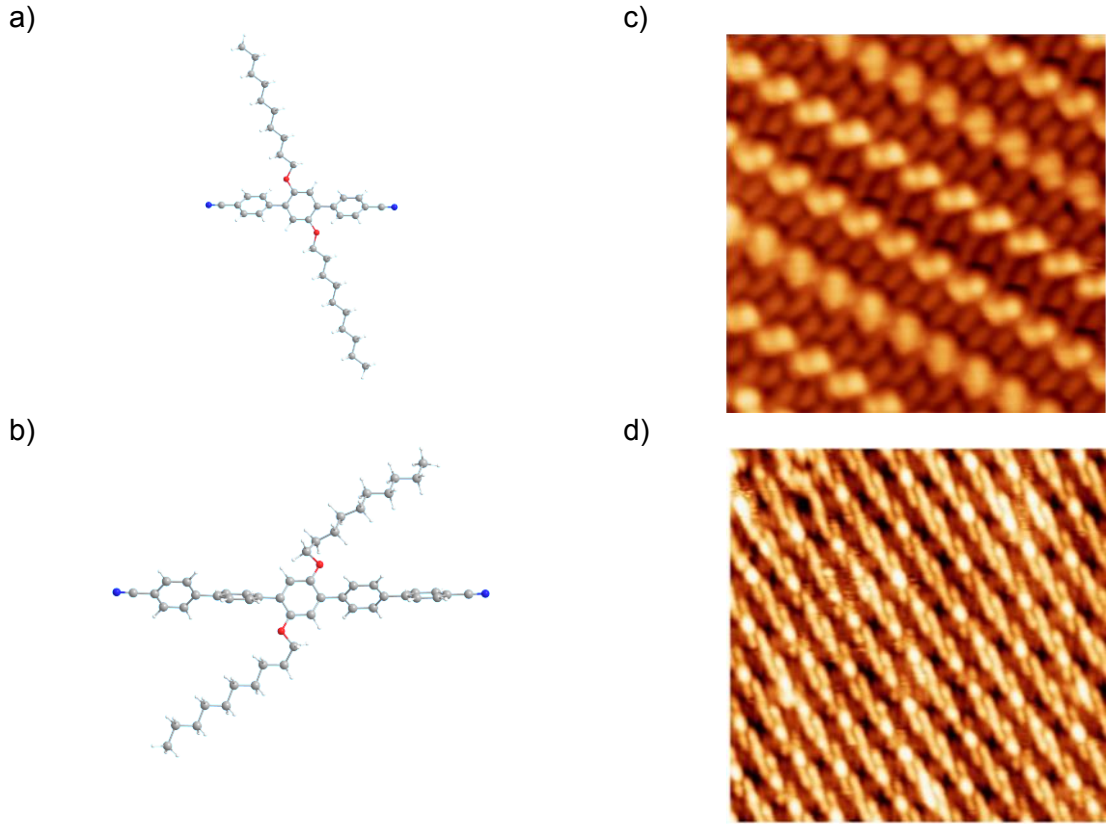


Figure : a) Modèle CPK de la molécule 1,4-bis(4'-cyanophényle)-2,5-bis(décyloxy)benzène (notée CDB) ; b) Image STM à haute résolution du réseau de CDB sur Si(111)-B (Vs= -1,7V, i= 10pA, 15x15 nm², 100 K) ; c) Modèle CPK de la molécule 1,4-bis(4''-cyanobiphényle)-2,5-bis(décyloxy)benzène (notée L-CDB) ; d) Image STM à haute résolution du réseau de L-CDB sur Si(111)-B (Vs= 3,5V, i= 10pA, 25,7x25,7 nm², 100 K)

Puis, nous avons observé, par microscopie à effet tunnel sous ultra-vide, les variations de géométrie et de périodicité des réseaux supramoléculaires obtenus. Nous avons démontré expérimentalement que les interactions $\pi-\pi$ via les cycles benzéniques étaient plus fortes que les interactions issues de l'interdigitation des chaines alkyles. Ces interaction $\pi-\pi$ permettent d'améliorer la périodicité, l'aire des surfaces couvertes (>1μm^2) et la stabilité en température ambiante des réseaux (Figures c et d). Ces résultats pourront être mis en œuvre pour développer de nouvelles molécules afin de conférer des propriétés originales à des surfaces de silicium.

Références

[1] C. Joachim, J. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541.
[2] J. V. Barth, G. Constantini, K. Kern, *Nature*, **2005**, *437*, 671.
[3] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson , M. V. Peters, S. Hecht, *Nature Nano*. **2007**, *2*, 687.
[4] B. Baris, V. Luzet, E. Duverger, P. Sonnet, F. Palmino, F. Cherioux, *Angew. Chem. Int.* Ed. **2011**, *50*, 4094.
[5] Y. Makoudi, F. Palmino, M. Arab, E. Duverger, F. Cherioux, J Am, *Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6670.
[6]. M. El Garah, Y. Makoudi, E. Duverger, F. Palmino, A. Rochefort, F. Cherioux, *ACS Nano* **2011**, *5*, 424.

Auto-assemblage de réseaux moléculaires 2D photo-actifs en solution – Caractérisation STM sous irradiation lumineuse

Andrés LOMBANA, *Nicolas BATTAGLINI, Samia ZRIG, Philippe LANG*

Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS,
15 rue J-A de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France

La fonctionnalité de systèmes organiques spécifiques repose souvent sur l'organisation spatiale des molécules qui les constituent ainsi que sur leurs interactions mutuelles. On retrouve cela dans les dispositifs de l'électronique organique tels que les cellules photovoltaïques par exemple, où deux espèces, l'une donneuse (D) et l'autre acceptrice (A) d'électrons, structurées en nano-domaines interpénétrés, sont capables de s'échanger des porteurs de charge sous excitation lumineuse. Nous nous intéressons à la création d'excitons et leur dissociation à l'interface D/A. Pour atteindre cet objectif, deux défis sont à relever. Le premier concerne la maîtrise de la répartition spatiale des molécules photo-actives ainsi que la formation d'interfaces multiples. Le second concerne la mise en évidence des transferts de charge entre espèces D et A à l'échelle nanométrique.

En ce qui concerne l'organisation moléculaire, nous suivons une approche « bottom-up » qui consiste en l'auto-assemblage en surface de briques de base au « design programmé » permettant de définir la géométrie des assemblages bidimensionnels. Cette architecture supramoléculaire peut résulter d'interactions de type van der Waals, de la chimie de coordination ou de liaisons hydrogène en tant qu'éléments de cohésion entre briques moléculaires. Dans ce travail, nous montrons l'élaboration d'assemblages moléculaires sur des surfaces d'or Au(111) par un procédé original en solution à la fois innovant et plus commode que les procédés sous ultra-vide, qui historiquement ont été les premiers à émerger [1]. Concrètement, il s'agit d'immerger un substrat d'or commercial (Au(111)/mica), préalablement décontaminé, dans une solution contenant les molécules à assembler (*"dip coating"*), ou bien de déposer sur la surface une goutte de solvant renfermant une quantité contrôlée de molécules (*"drop casting"*). L'équilibre des interactions entre solvant, molécules et substrat doivent être minutieusement étudiées pour chaque système afin d'atteindre les conditions de formation des édifices 2D. Expérimentalement, les paramètres température de la solution, concentration et nature du solvant sont à ajuster finement. Les systèmes ainsi élaborés présentent peu de polymorphisme et s'étendent sur de grands domaines (plusieurs centaines de nanomètres). La microscopie à effet tunnel (STM) sous conditions ambiantes a été l'outil de choix pour l'étude de l'organisation spatiale de ces systèmes.

Les molécules organiques étudiées sont par ailleurs choisies pour leur caractère donneur ou accepteur d'électrons et elles absorbent une partie du spectre de la lumière visible. Les molécules de type D auxquelles nous nous intéressons appartiennent principalement à la famille des porphyrines mais peuvent être également des polymères tels que le PTB7 (collaboration, Jean-Jacques Simon, IMN2P OPTO-PV). Quant aux accepteurs d'électrons on peut citer le PTCDI et les dérivés de fullerènes. La figure 1b) montre ainsi un assemblage de PTCDI réalisé par « drop casting » sur Au(111) où des îlots bicouches de quelques molécules, se sont formés spontanément au dessus d'un domaine organisé en monocouche.

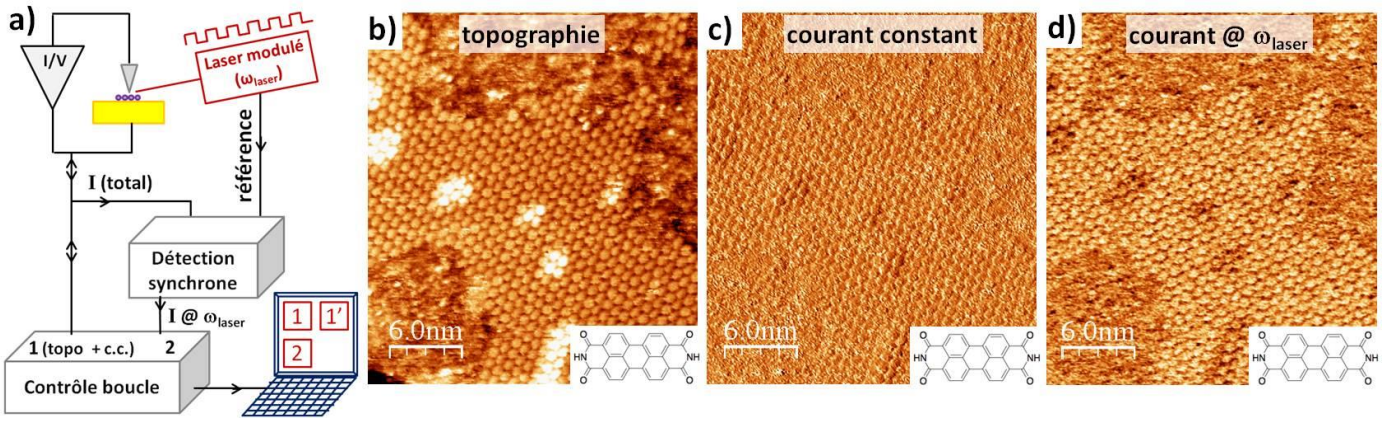


Figure 1 : **a)** Schéma du montage STM couplé au laser modulé. Couche de PTCDI déposée par « dip coating » sur Au(111), images STM de la **b)** topographie, **c)** le courant constant et **d)** le courant extrait à la fréquence du laser. I_t = 10 pA ; V_t = 0,3 V

Le deuxième challenge consiste en la détection d'un signal électronique photo-induit lorsque les assemblages moléculaires sont soumis à une excitation lumineuse. Pour ce faire, nous avons couplé un laser au microscope à effet tunnel (avec concours de F. Charra, CEA IRAMIS - figure 1a). Afin de limiter les effets thermiques liés à l'échauffement de la pointe et du substrat, nous appliquons une modulation à une fréquence de quelques dizaines de kilohertzs sur l'intensité du laser et nous extrayons le courant photo-induit à ω_{laser} via une détection synchrone. Le STM couplé au laser modulé devrait permettre d'imager les états chargés des molécules D et A générés sous

SESSION 15 – «DE GAULLE» - VENDREDI 20 MARS, 10H35 - 12H15

Le général de Gaulle a longtemps fréquenté la région comme l'atteste l'ouverture récente du Mémorial Charles de Gaulle, à Colombey les 2 églises (à une heure de Troyes) où il a acquis une résidence en 1934. Il y est inhumé depuis 1970. En visitant ce mémorial, à travers l'homme qu'était Charles de Gaulle, on revit l'histoire de France de 1890 à 1970.

10h35 **Justine Laurent**, Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), CNRS UMR 5270, INSA-Lyon, Villeurbanne.
Un pas vers un meilleur contrôle des mesures de profils de dopants obtenues par SCM.

11h00 **Paul Narchi**, Total MS New Energies, R&D Division, Paris La Défense et LPICM-CNRS Ecole Polytechnique, Palaiseau.
Étude par microscopie à sonde de Kelvin de cellules solaires silicium épitaxié en section transversale sous illumination et sous polarisation directe.

11h25 **Laurie Letertre**, Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux-CIRMAP, Université de Mons, Mons, Belgique.
Étude à la nano-échelle de mélanges hybrides pour applications photovoltaïques.

11h50 **Sylvain Pouch**, Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, MINATEC Campus, Grenoble.
Mesures de potentiel de surface sur hétérostructures d'AlGaSs/GaAs par microscopie à sonde de Kelvin.

12h15 **Clôture**

Un pas vers un meilleur contrôle des mesures de profils de dopants obtenues par SCM

Justine LAURENT, Andreï SABAC, Georges BREMOND et Brice GAUTIER

Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) – UMR 5270 - CNRS, INSA-Lyon, 7 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne, France

Dans les années 90, le développement de la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxyde-semiconductor) a atteint des échelles submicroniques pour répondre au défi de la loi de Moore d'intégrer toujours plus de dispositifs dans un minimum d'espace. Parallèlement, les outils de caractérisation se sont déployés pour fournir des informations à ces échelles, notamment, les mesures de profils de dopage à deux dimensions qui permettent de contrôler les paramètres de fabrication et d'analyser les défauts.

Depuis son avènement, la microscopie à force atomique (AFM) est devenue un outil majeur de ces nanotechnologies en plein essor. Les modes électriques par AFM ont naturellement suivi et en particulier, la SCM (Scanning Capacitance Microscopy, étudiée depuis 1985 [1] apparaît comme une des meilleures techniques pour la cartographie locale de dopants. Dans ce mode, la pointe sert de nanoélectrode de grille d'une structure MOS, dont on peut extraire le dopage à partir de la capacité différentielle mesurée [2].

Néanmoins, les mesures quantitatives à l'échelle nanométrique restent encore limitées à des cas d'école. L'un des points essentiels pour une bonne modélisation de la structure MOS, et par conséquent pour une analyse correcte des données repose sur l'oxyde : non seulement sa qualité mais aussi la maîtrise de son épaisseur [3]. Réaliser un oxyde de bonne qualité est en effet une gageure car il est impossible de porter l'échantillon à haute température pour l'analyse des dopants.

La figure 1(a) montre l'exemple d'une mesure SCM d'une jonction p-n réalisée dans le silicium. La qualité médiocre de la couche native d'oxyde ne permet pas de distinguer la jonction p-n. De plus, beaucoup de semi-conducteurs n'ont pas de couche native d'oxyde ou sont eux-mêmes des oxydes (l'oxyde de zinc ZnO par exemple). Cette configuration demande alors une modélisation délicate de la barrière Schottky locale et non plus d'une structure MOS.

Dans ce contexte, nous proposons une nouvelle approche : utiliser des pointes AFM recouvertes d'un dépôt conforme obtenu par ALD (Atomic Layer Deposition) d'un oxyde parfait d'alumine (Al_2O_3) d'épaisseur maîtrisée. La figure 1(b) montre la cartographie par SCM de la même jonction p-n avec l'usage de pointes comportant un oxyde mince d'alumine. Nous montrerons les premières expériences avec de telles pointes qui promettent une solution efficace pour améliorer les mesures SCM quantitatives sur tout échantillon semi-conducteur.

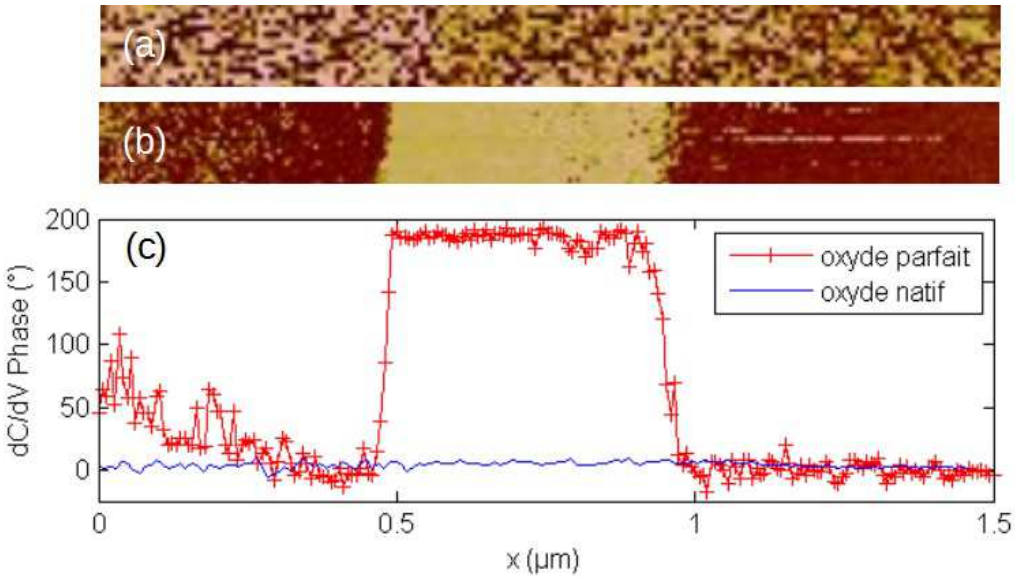


Figure 1 : Images de la phase de la capacité différentielle dC/dV obtenues en SCM sur une jonction p-n (a) avec une pointe métallique et la couche native d'oxyde du silicium ; (b) avec nos nouvelles pointes (où un oxyde parfait d'Al_2O_3 a été déposé) et sans la couche native (enlevée au HF). (c) Section des deux images (a) et (b). Pour ces jonctions, le modèle MOS prévoit un déphasage de 180° entre la jonction P et N que l'on obtient qu'avec l'oxyde parfait (croix rouge). La qualité de l'oxyde est donc primordiale pour la quantification des analyses SCM

Références

[1] Matey J. R. and Blanc J. *J. Appl. Phys*. **1985**, *57*, 1437.
[2] Les capacités attendues sont de l'ordre de l'attofarad noyées dans un bruit 10^5 fois supérieur. On utilise alors un circuit résonant associé à une détection synchrone qui mesure par conséquent une capacité différentielle et non absolue.
[3] Murray H. ; Germanicus R. ; Doukkali A. ; Martin P. ; Domenges B. ; and Descamps P. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2007**, *25(4)*, 1340.

Etude par microscopie à sonde de Kelvin de cellules solaires silicium épitaxié en section transversale sous illumination et sous polarisation directe.

Paul Narchi[(1)(2)], Gennaro Picardi[(2)], Patricia Prod'homme[(1)], Romain Cariou[(2)],Martin Foldyna[(2)], Pere Roca i Cabarrocas[(2)]

(1) TOTAL MS - New Energies, R&D Division, 24 cours Michelet, 92069 Paris La Défense Cedex, France
(2) LPICM-CNRS, Ecole Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex, France

Récemment, la microscopie à sonde de Kelvin a gagné de l'intérêt dans la communauté photovoltaïque car elle permet, entre autres, un diagnostic de la jonction PN via une analyse du potentiel de surface de la tranche des cellules solaires. En particulier, l'influence de l'illumination et/ou de la tension appliquée à la cellule lors de la mesure a été étudiée sur différentes filières de cellules solaires : multi-jonctions III-V [1], CIGS [2], silicium amorphe [3] et silicium polycristallin [4]. Nous nous intéressons ici à des cellules en silicium épitaxié. Dans notre laboratoire, nous avons développé une expertise sur la fabrication de ce type cellules [5] qui ont l'avantage, d'une part, d'avoir un absorbeur silicium un ordre de grandeur plus mince que celui des cellules solaires silicium cristallin classiques et, d'autre part, d'atteindre des rendements proche des rendements record sur le marché [6].

Dans cette étude, nous présentons les premières mesures, à notre connaissance, de microscopie à sonde de Kelvin sur la tranche de cellules silicium épitaxié. En particulier, nous nous intéressons à l'influence sur les mesures de l'illumination et de la polarisation directe positive appliquée à la cellule.

Dans un premier temps, nous expliquons l'effet parasitique du laser AFM sur la tension de circuit ouvert lors des mesures dans le noir. La figure 1 montre la tension de circuit ouvert induite uniquement par le laser et enregistrée par un oscilloscope durant des scans de 50 microns, transversaux à la jonction PIN. Trois positions du laser sur le cantilever sont étudiées. Tout d'abord, on constate que le laser induit une tension de circuit ouvert pour les trois positions de laser. De plus, on constate que pour les positions 1 et 2, la tension de circuit ouvert varie durant le scan, en atteignant un maximum sur le bord de la cellule. Pour la position 2, elle atteint jusque 85mV, soit plus de 15% de la tension de circuit ouvert mesurée sous un soleil (537mV). Ceci peut entraîner des interprétations erronées sur les mesures effectuées sur les tranches des cellules.

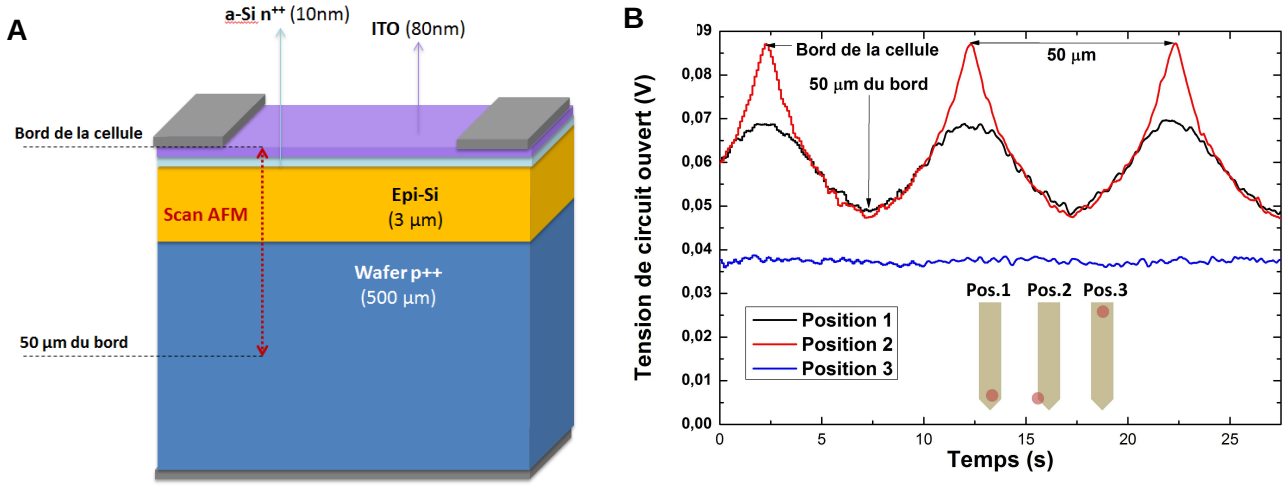


Figure 1 : Schéma de la cellule epi-Si (a) Evolution de la tension de circuit ouvert de la cellule, uniquement éclairée par le laser AFM, durant des scans de 50 microns. (b) Le signal est périodique car chaque ligne est scannée deux fois (aller/retour) Trois positions du laser sur le levier sont présentées.

Dans un deuxième temps, nous nous intéressons aux mesures sur la tranche de la cellule soumise à différents polarisations directes entre 0V et 0,25V. La position du laser est intermédiaire entre la position 1 et 3 (Fig.1) On observe que les mesures relatives entre les courbes de potentiel de surface suivent la même évolution que les polarisations appliquées. On constate une incertitude d'environ 15% entre les écarts des potentiels de surface et les écarts des polarisations appliquées.

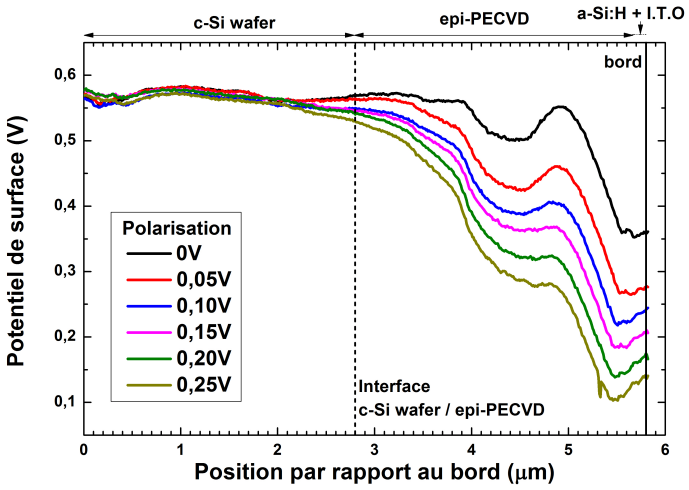


Figure 2 : Profils de potentiel de surface de la tranche de la cellule soumise à différentes polarisations directes.

Dans un troisième temps, nous étudions les mesures sur la tranche de la cellule soumise à différentes intensités d'illumination, en condition de circuit ouvert. La source halogène utilisée émet une lumière blanche qui éclaire la surface avant (a-Si:H/ITO) de la cellule via une fibre optique. L'illumination induit une tension de circuit ouvert qui croît de manière logarithmique avec l'intensité lumineuse, ce qui a été vérifié expérimentalement au microscope à sonde de Kelvin. Dans le noir, le laser induit une tension de circuit ouvert constante de 105mV. La figure 3 présente quatre courbes correspondant à des tensions de circuit ouvert croissantes induites par l'illumination. En relatif, les mesures de potentiel de surface et de tension de circuit ouvert sont cohérentes entre elles. On observe une incertitude d'environ 25% entre les mesures de potentiel de surface et les mesures de circuit ouvert.

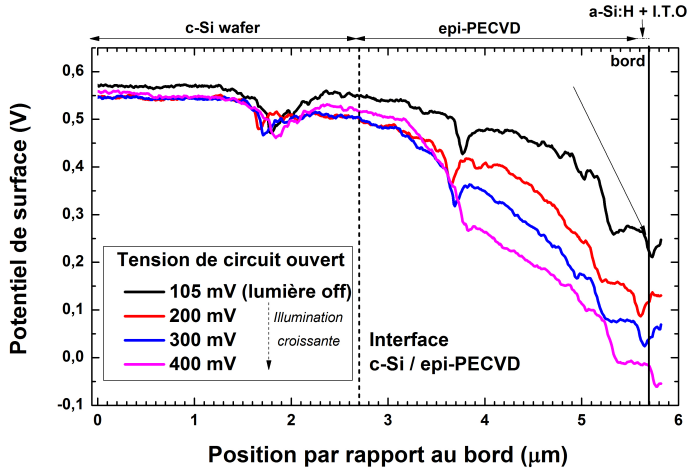


Figure 3 : Profils de potentiel de surface de la tranche de la cellule soumise à différentes illuminations. Les courbes sont présentées en fonctions des tensions de circuit ouvert globales induites par les illuminations.

Enfin, nous nous intéressons à la différence entre les incertitudes sur les mesures sous polarisation (15%) et sur les mesures sous illumination (25%). Nous discuterons du rôle du laser dans cette différence. Nous donnerons également des explications sur la divergence en absolu des mesures macroscopiques (tension de circuit ouvert et polarisation appliquée) et des mesures nanométriques (potentiel de surface). Nous expliquerons le rôle de la diaphonie topographique et du blocage des niveaux de Fermi dans cette divergence, et nous proposerons des solutions de mesure et de traitement de donnés pour les minimiser.

Références

[1] Moczala, M.; Sosa, N.; Topol, A. ; Gotszalk T. *Ultramicroscopy* **2014**, *141*, 1
[2] Zhang, Z.; Hetterich, M.; Lemmer, U. ; Powalla, M. ; Hölscher, H. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102,* 023903
[3] Jiang, C.-S; Moutinho, H.R.; Romero, M.J. ; Al-Jassim, M.M. ; Xu, Y.Q. ; Wang, Q., *Thin Solid Films* **2005,** *472*, 203
[4] Jiang, C.-S; Moutinho, H.R.; Reedy, R. ; Al-Jassim, M.M. ; Blosse, A. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104,* 104501
[5] Cariou, R.; Labrune, M.; Roca i Cabarrocas, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011,** *95,* 2260
[6] Kapur, P.; Moslehi, M.; Deshpande, A.; Rana, V.; Kramer,J.; Seutter,S.; Deshazer, H.; Coutant, S. ; Calcaterra, A. ; Komeera, Y. ;Su, Y. ; Grupp, D. ; Tamilmani, S. ; Dutton, D. ; Stalcup, T. ; Du, T. ; Wingert, M. ; 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Proceedings **2013,** p.2228

Étude à la nano-échelle de mélanges hybrides pour applications photovoltaïques

Laurie Letertre[1], Roland Roche[3], Hailu G. Kassa[1], Olivier Douhéret[2], Roberto Lazzaroni[1,2], Philippe Dumas[3] et Philippe Leclère[1]

[1] *Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux – Centre pour l'Innovation et la Recherche en Matériaux et Polymères - CIRMAP, Université de Mons, Mons, Belgique.*
[2] *Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux – Materia-Nova R&D Center, Mons, Belgique.*
[3] *Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CiNaM), Marseille, France.*

Le développement des dispositifs photovoltaïques hybrides, qui combinent au sein de leur couche photo-active des matériaux organiques et inorganiques, reste tributaire d'une compréhension fondamentale des processus physiques à la nano-échelle. La microscopie à force atomique (AFM) et ses techniques associées sont particulièrement appropriées pour répondre à ces défis. Deux matériaux inorganiques accepteurs ont été mélangés avec le matériau donneur poly(3-hexylthiophène) P3HT (fonctionnalisé par des groupes -COOH). Le premier semiconducteur inorganique étudié est le TiO_2 sous forme de couches poreuses formées de colonnes nanométriques, déposées par pulvérisation cathodique réactive. Le TiO_2 a l'avantage de pouvoir former aisément diverses nanostructures, augmentant ainsi la densité d'interfaces donneur/accepteur ainsi que celles des chemins de percolation des charges vers les électrodes. Toutefois, il ne participe pas à l'absorption des photons dans la partie visible du spectre solaire[1]. Un second matériau étudié est le diséléniure de molybdène ($MoSe_2$), oxyde métallique et semiconducteur II-VI, qui a récemment émergé comme matériau accepteur 2D prometteur pour dispositifs photovoltaïques[2]. Il présente des propriétés opto-électroniques comparables à celles des semiconducteurs inorganiques standards, notamment une faible bande interdite (1.42 eV) lui permettant de contribuer à l'absorption du rayonnement solaire dans l'infrarouge[2].

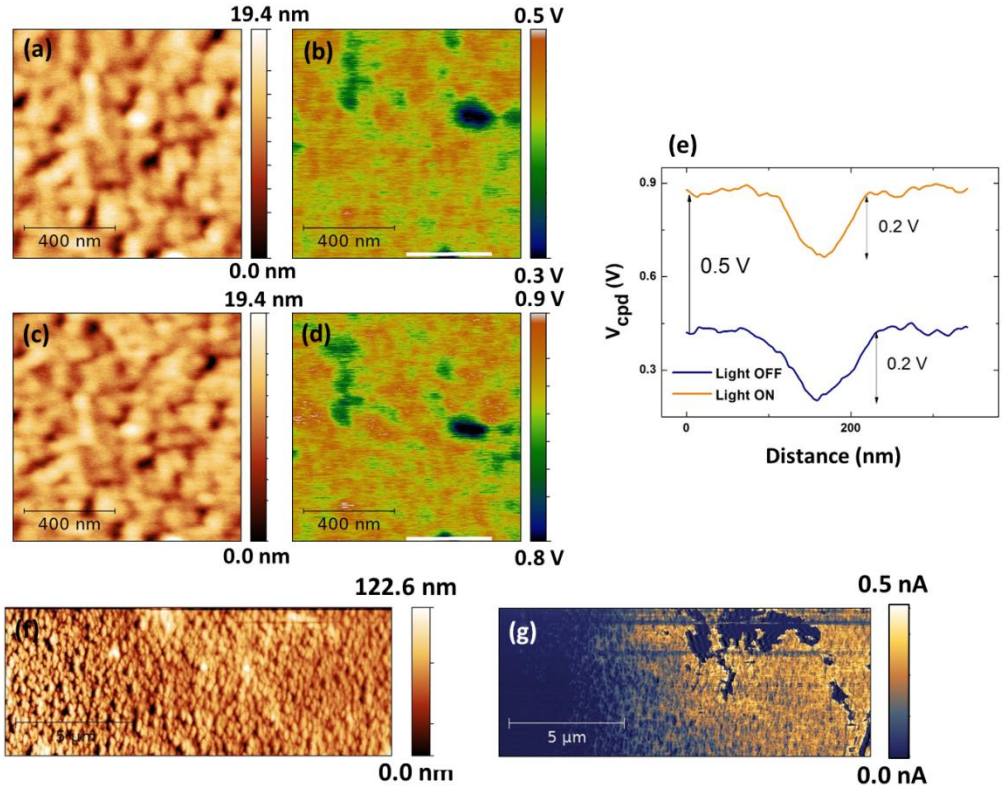


Figure 1 : Images FM-KPFM de la topographie (a,c) et de la différence de potentiel de contact (V_{CPD}) (b,d) d'un film de TiO_2 nano-colonnaire imprégné de P3HT fonctionnalisé –COOH, lorsque l'échantillon est dans l'obscurité (a,b) et sous illumination (c,d). Les coupes réalisées selon les segments blancs sur les images (b) et (d) sont présentées en (e). (f) Image PC-AFM de la topographie d'un film de TiO_2 poreux imprégné de P3HT fonctionnalisé –COOH. (g) Image PC-AFM correspondante du photo-courant mesuré sous illumination, en absence de tension extérieure entre la pointe et l'échantillon.

Des mesures de Photoconductive-AFM (PC-AFM) et de Photo-Frequency Modulation (FM)-KPFM ont été réalisées sur les couches poreuses de TiO_2 imprégnées d'une solution de P3HT fonctionnalisé (figure 1). La différence de potentiel de surface (V_{cpd}) correspondant à $\frac{\text{surface}-\phi_{\text{pointe}}}{e}$, un V_{cpd} plus faible indique un travail d'extraction également

plus faible et correspondrait, dans la figure 1, au TiO_2 non recouvert de P3HT. L'illumination de l'échantillon induit une augmentation globale du V_{cpd}, reflet d'une accumulation de trous dans le P3HT. Ce résultat est confirmé par PC-AFM, avec un photocourant mesuré positif, indiquant une collecte de trous à la pointe. Les propriétés photo-électriques (PC-AFM) et photovoltaïques (photo-FM-KPFM) locales du mélange confirment les performances macroscopiques mesurées pour une cellule solaire complète.

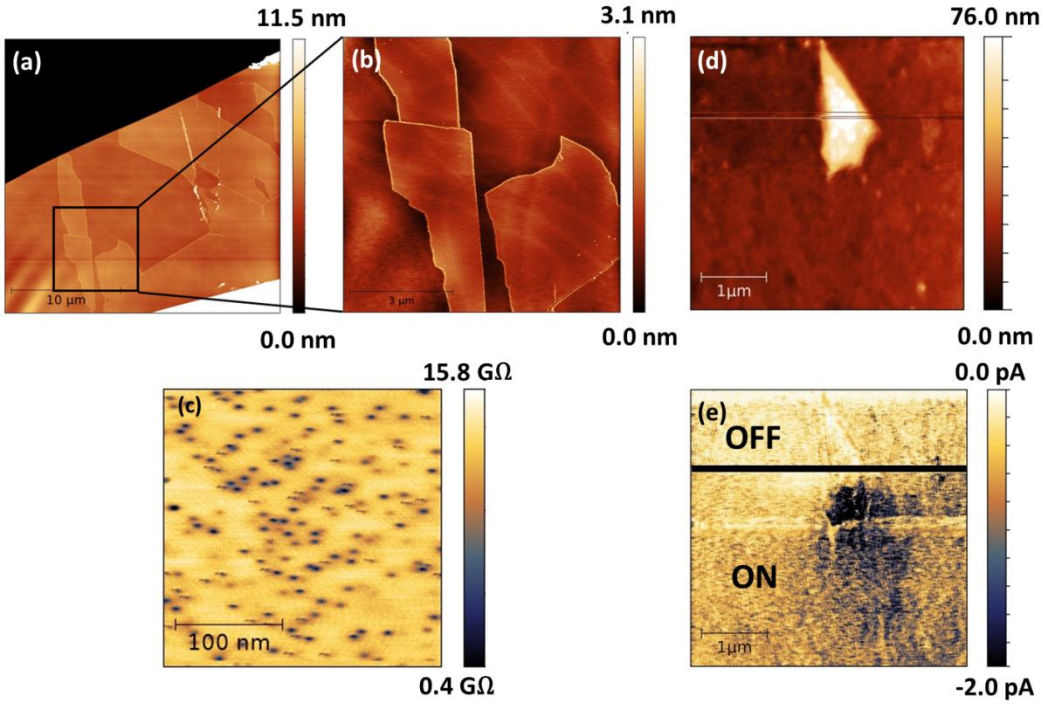


Figure 2 : (a) Image TM-AFM 25x25 µm² d'une surface de $MoSe_2$ monocristallin intrinsèque. Le carré noir délimite la zone représentée en (b). (c) Image SSRM des résistances électriques d'une surface de $MoSe_2$ dopé au Nb. Les spots localement plus conducteurs sont à relier à une densité plus importante de niobium. (d) Image C-AFM 5x5 µm² de la topographie d'un film de $MoSe_2$: P3HT. (e) Image C-AFM 5x5 µm² du photocourant correspondant. La mesure a été réalisée sous illumination (sur la portion indiquée de l'image), en absence de tension extérieure entre la pointe et l'échantillon.

Des monocristaux de $MoSe_2$ (intrinsèques ou dopés au Nb (n type)) ont été exfoliés sous forme de nanocristaux bidimensionnels constitués de quelques monocouches. La morphologie lamellaire des cristaux est mise en évidence par AFM (figure 2 (a),(b)). Le C-AFM a ensuite été appliqué sur les monocristaux non-exfoliés de $MoSe_2$ pour étudier localement les mécanismes d'injection de charges et ses propriétés de transport, notamment une mise en évidence de la contribution du dopant à la conductivité du matériau (figure 2 (c)). Une fois les nanocristaux mélangés au P3HT pour générer une couche photo-active, ce mélange présente localement un photo-courant (mesuré par PC-AFM) sous illumination (figure 2 (d),(e)). Le signe du photocourant indique une collection d'électrons à la pointe, probablement via le $MoSe_2$ via un drift ou par diffusion, selon la position relative des fonctions de travail de la pointe et de la contre-électrode. Les faibles courants mesurés sont aussi à corréler avec les positions relatives de la bande de valence du $MoSe_2$ et de la *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) du P3HT.

Remerciements

Ce travail a bénéficié de l'aide précieuse de Riccardo Di Ciuccio (Service des Matériaux Polymères et Composites, Université de Mons, Belgique) pour la synthèse du P3HT fonctionnalisé par des groupes –COOH. Les couches poreuses de TiO_2 ont été déposées par Jonathan Delvaux (Service de Chimie des Interactions Plasma-Surface, Université de Mons, Belgique). Les nanocristaux de $MoSe_2$ ont été synthétisés par transport chimique en phase vapeur par Moussa Bougouma du laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie, de l'Université de Ouagadougou, Burkina Faso, en collaboration avec le service de Chimie Analytique et Chimie des Interfaces, de l'Université Libre de Bruxelles, Belgique. Ce travail a été financé par le F.R.I.A (Laurie Letertre) et le F.N.R.S (Hailu G. Kassa) (Projet PDR – ECOSTOFLEX). Philippe Leclère est maître de recherches du F.R.S.-F.N.R.S.

Références

[1] Wright M. ; Uddin A., *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2012**, *107*, 87.
[2] Tongay S. and al., *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5576.

Mesures de potentiel de surface sur hétérostructures d'AlGaAs/GaAs par microscopie à sonde de Kelvin

Sylvain Pouch[a]; Nicolas Chevalier[a]; Denis Mariolle[a]; François Triozon[a]; Yann-Michel Niquet[a]; Thierry Melin[b]; Łukasz Borowik[a]

[a]*Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France.*
CEA, LETI, MINATEC Campus, F-38054 GRENOBLE, France.
[b]*Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, CNRS-UMR 8520, Avenue Poincaré, BP 60069,59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.*

La microscopie à sonde de Kelvin (KFM) est capable de fournir une mesure résolue spatialement et en énergie de la structure de bande en surface d'un matériau. Elle dépend néanmoins fortement des propriétés physiques de la pointe utilisée, propriétés pouvant être la largeur de l'apex, la forme géométrique de la surpointe (nanocristal, nanofil) ou encore la raideur du levier. L'objectif de ce travail est d'étudier le potentiel de surface mesuré par KFM sur des hétérostructures d'AlGaAs/GaAs. Pour cette étude, nous avons utilisé un échantillon de calibration BAM-L200, [1] composé de couches d' $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$ et de GaAs de largeur décroissante (de 600 à 2 nm), et uniformément dopées (Dopage n silicium de 5x1017 cm-3). Il est couramment utilisé pour mesurer la résolution spatiale d'instruments de microscopie comme le ToF-SIMS ou le XPEEM [2]. La mesure Kelvin est réalisée avec un Omicron XA VT AFM, sous une pression de l'ordre de 10-11 mbar. Les pointes employées sont des BudgetSensors ElectriMulti75-G (Cr/Pt), des NT KP (Si avec nanoparticules d'Au) [3] et des Nanosensors SuperSharpSilicon. Deux modes de scan sont utilisés : le mode AM sensible à la force électrostatique, et le mode FM sensible à son gradient. [4]

Nous comparons les résultats obtenus avec ces différentes pointes sur les régions les plus étroites de l'échantillon (Typiquement <40 nm). La cartographie de potentiel montre un contraste entre GaAs et $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$ de l'ordre de 300 mV [Fig. 1]. Nous observons que ce contraste disparait lorsque l'épaisseur des couches devient trop faible (<5 nm). Cette perte de contraste peut s'expliquer d'abord par la limite de résolution de notre instrument, mais également par un effet de courbure de bandes en surface. Une simulation auto cohérente du potentiel de surface est réalisée, prenant en compte la distribution des charges dans le matériau et les dipôles d'interface. Nous montrons que les champs électriques des couches les plus étroites se recouvrent mutuellement, ce qui provoque une perte partielle ou totale du contraste électrique entre GaAs et $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$. La simulation est directement comparée aux résultats expérimentaux pour démontrer que la mesure du potentiel de surface n'est pas influencée que par la résolution maximale de l'instrument. [Fig. 2]

Toutes les mesures ont été faites sur la plate-forme de nano caractérisation (PFNC) du site Minatec du CEA LETI.

Références

[1] M. Senoner, T. Wirth, W. Unger, W. Österle, I. Kaiander, R. L. Sellin and D. Bimberg, *Surface and Interface Analysis* **2004**, *36*, 1423-1426 .
[2] M. Senoner, T. Wirth, W. E. S. Unger, M. Escher, N. Weber, D. Funnemann and B. Krömker, , *Journal of Surface Analysis* **2005**, *12*, 78-82 .
[3] H. Silvia, P. Marcos, V. M. Cristina and L. Mónica, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 395701.
[4] S. Sadewasser and T. Glatzel, *Kelvin Probe Force Microscopy* **2012**.

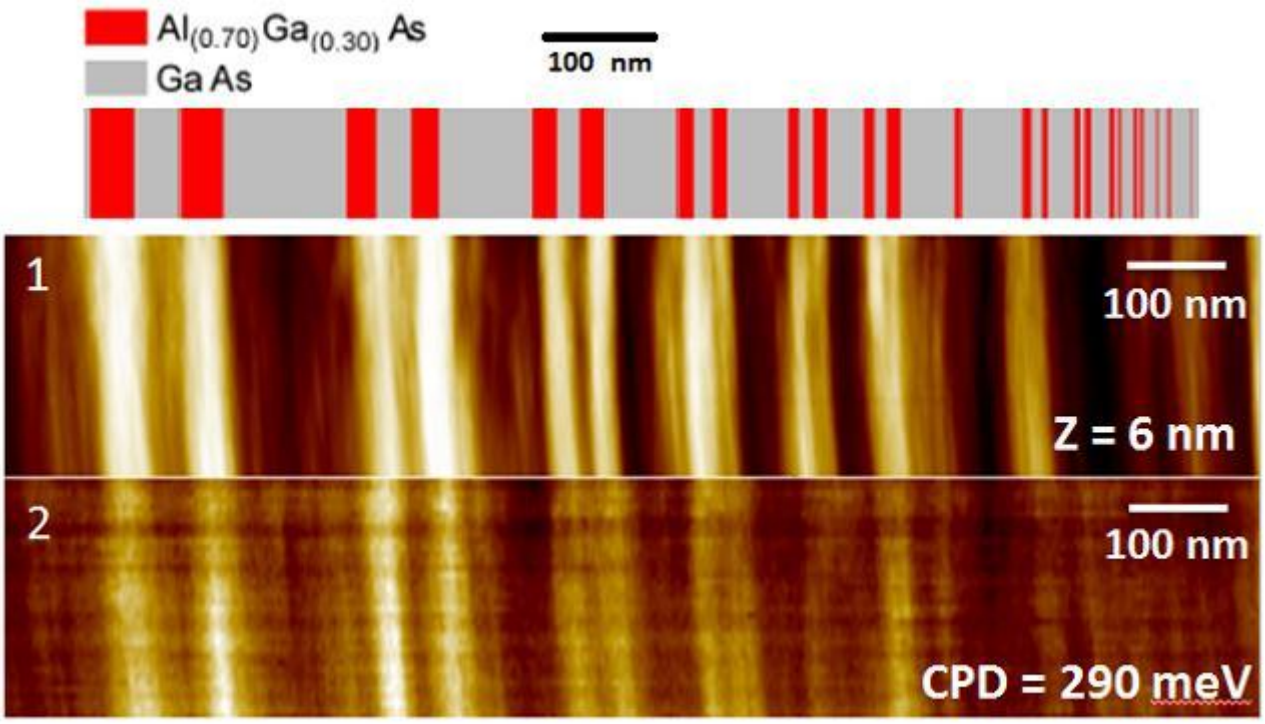


Figure 1 : Images KFM obtenues sur le BAM-L200 avec la pointe SuperSharp Silicon, respectivement au schéma de l'échantillon : (1) Topographie ; (2) Potentiel de surface.

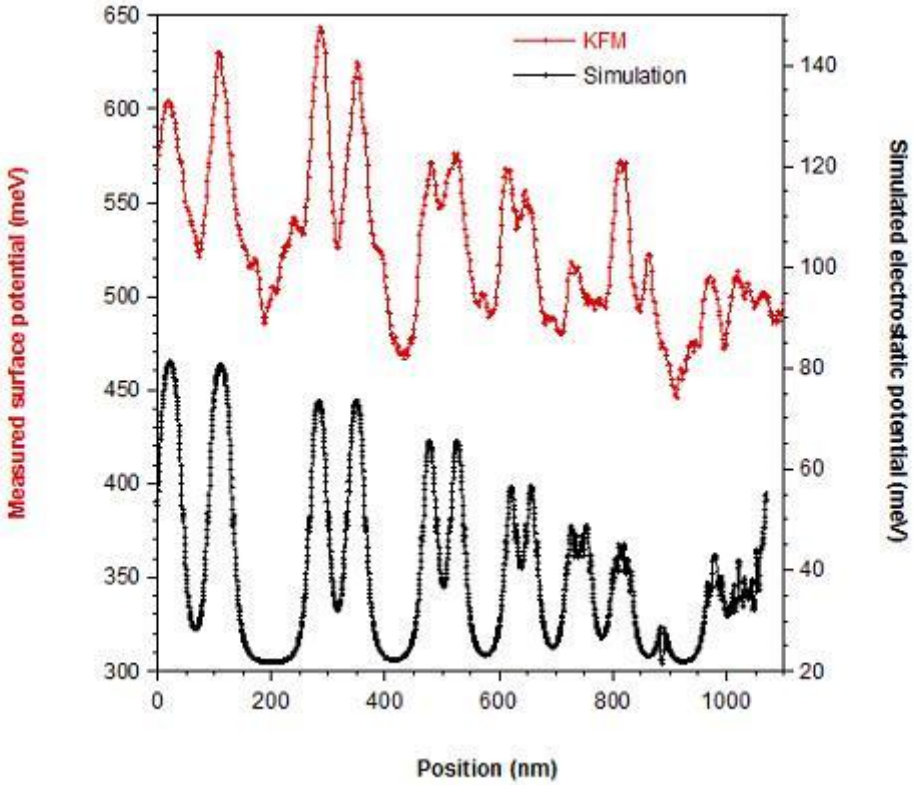


Figure 2 : Simulation théorique du potentiel électrique à 5 nm au-dessus de la surface de l'échantillon, et section moyennée de l'image KFM précédente.

SESSION A – « LA GUERRE DE CENT ANS » - MARDI 17 MARS, 17H05 - 19H30

La guerre de Cent Ans est un conflit qui opposa le royaume de France au royaume d'Angleterre à la fin du Moyen Âge. Elle commença en 1337 lorsque le roi d'Angleterre réclama la couronne de France et se termina en 1453 par la victoire française. Elle s'étala donc sur plus d'un siècle mais fut entrecoupée de périodes de paix. Après le désastre pour la chevalerie française de la bataille d'Azincourt en 1415, le roi d'Angleterre Henri V conquiert tout le nord de la France et prend Paris. **Le traité de Troyes,** signé en 1420, déshérite le dauphin Charles. Le roi de France marie sa fille à Henri V qui est désormais reconnu comme régent de France et héritier du trône. Le nord-est du pays est sous domination bourguignonne et seules les régions du sud obéissent au dauphin Charles qui à la mort de son père, en 1422, prend le titre de roi de France (Charles VII).

SESSION B – « REVOLTE DES VIGNERONS DE LA CHAMPAGNE » - JEUDI 19 MARS, 17H30 - 19H30

En 1911 La tension entre les producteurs de la Marne et ceux de l'Aube a été la source de la révolte qui a suivi et causée par les débats sur les limites géographiques de la région Champagne. En 1927, après sept années de batailles judiciaires, la majorité du vignoble aubois, dont la côte des Bars, revient dans la délimitation de la Champagne viticole

P01 **Michel Drouet**, Institut Pprime, Poitiers.
Reconstruction atomique de la surface (111) du niobium

P02 **Caroline Mortagne**, CEMES, Toulouse.
Etude par FM-AFM de nanoménisques : nanohydrodynamique et élasticité de l'interface.

P03 **Bernard Nysten**, Département de Physique, Université de Namur, Belgique
Certification par microscopie de force atomique de revêtements auto-nettoyants et anti-reflets.

P04 **Thomas Demonchaux**, IEMN, Dpt ISEN, Lille.
Microscopie et spectroscopie à effet tunnel de GaAs fabriqué à basse température et recuit.

P05 **Christophe David**, LPN, Marcoussis.
Etude STM/STS en section transverse de Nanofils cœur/coquille GaAs/GaAlAs.

P06 **Wei GENG**, ICD/LNIO , UTT, Troyes
Localised excitation of a single photon source by a nanowaveguide.

P07 **Céline Fiorini-Debuisschert**, CEA Saclay, DSM-IRAMIS/SPEC, Gif sur Yvette.
Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur substrats d'or : influence des interactions …

P08 **Ramzan Tabasum**, ICMN, UCL, Louvain-la-Neuve, Belgique
Quantitative measurement of interaction field at nanoscale by single nanowire switching using Magnetic Force Microscopy.

P09 **Christina Villeneuve-Faure**, UPS, INPT, LAPLACE, Université de Toulouse, Toulouse.
Utilisation des courbes de force pour l'étude à l'échelle nanométrique des charges piégées dans les diélectriques en couches min.

P10 **Brice Gautier**, INL, INSA Université de Lyon, Villeurbanne.
La Piezoresponse Force Microscopy est elle capable de prouver que GaFeO3 est ferroélectrique ?

P11 **Christophe Hubert**, Labo. Hubert Curien, Université Jean Monnet, Saint-Etienne.
Formation de nano-filaments d'or à l'apex de pointes AFM.

P12 **Rosine Coq Germanicus**, CRISMAT-LaMIPS, Lab. Com. ENSICAEN, UCBN, NXP-Semiconductors, PRESTO-Engineering, Caen.
Caractéristiques Electriques d'un Transistor NMOS multi-grilles intégré : Distinction des modes SCM et SSRM.

P13 **Benoit Eydoux**, Nanosciences Group, CEMES, Toulouse.
Détermination théorique du champ électrostatique local dans une jonction pointe-surface.

P14 **Lin Wang**, INL, INSA Université de Lyon, Villeurbanne.
Caractérisation du dopage de nanofils de ZnO par SCM et par la méthode capacité-tension (C-V) pour des applications optoélectroniques.

P15 **Marion Mathelié-Guinlet**, LOMA, Université de Bordeaux, Talence.
Etude de l'interaction nanoparticules - bactéries dans le but d'élaborer un biocapteur

P16 **Marie Capron**, LMGC CNRS, Université Montpellier 2.
Caractérisation mécanique de la paroi cellulaire du bois de tension en cours de maturation par microscopie à force atomique.

P17 **Sébastien Kosgodagan Acharige**, Labo. De Physique ENS LYON, Lyon.
Un AFM inclinable pour des expériences à sonde fibrée.

P18 **Frédéric Dubreuil**, CERMAV-CNRS, Grenoble.
Etude du processus de gélification d'alginates par AFM.

P19 **Sylvain Le Liepvre**, CEA Saclay, DSM-IRAMIS/SPEC, Gif sur Yvette.
Caractérisation des auto-assemblages moléculaires sur graphène par microscopie à effet tunnel et spectroscopie optique

P20 **Antoine Hinaut**, Département de Physique, Université de Bâle, Suisse.
Etude ncAFM d'îlots de C60 sur un composé organique cristallin.

P21 **Gaolei Zhan**, FEMTO-ST, UFC, CNRS, ENSMM, Besançon
Effets des substituants sur la géométrie de réseaux supramoléculaires sur la surface de Si(111)-B.

P22 **Hassan Saadaoui**, CRPP, CNRS, Université de Bordeaux, Pessac.
Bitumen Air-Interface Microstructure.

P23 **Denis Mariolle**, Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, Minatec campus, Grenoble.

Evaluation par PeakForce QNM des propriétés mécaniques locales : étude des paramètres clés et application aux copolymères à bloc.

P24 **Nadine Lahoud-Dignat**, UPS, LAPLACE, Université de Toulouse.
Caractérisation à l'échelle locale des matériaux nanocomposites dans le génie électrique : une nécessité ?

P25 **Lionel Patrone**, IM2NP, CNRS, Aix-Marseille Université, ISEN-Toulon, Toulon.
Monocouches moléculaires auto-assemblées sur Ge et AsGa: application aux nanodiélectriques moléculaires.

Reconstruction atomique de la surface (111) du niobium

M. Drouet, C. Coupeau, J. Durinck, B. Douat, J. Bonneville, J. Colin et J. Grilhé

Institut Pprime, UPR3346, CNRS, Université de Poitiers, ISAE-ENSMA, SP2MI - Téléport 2 - 11 Boulevard Marie et Pierre Curie, BP 30179 F86962 FUTUROSCOPE CHASSENEUIL Cedex

Le niobium est un matériau d'intérêt technologique majeur, entre autre pour la réalisation des cavités supraconductrices des accélérateurs de particules. La caractérisation de ses propriétés de surface est donc primordiale en vue d'optimiser les performances de ces cavités. L'avènement de la microscopie à effet tunnel a permis des avancées significatives dans ce domaine. Mais, de façon surprenante, si les structures atomiques des surfaces cristallographiques {100} et {110} ont été abondamment étudiées tout au long des années 90, il n'existe aucune étude de ce type relative à la surface {111}.

Nous présentons ici une étude par microscopie à effet tunnel de cette surface (111) non oxydée. Cette étude met en évidence une reconstruction (2×2) surmontée d'une couche partielle présentant une reconstruction $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$R30 (figure 1). Suggérée sur la base d'observations par diffraction des électrons (LEED) à la fin des années 70 [1], cette reconstruction (2×2) n'avait jusqu'à présent jamais été observée directement. La reconstruction $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$R30 quant à elle n'avait jamais été mentionnée.

La stabilité de cette configuration atomique est discutée dans le cadre d'un modèle basé sur la compétition entre l'énergie de surface d'une terrasse entièrement recouverte de la configuration reconstruite et l'énergie de formation d'ilots de structure atomique dense (1×1) (figure2). Les énergies des différentes configurations de surface, obtenues par des calculs ab initio, suggèrent que la configuration observée est liée à la dimension des terrasses de cette surface (111). Ce modèle conduit à une dimension critique en deça de laquelle la configuration reconstruite sera favorisée :

$$\ell^* = \frac{4}{3} a\sqrt{\delta} \frac{\Gamma^+}{(\Gamma^- - \Gamma^+)}$$

Où Γ^+ et Γ^- sont les énergies de surface des configurations dense et reconstruite, δ le rapport des densités atomiques de surface entre ces deux configurations et a le paramètre de maille du niobium.

La dimension critique obtenue, ℓ^* = 27 nm, est en bon accord avec la taille des terrasses obtenues dans nos conditions de préparation (figure 3)[2].

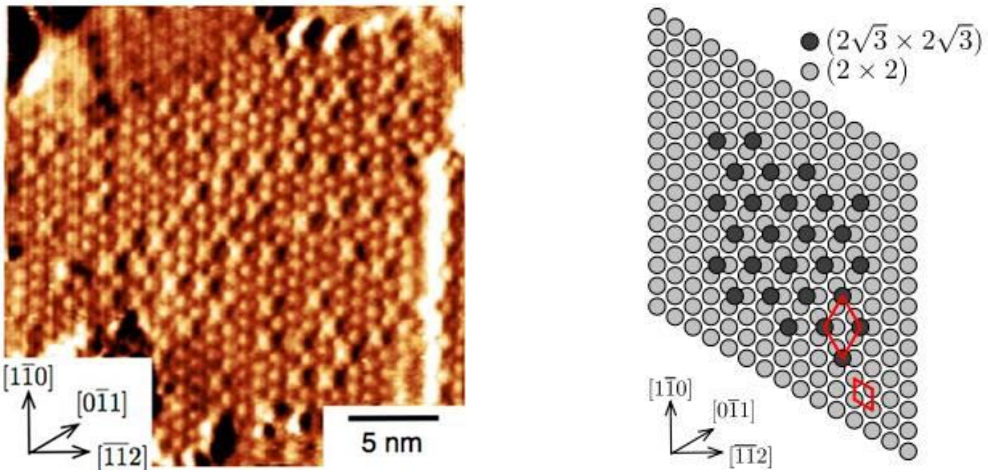


Figure 1 : Image STM en mode signal d'erreur (*courant) de la surface (111) reconstruite du Nb et Représentation schématique des reconstructions obtenues.*

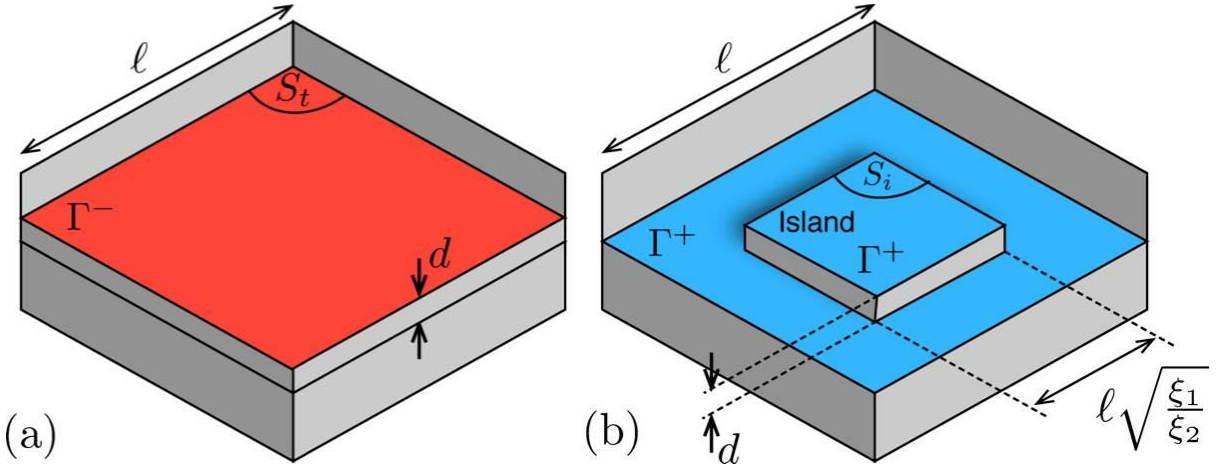


Figure 2 : Représentation schématiques des deux situations considérées dans le modèle, surface entièrement reconstruite (a) et îlot dense (b)

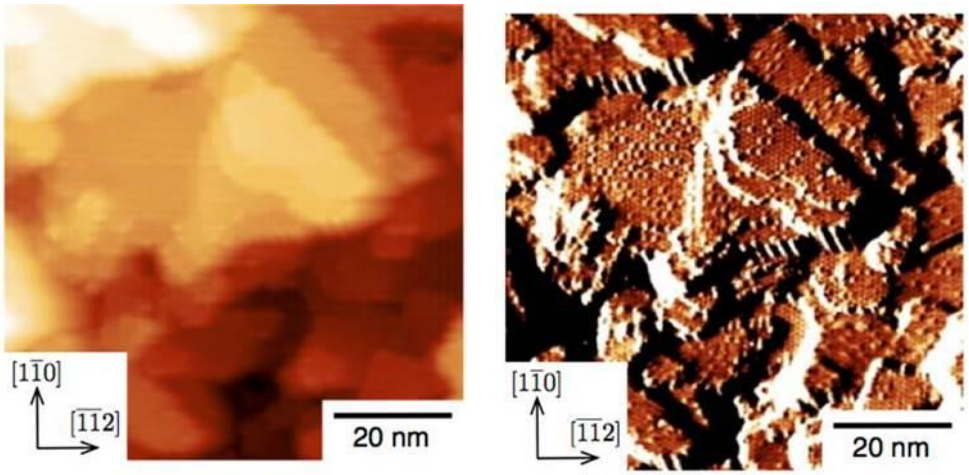


Figure 3 : Image STM des terrasses, en mode topographique (gauche) et signal d'erreur (droite).

Références

[1] R. Pantel, M. Bujor, J. Bardol, *Surf. Sci.* (**1977**), *62 (2)*, 589
[2] C. Coupeau, J. Durick, M. Drouet, B. Douat, J. Bonneville, J. Colin, J. Grilhé, *Surf. Sci.* (**2015**), *632*, 60

Etude par FM-AFM de nanoménisques : nanohydrodynamique et élasticité de l'interface

Caroline MORTAGNE[1], Julien DUPRE DE BAUBIGNY[1], Michael BENZAQUEN[2]et Thierry ONDARÇUHU*[1]

[1] *Nanosciences group, CEMES-CNRS, UPR 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 TOULOUSE cedex 4*
[2] *Laboratoire de Physico-Chimie Théorique, CNRS UMR 7083 Gulliver, ESPCI ParisTech, PSL Research University, 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS cedex 5.*

Le développement récent de la nanofluidique soulève de nouvelles questions concernant l'hydrodynamique et le mouillage aux échelles nanométriques [1]. Nous montrons ici que l'AFM, employé avec des pointes non conventionnelles, est un instrument de choix pour sonder les propriétés mécaniques de ménisques liquides au voisinage de la ligne triple.

La force ressentie par un nanocylindre (de 25 à 100 nm de diamètre) plongeant puis ressortant d'un liquide a déjà permis d'étudier des propriétés statiques du mouillage à l'échelle du nanomètre [2] et en particulier l'hystérésis de l'angle de contact résultant de l'ancrage de la ligne triple sur les défauts de surface.

Nous étudions ici ces courbes de forces en mode FM-AFM (fig.1), afin d'explorer les effets dynamiques [3]. Le nanocylindre oscille avec une amplitude de quelques nanomètres et l'on mesure la dissipation et le décalage de la fréquence de résonance du système.

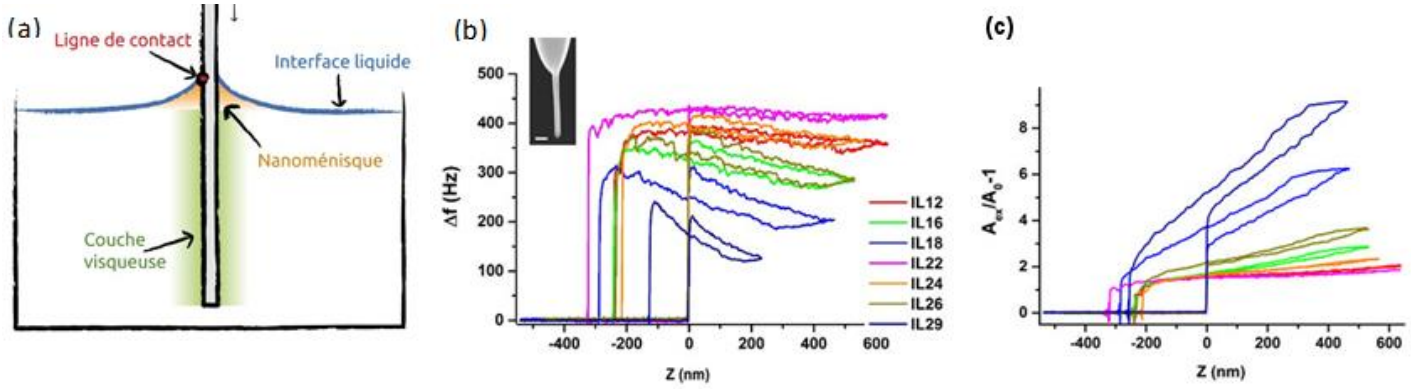


Figure 1 : (a) Schéma du protocole expérimental lors de l'immersion du nanocylindre dans le liquide. **(b)** Décalage de la fréquence de résonance Δf en fonction de la profondeur z d'immersion pour une série de 7 liquides ioniques. **(c)** De même avec l'excitation relative $\frac{A_{ex}}{A_0} - 1$ où A_0 est le signal d'excitation du levier dans l'air. Encart : Image MEB de la pointe utilisée. Echelle de longueur : 100 nm.

Etude de l'hydrodynamique de la couche visqueuse :

L'oscillation du nanocylindre dans le liquide génère une onde de cisaillement amortie qui met en mouvement une fine couche de fluide [4]. Lors de l'immersion de la pointe on observe, après la formation du ménisque (en z=0), une augmentation linéaire de la dissipation (fig. 1c) accompagnée d'une diminution linéaire de la fréquence de résonance (fig. 1b). Le comportement d'un AFM étant analogue à celui d'un système masse-ressort, une modification de sa fréquence de résonance ($\omega_0^2 = \frac{k}{m}$) provient soit d'un changement de masse effective m soit de raideur k. Dans le cas présent, elle est liée à la masse ajoutée du liquide entraîné.

Des études systématiques montrent que les pentes de la dissipation et de la masse ajoutée sont proportionnelles à la viscosité (fig.2). Pour observer le rôle de la fréquence, les mesures ont étés faites pour les deux premiers modes d'oscillation du microlevier. Entre 75 et 450 kHz, la dissipation est indépendante de la fréquence d'excitation tandis que la masse ajoutée y est inversement proportionnelle. Un modèle théorique basé sur la détermination analytique du champ de vitesse autour du nanotube, montre un bon accord avec les résultats expérimentaux et ce pour des liquides balayant deux ordres de grandeurs de viscosité.

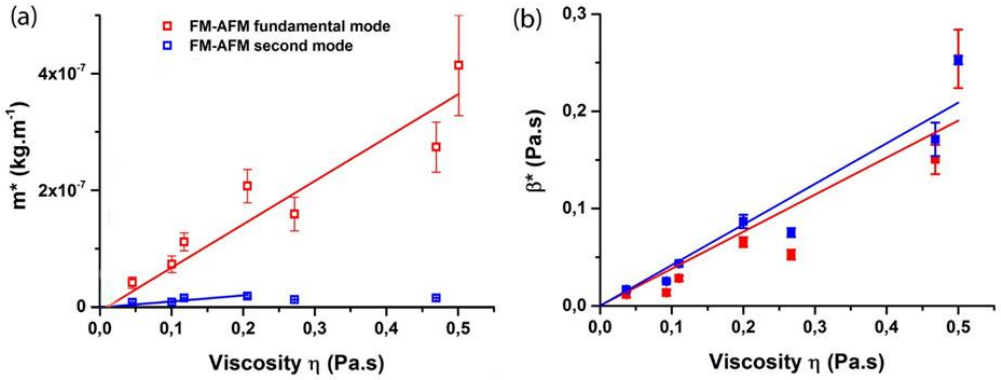


Figure 2 : (a) Masse ajoutée (par unité de longueur) et **(b)** coefficient de friction (par unité de longueur) en fonction de la viscosité pour un nanocylindre de 57 nm de diamètre oscillant à son premier (en rouge) et son deuxième mode (en bleu). La modélisation linéaire est donnée en traits pleins.

Propriétés élastiques du ménisque

Lorsque le ménisque se forme (en z=0) le saut de fréquence observé s'explique par l'ajout de la raideur du ménisque à celle du système initial. Les expériences et un modèle basé sur le profil théorique du ménisque, montrent que cette raideur est proportionnelle à la tension de surface du liquide. La visualisation par microscopie électronique du ménisque montre un bon accord avec son profil théorique et vient également confirmer le modèle.

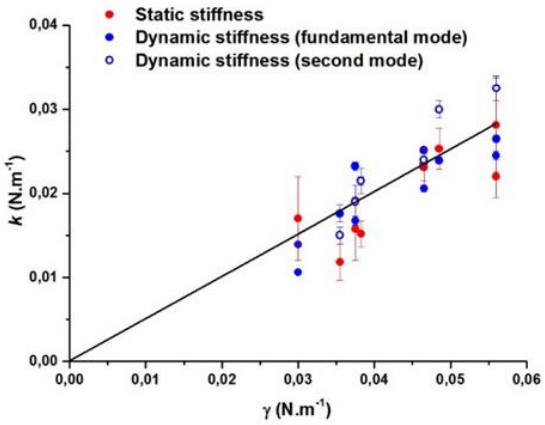


Figure 4 : Raideur effective du ménisque en fonction de la tension de surface. En rouge les données issues des courbes de forces statiques, en bleu celles issues des deux premiers modes d'oscillation. La modélisation linéaire des données est représentée en traits pleins.

Les courbes de forces en mode FM-AFM permettent ainsi, avec de faibles quantités de matière, de mesurer simultanément mais indépendamment la tension de surface et la viscosité d'un liquide, ce qui est inédit, à notre connaissance.

Lorsque l'amplitude d'oscillation du levier dépasse un certain seuil, la ligne de contact se décroche. La dissipation additionnelle observée nous permet alors d'aborder un autre problème ouvert de la physique du mouillage : la dissipation liée à la dynamique de la ligne de contact notamment lors de l'ancrage sur un défaut.

Remerciements : Ces travaux sont partiellement financés par l'ANR Nanofluidyn et le LABEX NEXT.

[1] Ondarçuhu, T.; Aimé , J.P. "Nanoscale liquid interfaces", *Pan Stanford Publishing* **2012,**
[2] Delmas, M.; Monthioux, M.; Ondarçuhu, T. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 136102
[3] Jai, C.; Aime, J.P.; Mariolle, D.; Boisgard, R.; Bertin, F. *Nano Lett* **2006**, *6*, 2554.
[4] Landau, L.; Lifshitz, E. "Course of theoretical physics: fluid mechanics", *Elsevier Ltd, Oxford* **1987**.

Certification par microscopie de force atomique de revêtements auto-nettoyants et anti-reflets

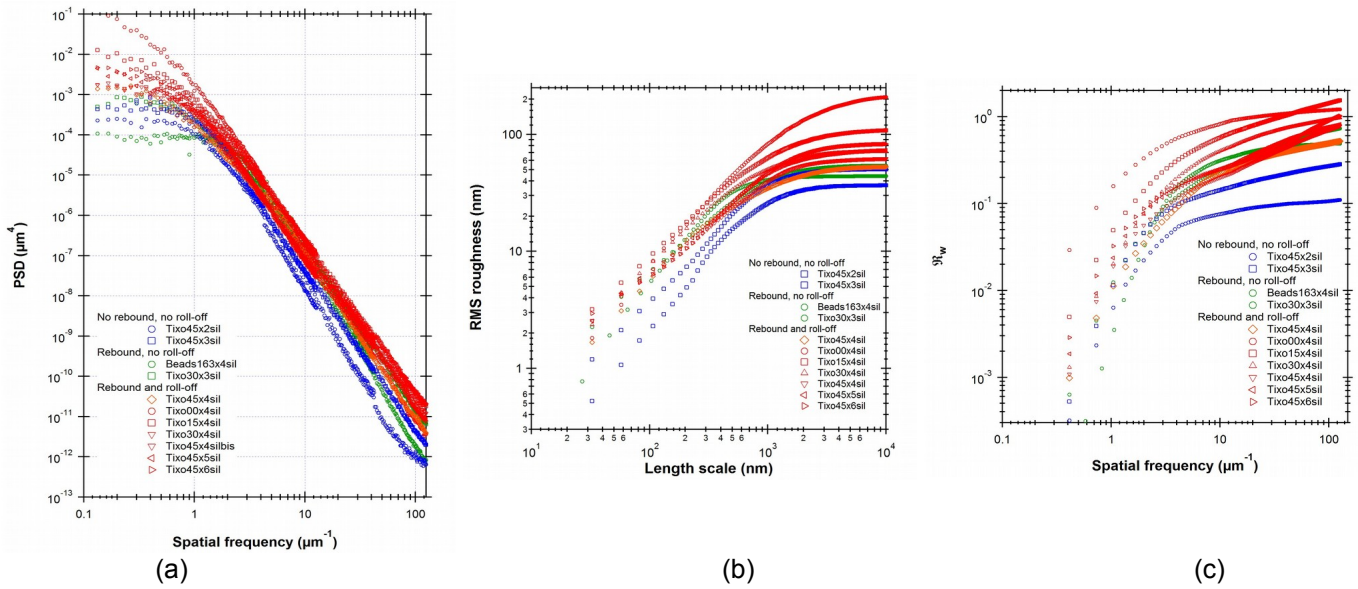
Ali DIRANI[1], Pascale LIPNIK[1], Michaël SARRAZIN[2], Louis DELLIEU[2], Olivier DEPARIS[2], Alain M. JONAS[1], Karine GLINEL[1], **Bernard NYSTEN**[1]

[1] Bio and Soft Matter – Institute of Condensed Matter and Nanosciences
Université catholique de Louvain
Croix du Sud, 1/L7.04.02 – 1348 Louvain-la-Neuve – Belgique
et
Physique de la Matière et du Rayonnement – Département de Physique
Université de Namur
rue de Bruxelles, 61 – 5000 Namur - Belgique

Des revêtements nano-composites fabriqués par la techniques « Layer-by-Layer » (LbL) sont développés en vue d'élaborer des couches multi-fonctionnelles présentant des propriétés anti-reflets et et auto-nettoyantes, ciblant plus particulièrement les applications liées à la capture de l'énergie solaire. Ces revêtements doivent donc présenter à la fois des propriétés superhydrophobes et de transparence dans le domaine du spectre solaire. Pour atteindre ces objectifs, il y a lieu de contrôler parfaitement des paramètres tels que la microstructure, la rugosité externe des films, leur variation de composition et de structure interne selon la direction de l'épaisseur et la nature chimique de leur surface externe. Afin de caractériser finement la première série de paramètres, les revêtements sont caractérisés par microscopie de force atomique (AFM). Dans cette communication, il est démontré qu'une analyse détaillée dans le domaine spectral des images AFM permet de mettre en évidence les paramètres morphologiques importants à contrôler pour obtenir des revêtements superhydrophobes et transparents.

Les films étudiés sont préparés sur des substrats en verre par dépôt alterné de polyélectrolites (poly(acide acrylique), PAA, et poly(allyl amine), PAH) et de particules de silice. Après dépôt, un silane fluoré est greffé en phase gazeuse sur les films. Le caractère superhydrophobe des revêtements est caractérisé par la mesure de l'angle de contact à l'eau et du rebond et de l'angle de roulement de goutte. La morphologie de surface est étudiée par AFM. L'efficacité solaire est déterminée en mesurant la transmittance des échantillons (substrat + revêtement) dans la gamme de longueur d'onde du spectre solaire.

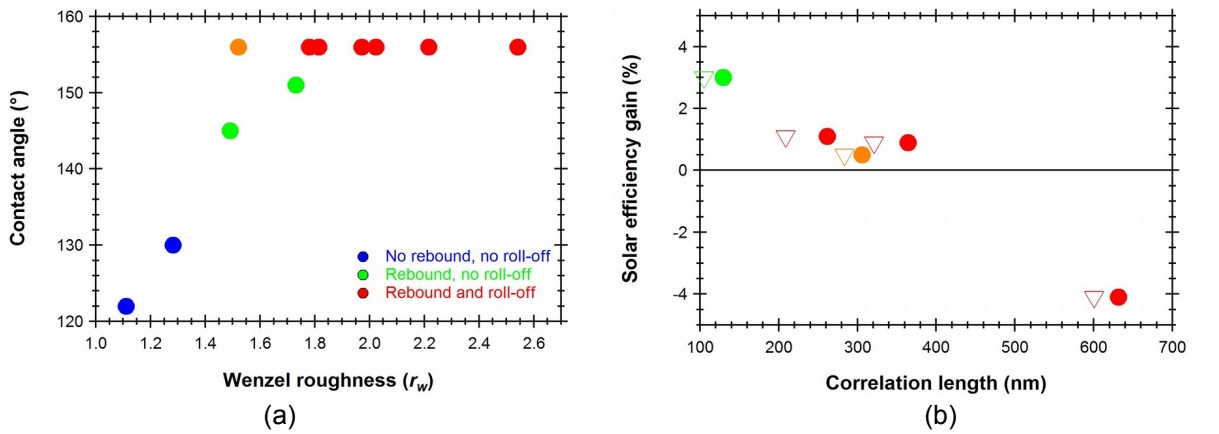
A partir d'images AFM obtenues à différentes échelles, la densité de puissance spectrale (PSD) des revêtements est calculée sur un large spectre de fréquences spatiales (Fig. 1(a)) [1]. A partir de ces courbes, il est possible de calculer les variations spatiales de la rugosité RMS (σ) (Fig. 1(b)) et de la rugosité de Wenzel (r_w) (Fig. 1(c)) [2]. Les courbes de PSD sont aussi analysées en utilisant une fonction de corrélation (*K*-correlation function) proposée par Palasantzas [3]. Cette analyse permet de déterminer une longueur de corrélation, ξ, caractéristique de la taille latérale des « particules » constituant le revêtement.



(a) (b) (c)

Figure 1 : (a) Courbes des PSD de différents revêtements, (b) variation spatiale de la rugosité RMS et (c) variation de ma rugosité de Wenzel. Les courbes en bleu correspondent à des revêtements ne présentant pas un comportement superhydrophobe (angle de contact < 150° et pas de rebond de goutte), celles en vert à des revêtements présentant un angle de contact supérieur à 150° et un rebond de goutte mais ayant un angle de roulement infini, et celles en rouge à des revêtements superhydrophobes.

Les analyses réalisées sur différents revêtements mettent en évidence une corrélation claire entre, d'une part, la rugosité de Wenzel et le comportement superhydrophobe et, d'autre part, entre la longueur de corrélation et le gain d'efficacité solaire. Afin de présenter un comportement superhydrophobe et auto-nettoyant (angle de contact à l'eau supérieur à 150°, rebond et roulement de goutte), les revêtements doivent présenter une rugosité de Wenzel supérieure à ~1,75. Cette valeur critique est bien entendu fonction de la composition chimique de surface des films et est valable dans ce cas pour une surface flluorée. Par ailleurs, afin de présenter des propriétés anti-reflets (gain d'efficacité solaire positif), la taille latérale caractéristique de la rugosité de surface doit être inférieure à 400 nm.



(a) (b)

Figure 2 : (a) Variation de l'angle de contact à l'eau en fonction de la rugosité de Wenzel et (b) variation du gain d'efficacité solaire en fonction de la longueur de corrélation.

Même si ces conclusions peuvent apparaître triviales, cette étude démontre comment l'utilisation de l'AFM et l'analyse spectrale fine des images obtenues permet de comprendre et qualifier le comportement auto-nettoyant et anti-reflets des revêtements.

Références

[1] Bollinne, C.; Cuenot, S.; Nysten, B.; Jonas, A.M. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 389
[2] Awada, H.; Grignard, B.; Jérôme, C.; Vaillant, A.;, De Coninck, J.; Nysten, B.; Jonas, A.M. *Langmuir* **2010**, *26*, 17798
[3] Palasantzas, G.; Krim, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 2873 ; Palasantzas, G. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 14472

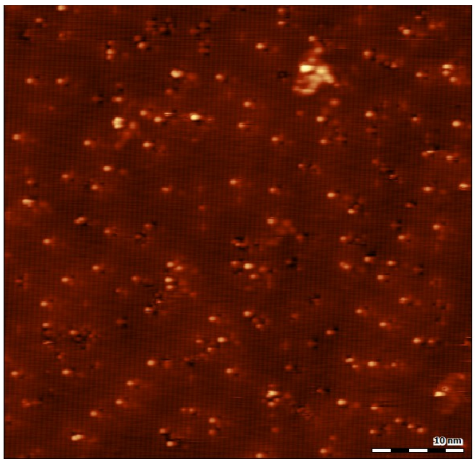
Microscopie et spectroscopie à effet tunnel de GaAs fabriqué à basse température et recuit.

Thomas DEMONCHAUX, Maxime BERTHE, Jean-Philippe NYS, Jean-François LAMPIN, Xavier WALLART, Bruno GRANDIDIER

Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), CNRS, UMR 8520, Département ISEN, 41 bd Vauban, 59046 Lille Cedex, France

Le GaAs épitaxié à basse température (GaAs-BT) est un semiconducteur non-stoechiométrique qui est produit par épitaxie par jets moléculaires à des températures de croissance inférieures aux températures habituellement utilisées pour la croissance du GaAs. Il a été montré que ce matériau pouvait être utilisé pour la réalisation de photocommutateurs commutant en des temps inférieurs à la picoseconde permettant l'échantillonnage de signaux hyperfréquences. A cet effet, il est généralement recuit brièvement à quelques centaines de degré, ce qui modifie la nature des défauts en volume.

Pour caractériser ces défauts, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques d'une couche de GaAs-BT épitaxiée à 325°C et recuite à 620°C pendant 40 s. Les expériences de microscopie tunnel (STM) et par spectroscopie tunnel (STS) sont réalisées sur des faces (110) naturellement passivées, obtenues par clivage de l'échantillon sous ultra-vide. La figure 1(a) montre l'image STM d'une telle face sur laquelle on peut dénombrer un grand nombre de défauts ponctuels qui présentent à la résolution atomique différents types de contraste. Les mesures spectroscopiques révèlent une bande interdite apparente généralement plus large que celle du GaAs en raison de la faible concentration de porteurs de charge libres dans le matériau. En outre, le niveau de Fermi est positionné en milieu de bande interdite en accord avec la présence de défauts ponctuels possédant des niveaux d'énergie profonds. En fonction de l'état de la pointe, une zone de charge d'espace, telle que celle visible sur la figure 1(b), peut apparaître autour des défauts. En corrélant cette image avec des mesures spectroscopiques réalisées dans les zones sombres ou claires de l'image STM, nous sommes remontés à la fluctuation de potentiel de surface et à l'état de charge des défauts.

a) 

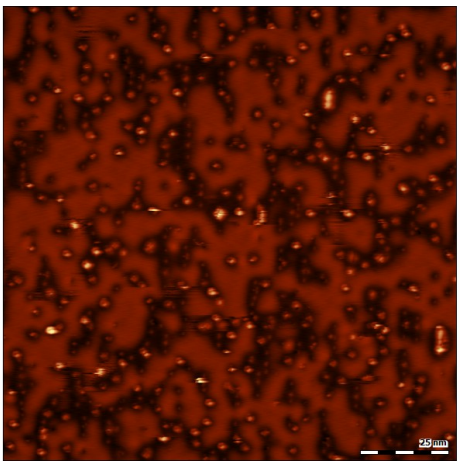
b) 

Figure 1 : Images STM d'une surface (110) de GaAs-BT recuit, obtenues pour deux conditions de pointe différentes. Conditions d'imagerie et barres d'échelle: (a) Vs = -2,0 V, I = 5 pA, 10 nm ; (b) Vs = -1,9 V; I = 5 pA, 25 nm.

Etude STM/STS en section transverse de nanofils cœur/coquille GaAs/GaAlAs

C. David, J-C. Girard, G.Rodary, Z.Z. Wang, J-C Harmand

Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, CNRS, route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

Les nanofils GaAs/GaAlAs sont des nanostructures semiconductrices très intéressantes par leur facteur de forme et leurs propriétés électroniques, notamment pour les applications en électronique et en optoélectronique. Jusqu'à présent, seule une étude de A. Mikkelsen [1] a reporté l'utilisation de la microscopie à effet tunnel en section transverse (X-STM) pour l'étude à l'échelle atomique de nanofils de GaAs élaborés sur substrat GaAs(100), enterrés par une couche d'AlGaAs et clivés au sein de cette couche d'enterrement. Au LPN, nous avons appliqué cette technique de X-STM au cas de nanofils dont la croissance vapeur-liquide-solide (VLS) est obtenue sur substrat de GaAs (111) [2]. L'axe de croissance des nanofils [111] est alors perpendiculaire au substrat. Une coquille de GaAlAs est ensuite déposée autour des nanofils et le tout est enterré par une couche de GaAs massif. Dans cette géométrie, lorsque l'échantillon est clivé selon l'axe [110] favorable aux études X-STM/STS, on intercepte quelques nanofils contenus dans le plan de clivage (110). Nous présenterons les mesures par STM/STS à T=77K de telles surfaces clivées.

Les images topographiques AFM (Figure 1) montrent le résultat d'un clivage réussi et sous air ambiant, de ce type d'échantillon. L'oxydation à l'air de la coquille produit le contraste qui permet d'identifier l'intérieur des nanofils. Après clivage sous UHV, nos images X- STM à courant constant révèlent le réseau atomique de surface rectangulaire sur les différentes couches épitaxiées et notamment dans le cœur des nanofils. Cette observation est conforme à la structure attendue de type blende de zinc dans un nanofil de GaAs enterré [3] (Figure 2). Des mesures spectroscopiques STS de conductance différentielle, dI/dV, grandeur proportionnelle à la densité d'états locale, ont été effectuées dans les différentes zones de l'échantillon soit à l'intérieur et à la base des nanofils, soit dans les couches GaAs de croissance résiduelle et d'enterrement. Alors qu'à la base des nanofils, le gap de 1,5 eV est semblable à celui du substrat GaAs dopé de type n, le gap apparent s'agrandit progressivement à l'intérieur du nanofil (Figure 3) jusqu'à montrer l'absence de conduction, même pour de fortes tensions positives. Ces résultats seront discutés en considérant un effet d'écrantage à proximité de la couche coquille GaAlAs.

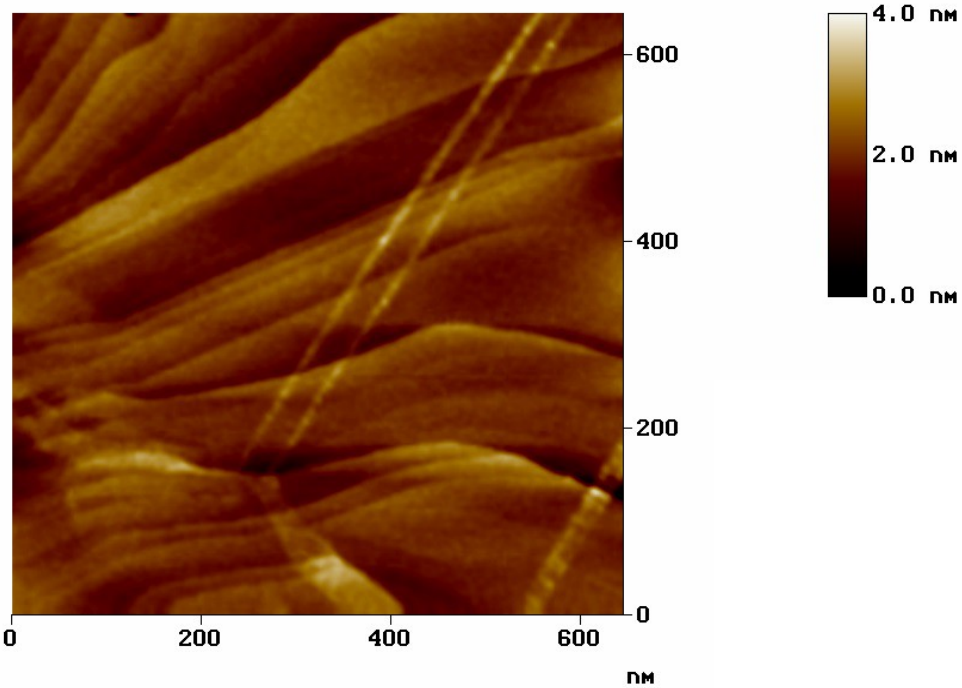


Fig1. Image topographique AFM «tapping mode» à l'air d'un Nanofil clivé surface (1-10)

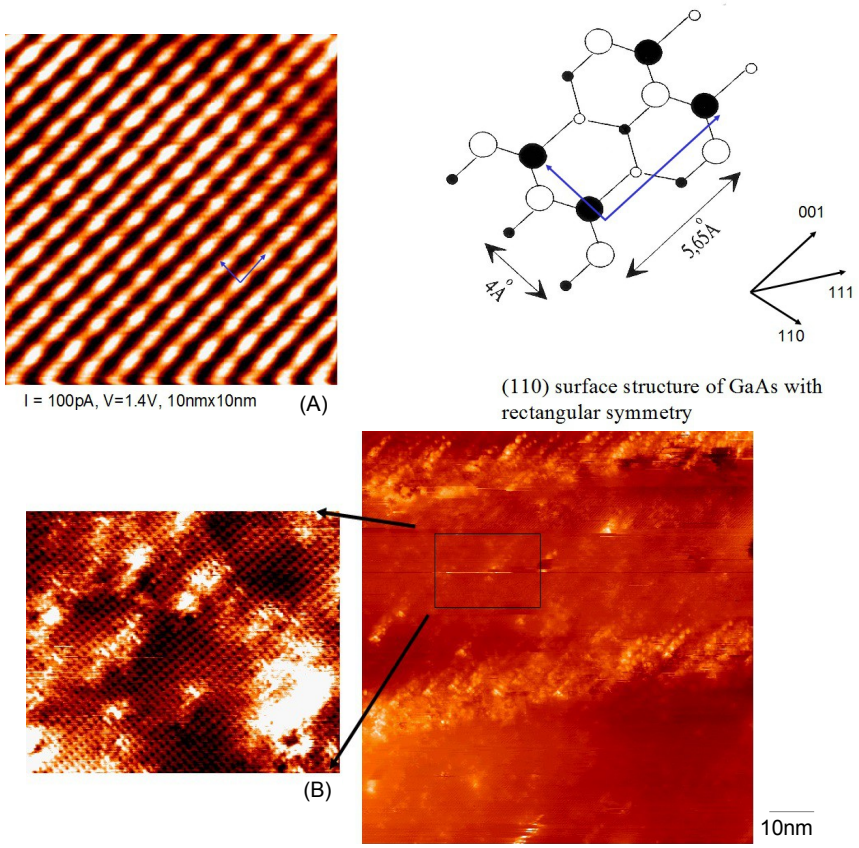


Fig2. Image STM du substrat GaAs (110) à la résolution atomique (A). Mise en évidence du réseau rectangle. On retrouve cette structure zinc blende à l'intérieur du nanofil (B)

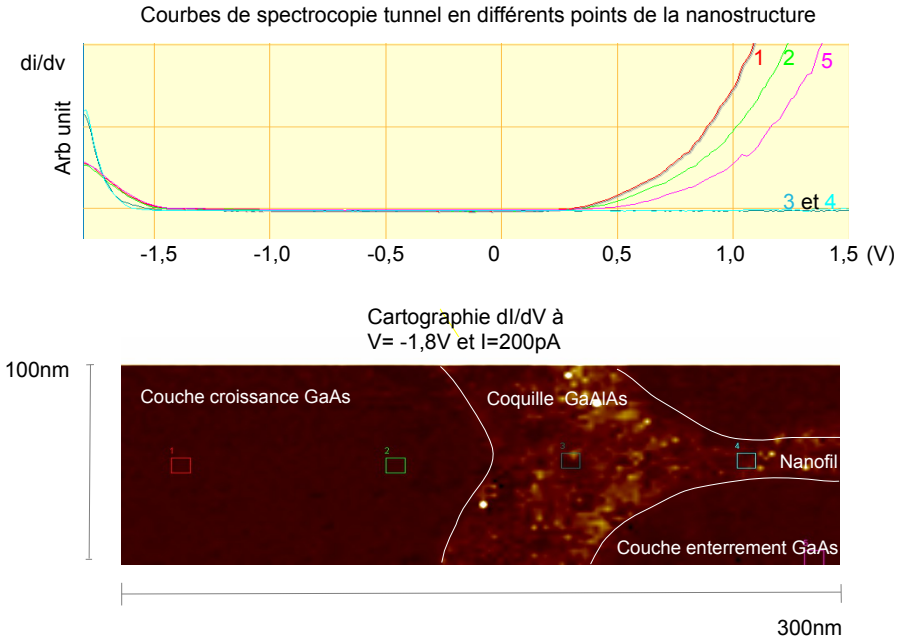


Fig3. Cartographie à 77K de la conductance différentielle du pied et de l'intérieur d'un Nanofil clivé et de la couche d'enterrement des Nanofils à -1,8 V et 200 pA

[1] A. Mikkelsen , N. Sköld, L. Ouattara et al.,*Nature Mat* **2004**, *3*, 519
[2] H L Zhou, T B Hoang, D L Dheeraj, A T J van Helvoort, L Liu, J C Harmand, B O Fimland and H Weman, *Nanotechnology* **2009,** *20,* 415701
[3] G. Patriarche, F. Glas, M. Tchernycheva, C. Sartel, L. Largeau, J.C. Harmand and G.E. Cirlin, Nano Lett. **2008**, *8*, 1638

Localised excitation of a single photon source by a nanowaveguide

Wei GENG1**,** Mathieu MANCEAU2, Nancy RAHBANY1, Quentin GLORIEUX2, Alberto BRAMATI2, Christophe COUTEAU1, 3*

1 Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Institut Charles Delaunay, CNRS UMR 6281, Université de Technologie de Troyes, 10000, Troyes, France.
2 Laboratoire Kastler Brossel, CNRS UMR 8552, Université Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France
3 CINTRA UMI 3288, CNRS-Thales-NTU, Research Techno Plaza, 50 Nanyang Drive, 637553 Singapore

**Correspondence and requests for materials should be addressed to C.C. (email: christophe.couteau@utt.fr).*

The integration of single photon emitters with optical buses has recently attracted great interests in the realm of photonic integration, as the generation and transfer of single photons become essential in quantum information processing (QIP) [1]. Many platforms, such as photonic crystals and cavities involving complex fabrications, have been proposed towards the collection of light from single nanoscale emitters, while only a few of them tackle the issue of effectively addressing a single photon emitter [2]. Herein we report a simple strategy to realise the localised excitation of a single photon source made of a CdSe/CdS nanocrystal using a nanowaveguide made of a single ZnO nanowire, which acts as a passive or an active sub-wavelength nanowaveguide to excite the single photon source, depending on whether we use above or below bandgap energy to couple light into this nanowire waveguide. The efficient excitation of the single photon source and the waveguiding behaviour within the nanowire in active and passive cases are characterised using a photoluminescence set-up corroborated by FDTD simulations, as well as using a Hanbury-Brown and Twiss interferometer for photon correlation measurements. Combined with the intriguing properties of semiconductor nanowires, such integration can be extended to various applications, for instance electrically driven single photon emitter, efficient single photon detection and quantum information interconnect between nodes.

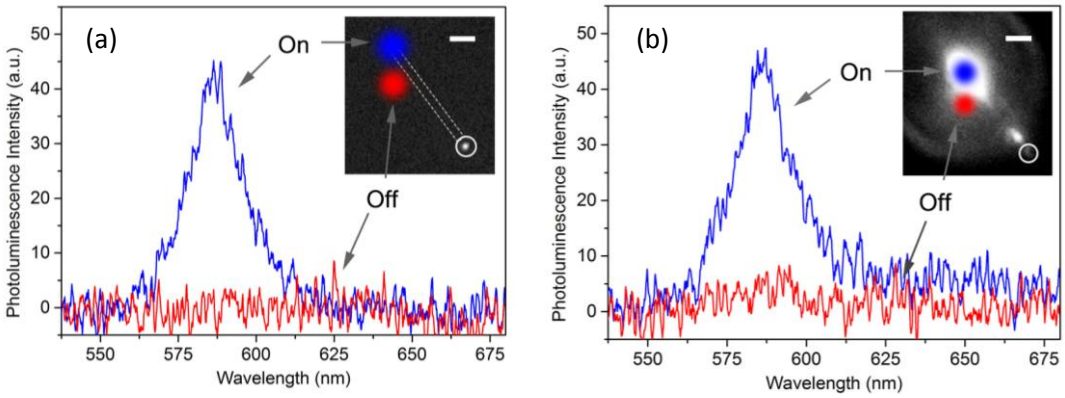


Figure 1. Single CdSe/CdS NC excited through a nano-waveguide. Figure 1a: a single NC is excited in the passive configuration. A long-wavelength pass filter cut-on 550 nm is used here to filter the 405 nm laser. The shape of the nanowire is drawn in white dashed line in inset. When the laser is focused in the on or off positon with respect to the end of the NW (blue and red spot in inset, respectively), the emission of the NC emerges (blue line) or disappears (red line) in the corresponding spectra; scale bar in the inset, 2 µm. Figure 1b: a single NC is excited in the active configuration. In blue when the laser is on the NW and in red when it is far away from it. Part of the visible PL of the ZnO NW cannot be filtered by the long-wavelength pass filter cut-on 550 nm in the image in the inset, as it spectrally overlaps with the NC emission; scale bar in the inset, 2 µm.

Reference

[1] O'Brien, J. L.; Furusawa, A.; & Vučković, J. Photonic Quantum Technologies. *Nat. Photonics* 2009, *3*, 687–695.
[2] Northup, T. E.; & Blatt, R. Quantum Information Transfer Using Photons. *Nat. Photonics* 2014, *8*, 356–363.

Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur substrats d'or : *influence des interactions molécules-molécules et molécules-substrat*

Maud Jaouen[1], Ludovic Douillard[1], Fabrice Charra[1], **Céline Fiorini-Debuisschert**[1]
Nicolas Desboeufs[2], Khalid Lahlil[2], Yves Lassailly[2]

1 : CEA Saclay, DSM-IRAMIS/SPEC, Laboratoire de Nanophotonique 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
2 : Laboratoire Physique Matière Condensée –Ecole Polytechnique 91128 Palaiseau Cedex

Les azobenzènes sont des molécules photochromes très étudiées, leurs propriétés de photoisomérisation donnent notamment lieu à d'importants phénomènes de transport de matière photoinduit en milieu polymère [1].

L'objectif de nos études visait à mieux comprendre les différents paramètres régissant de tels effets photomécaniques. Pour ce faire, nous avons entrepris des études sur des monocouches de dérivés azobenzenes auto-assemblés ou SAMs (Self-Assembled Monolayers) sur substrats d'or atomiquement plans, de façon à pouvoir réaliser à la fois des caractérisations d'ensemble (propriétés de mouillage : mesures d'angles de contact) ou des caractérisations à l'échelle de la molécule individuelle (par microscopie à effet tunnel, STM).

Nous avons choisi le système d'un alcane thiol fonctionnalisé par un azobenzène pour bénéficier de la facilité que possèdent les alcanes thiols à former des SAMs hautement organisées [2]. L'autre avantage que propose ce système est de pouvoir jouer avec la longueur de la chaîne carbonée, ce qui permet d'espacer plus ou moins le groupe photo-actif de la surface métallique du substrat d'or. Ainsi ces systèmes paraissent bien adaptés pour identifier l'influence de paramètres tels que (1) les phénomènes de transferts d'énergie ou de charges pouvant exister entre molécules ou entre molécules et substrat et (2) les problèmes éventuels de gêne stérique.

Nous avons étudié des azobenzenes greffés (1) sur une courte chaîne alcanethiol (3 atomes de C - "azoc3"), et (2), sur une chaîne plus longue (12 C - "azoc12"). Les caractérisations STM ont mis en évidence un réseau dense similaire aux alcanes thiols non substitués dans le cas des "azosc3" mais aucune modification sous éclairement n'a pu être observée.

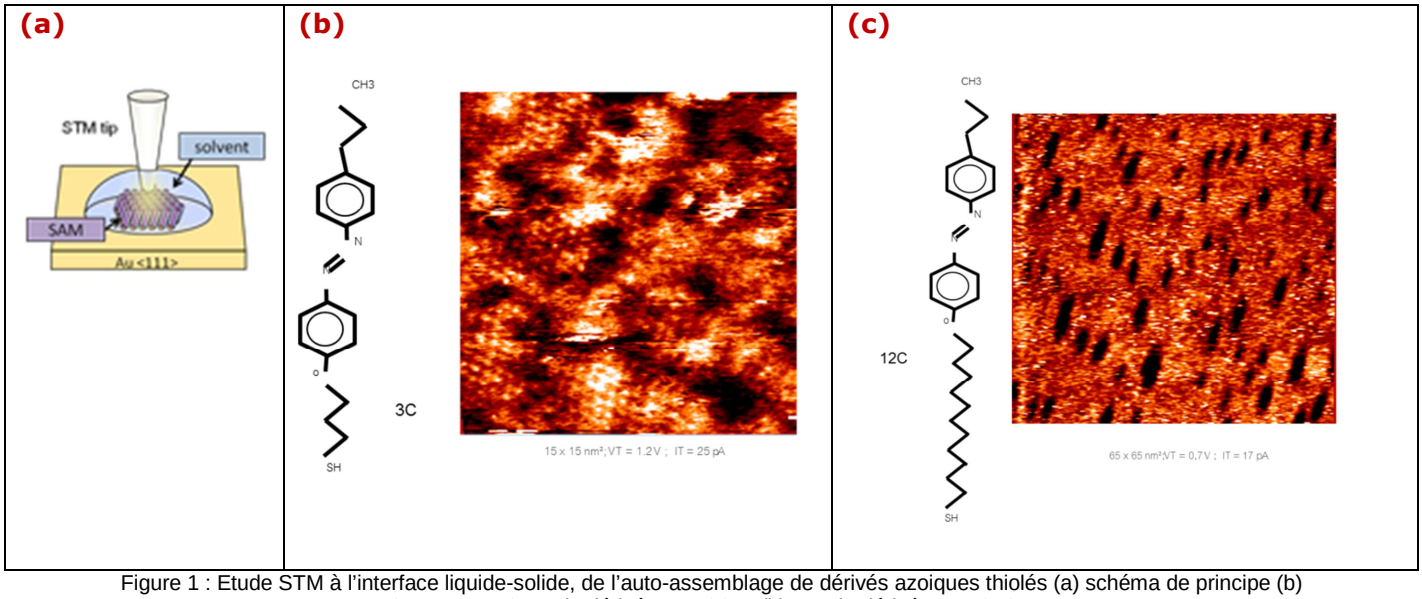


Figure 1 : Etude STM à l'interface liquide-solide, de l'auto-assemblage de dérivés azoiques thiolés (a) schéma de principe (b) Structure et SAM du dérivé « azoC3 », (b) cas du dérivé « azoC12 »

Des mesures d'angle de contact, utilisant le changement de polarité entre les photoisomères *Trans* et *Cis*, confirment cette absence de réaction pour ces SAMs. Une photo-réactivité a par contre été mise en évidence par des mesures d'angle de contact pour l'espaceur long ("azoc12") sur des substrats d'or polycristallins. Les raisons d'un tel comportement proviennent des propriétés intrinsèques d'une SAM d'alcanethiol : un réseau très dense implique un volume libre restreint et d'importantes interactions intermoléculaires qui ajoutent des voies supplémentaires de désexcitation et donc inhibent les changements de conformation photo-induits, à l'exception des zones de défauts [3].

Ces conclusions ont pu être étayées par des caractérisations complémentaires de fluorescence de SAMs similaires. Nous avons pu démontrer qu'un espaceur alcane correspondant à 11 C permettait un découplage électronique suffisant pour observer de la fluorescence sur des SAMs non denses de dérivés thiolés de fluorescéine

[4]. Ces études ont cependant confirmé la difficulté de contrôler la densité surfacique de molécules photosensibles (photochromisme ou fluorescence) insérées au sein de SAMs de thiols.

A ce titre, nous avons pu démontrer l'intérêt d'un système moléculaire original possédant une accroche en surface d'encombrement supérieur à celui de la base soufrée des alcanes thiols. Ces systèmes se physisorbent sur des surfaces de graphite, leurs propriétés d'auto-assemblage étant également conservées dans le cas de substrat de graphène sur Cuivre [5]. Ces feuillets possèdent l'avantage d'être facilement transférables sur des substrats transparents. Ces travaux offrent ainsi de nouvelles perspectives pour la réalisation d'expériences in situ simultanées couplant des analyses topographiques à l'échelle moléculaire via l'utilisation de sondes locales (STM ou AFM) et mesures optiques à plus grande échelle (microscopie optique inversée), ouvrant la voie à des caractérisations plus approfondies.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche pour l'aide financière apportée à ce travail au travers du projet ANR-10-blan-1004,*COME-ON*.

Références

[1] P. Lefin, C. Fiorini, JM. Nunzi, *Pure Appl Opt*, **1998**, 7(1), 71 - J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev*, **2000**, 100,1817.
[2] U. Jung et al*, Langmuir,* **2010**, 26(17), 13913.
[3] Y.B. Zheng et al, Adv. Mat., **2013**, 25, 302.
[4] Maud Jaouen, « *Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur surfaces métalliques* », thèse de l'Université de Paris XI, soutenue le 12/11/2014.
[5] P. Du, M. Jaouen, A. Bocheux, C. Bourgogne, Z. Han, V. Bouchiat, D. Kreher, F. Mathevet, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, and A.J. Attias, *Angew. Chem Int. Ed*, ***2014***, 53.

Measurement of interaction field at nanoscale by single nanowire switching using Magnetic Force Microscopy

M. R. Tabasum[1], A. Encinas[2], J. M. Martinez-Huerta[1], F.Zighem[3], L. Piraux[1] and B. Nysten[1]

[1] *Université Catholique de Louvain, Institute of Condensed Matter and Nanosciences, B-1348, Louvain-la-Neuve, Belgium*
[2] *Instituto de Fisica, Universidad Autonoma de San Luis Potosi, 78290 San Luis Potosi, SLP, Mexico*
[3] *LSPM, CNRS-Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 93430 Villetaneuse, France*

The dipolar interaction field (IF) in CoFe nanowire (NW) arrays, electrodeposited in PC membranes, of low and medium packing density has been determined using magnetic force microscopy (MFM) as well as from magnetometry measurements-alternating gradient field magnetometer (AGFM). It has been shown that the IF can be extracted precisely with MFM at nanoscale from the asymmetry or shift along the field axis of magnetization hysteresis curve of the first switched wire in the scanning area as explained below.

Before the measurements, NWs arrays were magnetically saturated along their axis (+*Oz*) under a magnetic field of *H* = + 2 kOe while the MFM probe tip's magnetization is in the opposite direction (-*Oz*). This resulted in attractive bright contrast for the NW on the MFM phase images (Fig. 1a). Then, the magnetic field was applied in the direction of the magnetization of the probes (-*Oz*) to switch the magnetization of the NWs. This procedure was continued with incremental magnetic field steps of 10 Oe until the field was sufficient, -230 Oe, to switch the first wire from white contrast to black (Fig. 1b). This field called switching/coercive field H_{c1} is noted and then the progressive magnetic fields in (+*Oz*) is applied to switch the same wire back to bright contrast which happened at +330 Oe and can be denoted by H_{c2} (Fig. 1c). H_{c1}, H_{c2} are the scalar quantities and signs represent only the direction of the applied field in different directions along the wire axis. The corresponding schematic hysteresis curve is presented as well (Fig. 1d) indicating the shift field, $H_{\delta wb}$, of the wire switching from white contrast to black and vice versa. To calculate the shift field i.e interaction field, of NWs saturated as all up (white) following basic relation can be used,

$$\mathrm{IF} = \mathrm{H}_{\delta \mathrm{wb}} = \frac{\mathrm{H}_{\mathrm{c1}} - \mathrm{H}_{\mathrm{c2}}}{2} \qquad (1)$$

From the above equation it can be shown that the interaction field of the wire switching from white contrast to black contrast was $H_{\delta wb}$ = -50 Oe. It has already been shown theoretically that dipolar interaction field decreases with increasing the interwire distance (l_D), with a power of three, of neighbouring magnetic wires and vanishes at distances more than ten times diameter of the wires [1,2]. In the present case l_D was 350 nm, measured from the up and down peaks of the graph of figure 2e. Since the local packing density in PC membrane is not regular so it is crucial to perform the MFM, which scans local areas of only 10 μm^2 in each measurement, on different places of the sample to get an average value of the shift field. That's why to generate a relation of IF with l_D; the l_D was noted for measurements done at different areas of the samples.

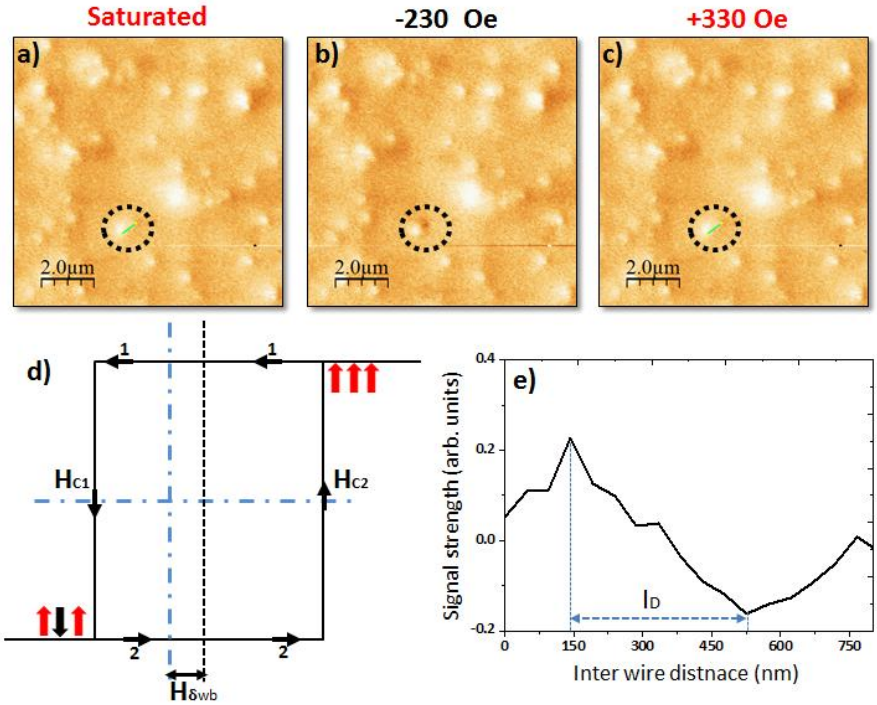


Figure 1: Shows the 10 x10 µm^2 MFM image of the sample in saturated state (a), when one of the wire has been switched from up to down magnetization state at a field of -230 Oe (b), the same wire switches back by applying +330 Oe field, the schematic hysteresis cycle of this wire (d) and graph showing the interwire distance for the switched wire which is ~ 350 nm.

The dependence of the IF on the distance of neighbouring wires was explored and it was found that the IF increases with decreasing the inter wire distances (Fig. 2). The values obtained using MFM have been coupled and agreed well with the results from magnetometry-alternating gradient field magnetometer (AGFM). The bulk magnetic characterization techniques are global and provide only the IF averaged over large number of magnetic entities whereas we have shown that MFM is capable of providing the accurate distance dependence of IF of the single nano magnetic unit.

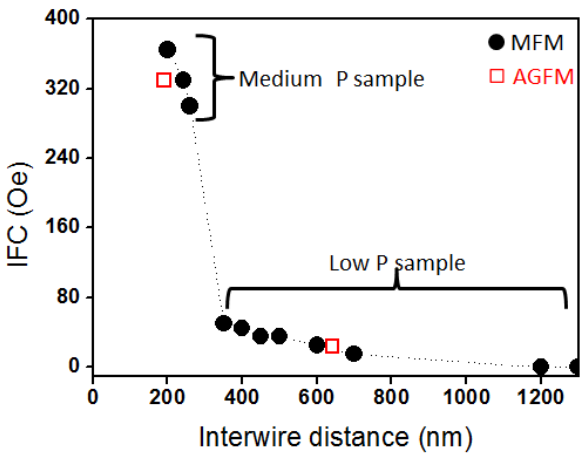


Figure 2: Graph showing the influence of decreasing the I_D on IF

Reference

[1] M. R Tabasum, F. Zighem, JDLT Medina, A Encinas, L Piraux and B Nysten, *J. Appl. Phys* 113, 183908 **(2013)**

[2] H. Schlorb, V. Haehnel, M. S. Khatri, A. Srivastav, A. Kumar, L. Schultz, and S. Fahler, *Phys. Status Solidi* B247, 10, 2364 **(2010)**

Utilisation des courbes de force pour l'étude à l'échelle nanométrique des charges piégées dans les diélectriques en couches minces

Christina VILLENEUVE-FAURE[a], Abderrahmane BOULARAS[a], Fulbert BAUDOIN[a], Laurent BOUDOU[a], Kremena MAKASHEVA[a,b], Gilbert TEYSSEDRE[a,b]

[a] *Université de Toulouse; UPS, INPT; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie);118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9, France*
[b] *CNRS ; Laplace ; F-31062 Toulouse France*

L'injection et l'accumulation de charges dans les matériaux diélectriques sont des phénomènes à l'origine de nombreuses applications (électrets, mémoires…) mais également de nombreuses défaillances (décharges électrostatiques, rupture diélectrique, vieillissement…). Pour comprendre et maîtriser ces phénomènes, des techniques de mesure de charge d'espace avec résolution spatiale ont été développées avec succès au cours des dernières décennies. Cependant, leur résolution reste incompatible avec l'étude des films minces (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) qui nous intéresse ici et l'amélioration de cette résolution difficilement réalisable par la voie incrémentale [1]. Pour atteindre une résolution à l'échelle nanométrique, il y a donc une nécessité de développer des techniques de mesure de charges d'espace par des principes différents.

Depuis de nombreuses années, les techniques dérivées de la microscopie à force atomique (AFM) telle que la microscopie à sonde de Kelvin (KFM) et la Microscopie à Force Electrostatique (EFM) nous renseignent à ces échelles. Toutefois, du fait de leurs limitations (faible sensibilité à la position verticale de la charge, modélisation complexe…) elles ne semblent pas adaptées à une mesure en 3 dimensions de la répartition de charges dans le volume de l'isolant.

Nous proposons donc d'utiliser la sensibilité des courbes de force (FDC) à la force électrostatique de façon à mettre au point une nouvelle méthode de mesure de la charge d'espace. Cette méthode, appelée EFDC (Electrostatic Force Distance Curve) permet la mesure directe de la force électrostatique induite par les charges piégées.

Pour démontrer les potentialités de cette technique, nous avons réalisé des injections de charges localisées dans des films minces de SiO_xN_y déposés par procédé plasma. Les conditions de dépôt ont été adaptées en fonction des propriétés électriques souhaitées [2]. Le choix d'un matériau isolant, présentant une rétention de charges variable en fonction de sa composition, nous a permis d'évaluer les potentialités de la méthode en comparant les résultats obtenus en KFM aux profils de force électrostatique. L'injection de charges et les mesures KFM et EFDC ont été réalisées sous azote, après étuvage à 100°C de l'échantillon, pour s'affranchir de l'influence de la couche d'eau résiduelle.

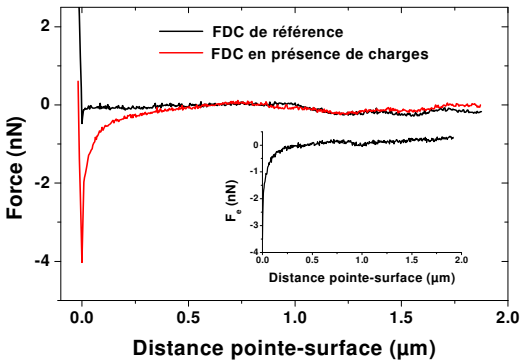


Figure 1. Effet des charges injectées sur la mesure FDC en phase d'approche. En insert, la force électrostatique résultante Fe (EFDC).

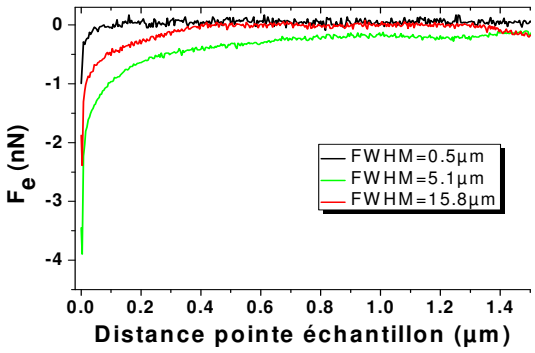


Figure 2. Influence de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du spot de charges sur la courbe de force électrostatique (maximum de potentiel KFM égal à 0.9V).

La fig. 1 compare la courbe de force en phase d'approche en présence et en absence de charges piégées dans la couche diélectrique. La soustraction des deux signaux nous permet d'extraire la courbe de force électrostatique comme indiqué dans l'insert. La fig. 2 compare quant à elle les courbes EFDC pour trois conditions d'injection de charges pour lesquelles les profils KFM présentent un maximum de potentiel identique dans les trois cas mais une répartition latérale différente. La forme de la courbe EFDC ainsi que son maximum sont fortement influencés par la largeur de la distribution de charges. De plus, nous avons pu montrer que le maximum de la force électrostatique était également modifié par la densité de charges (ou le potentiel) et par sa position dans la couche (plus ou moins éloignée de la surface). Par conséquent l'EFDC est sensible à la localisation des charges dans le volume ainsi qu'à leur densité.

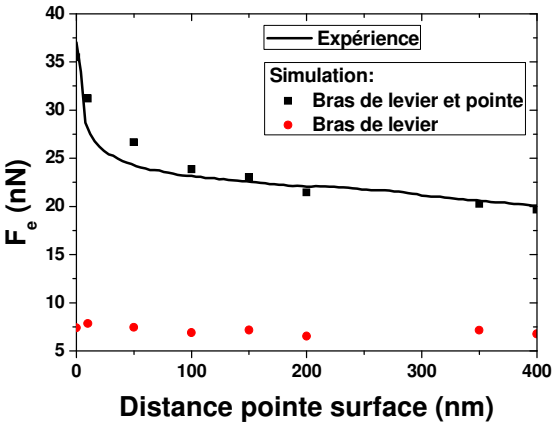


Figure 3. Contribution de la pointe et du bras de levier à la force électrostatique. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Pour pouvoir remonter à un profil de charges à partir de la courbe EFDC, un modèle électrostatique par éléments finis de la pointe AFM et du bras de levier a été développé sous COMSOL [3]. La première étape consiste à valider notre modèle dans une approche simple : pointe à la masse et potentiel appliqué en face arrière de la couche diélectrique. La détermination de la force se fait alors à partir du champ obtenu en résolvant les équations de Maxwell (en l'absence de charges). Nous avons ainsi pu montrer que la forme de la courbe de force était très sensible à la géométrie de la pointe (forme et rayon de courbure) alors que, comme le montre la fig. 3, le bras de levier ne rajoute qu'une composante continue.

Un modèle tridimensionnel a été développé en considérant la géométrie réelle de la pointe (pyramide à 3 cotés) dont les paramètres (rayon de courbure et angle d'ouverture) ont été déterminés par Microscopie Electronique à Balayage. Un très bon accord a été obtenu entre les courbes simulées et expérimentales (fig. 3). Ces résultats pourront ensuite être utilisés pour reproduire la courbe EFDC obtenue à l'aide d'un spot de charges.

Références

[1] Teyssedre G., Villeneuve C., Pons P., Boudou L., Makasheva K. and Despax B., *Annual Report IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)* **2012**, 234-237.
[2] Makasheva K., Despax B., Boudou L. and Teyssedre G., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2012,** *19*, 1195.
[3] Boularas A., Baudoin F., Villeneuve-Faure C., Clain S. and Teyssedre G., *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 084106.

La Piezoresponse Force Microscopy est elle capable de prouver que $GaFeO_3$ est ferroélectrique ?

Simon MARTIN, Nicolas BABOUX, Anna DEMCHENKO, Nathalie VIART, François ROULLAND, Christophe LEFEVRE, David ALBERTINI, Philippe HAMOUMOU et Brice GAUTIER

Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Université de Lyon, UMR CNRS 5270, 7, avenue Capelle 69621 VILLEURBANNE France
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 UdS-CNRS, Strasbourg, 67034, France

Les matériaux multiferroïques font l'objet d'un effort de recherche particulièrement intense pour leurs applications dans le domaine de l'électronique. Ils ont en effet la particularité de présenter au moins deux propriétés ferroïques remarquables. $BiFeO_3$, le plus étudié d'entre eux, est par exemple à la fois ferroélectrique et ferromagnétique [1]. L'existence de deux états stables de polarisation et d'aimantation les rendent particulièrement attractifs pour des applications de type « mémoires » magnétiques où l'aimantation est renversée par un champ électrique (effet magnéto-électrique), beaucoup plus facile à mettre en œuvre et moins consommateur d'énergie.

$GaFeO_3$ (GFO) est également un candidat sérieux pour la multiferroïcité car il est potentiellement ferrimagnétique et ferroélectrique à température ambiante [2]. Des échantillons de GFO ont été élaborés par ablation laser (PLD) et leurs propriétés électriques à l'échelle nanométrique ont été étudiées par Conductive AFM et Piezoresponse Force Microscopy (PFM). Les mesures électriques macroscopiques (courbes Intensité-Tension) soulignent l'importance des courants de fuite malgré l'épaisseur relativement importante de la couche (environ 40 nm). Ces courants du fuite sont également mesurés à l'échelle nanométrique : les courbes Intensité-Tension obtenues par C-AFM sont très asymétriques et présentent des tensions de seuil assez basses (-1,5 V et 3,5 V environ, Figure 1). De plus, lorsque les tensions appliquées sont plus importantes, un effet de capture de charges est mis en évidence par le décalage des courbes entre la rampe croissante et la rampe décroissante de tension.

Or, la ferroélectricité de $GaFeO_3$ a été très peu étudiée et seule une étude expérimentale en fait état dans une composition différente dont la température de Curie est basse (100 K) [3]. Établir expérimentalement la ferroélectricité de GFO dans une composition possiblement ferroélectrique à température ambiante reste donc pour l'instant à faire.

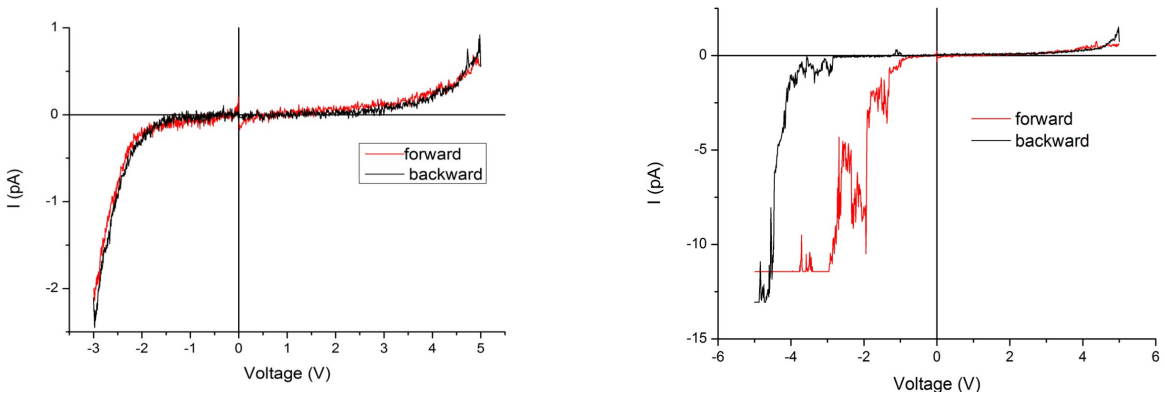


Figure 1 : Courbes Intensité-Tension obtenues par C-AFM sur l'échantillon de GFO. La tension est appliquée sur l'électrode inférieure (pointe à la masse). Gauche : la tension négative est arrêtée à -3 V. Droite : la tension négative est portée à -5 V : un phénomène de capture de charges est probable.

L'objectif de cette communication est de souligner en quoi la caractérisation par PFM de ce type de couche n'a rien d'univoque et quelles sont les stratégies pour améliorer la confiance qu'on peut mettre sur les résultats obtenus par PFM. En effet, outre le fait que le coefficient piézoélectrique de GFO est très faible [4], la présence des courants de fuite complique sérieusement l'interprétation des images et cycles d'hystérésis obtenus. En effet, le faible rapport signal sur bruit obtenu en PFM à basse fréquence [2] contraint à passer en haute fréquence, près de la fréquence de résonance, avec les inconvénients qu'on connaît (toute variation de l'interaction pointe-échantillon provoque le décalage de la fréquence de résonance et complique l'interprétation des images PFM). Il est donc nécessaire de maîtriser la position de la fréquence de résonance pendant les mesures PFM en utilisant le mode « Dual Frequency Resonance Tracking » (DFRT). En outre, des images PFM très convaincantes ont déjà été obtenues sur des échantillons qui ne peuvent pas être soupçonnés d'être ferroélectriques, comme le $LaAlO_3$ très fin amorphe [5], ce qui illustre le fait qu'il n'est plus possible, sur certains échantillons, de se soustraire à quelques vérifications.

La Figure 2 montre une image PFM (phase) obtenue après l'écriture artificielle de domaines dans GFO par l'application de tensions de +5 V (carré extérieur) et -5 V (carré intérieur)(l'application de tensions inférieures aboutit à l'absence de signal). Des domaines sont parfaitement visibles, avec un contraste bruité mais indiscutable. Mais outre le mauvais rapport signal sur bruit malgré l'utilisation du mode DFRT, on constate une disparition progressive du signal, dont il ne reste rien après une heure.

Les cycles d'hystérésis obtenus sur cet échantillon sont présentés également en Figure 2. Le mode choisi pour faire la mesure est dit « mode rémanent » : des impulsions de tension sont appliquées sur l'échantillon, de durée contrôlée, et la mesure PFM est effectuée à champ électrique nul après un temps d'attente également configurable. Pendant la mesure des cycles, la fréquence de résonance reste régulée par le mode DFRT, de manière à ce que le décalage en phase obtenu ne soit pas dû à une variation de la fréquence de résonance. Les cycles mesurés de cette façon sont presque parfaits : deux états apparents de polarisation séparés de 180° sont visibles dans une figure d'hystérésis tournant dans le bon sens. Mais malgré cela le doute doit subsister : si on augmente le temps d'attente entre la fin de l'impulsion de tension et la mesure PFM, les cycles s'écroulent, ce qui souligne l'instabilité du signal (comme en imagerie). Les cycles obtenus en mode « in-field » (on applique cette fois une rampe de tension et non des impulsions) ne sont pas non plus concluants à cause des courants de fuite.

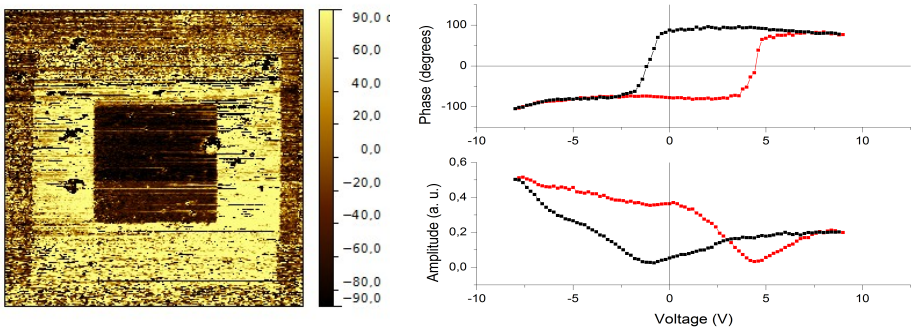


Figure 2, Gauche : Image PFM en phase après écriture de domaines avec la pointe AFM. On note le mauvais rapport signal sur bruit. L'image disparaît au bout d'une heure environ. Droite : cycle d'hystérésis obtenus en mode « rémanent » en phase (haut) ou amplitude (bas), montrant deux états de polarisation apparente séparés de 180° et une courbe en papillon typique des échantillons ferroélectriques. Les cycles tournent dans le bon sens.

Un autre indice troublant est la quasi-parfaite coïncidence entre les tensions coercitives mesurées pendant les cycles d'hystérésis et les tensions de seuil d'injection mesurées pendant les rampes I-V effectuées en C-AFM.

Il faut donc sérieusement se demander si tout le signal n'est pas dû à la capture de charges dans GFO au cours de l'application des tensions et tenter de développer des stratégies pour dissocier le signal électrostatique et le signal PFM. Nous montrerons donc des mesures PFM effectuées avec des pointes de différentes raideurs à différentes fréquences et dans différentes conditions expérimentales, qui permettront d'avancer vers une conclusion quant à la ferroélectricité de GFO. Nous conclurons en donnant des recommandations pour éviter les affirmations hâtives lorsque la ferroélectricité d'une couche mince et/ou fuiteuse doit être établie.

Références

[1] Dan Xie, Xueguang Han, Rui Li, Tianling Ren, Litian Liu, and Yonggang Zhao, *Appl. phys. Lett.* **2010**, 97, 172901
[2] A.Thomasson, S.Cherifi, C.Lefevre, F. Roulland, B.Gautier, D.Albertini, C. Meny, and N. Viart Room temperature multiferroicity in $Ga_{0.6}Fe_{1.4}O_3$:Mg thin films, *J. Appl. Phys.*,**2013**, 113, 214101
[3] R. Saha, A. Shireen, S. N. Shirodkar, U. V. Waghmare, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao, *Solid State Commun*., **2012**,*152, 1964*
[4] D. L. White, Bull. Am. Phys. Soc., **1960,** 5, 189
[5] A. S. Borowiak, N. Baboux, D. Albertini, B. Vilquin, G. Saint Girons, S. Pelloquin, B. Gautier, *Appl. Phys. Lett.,* **2014,** 105(1), 012906

Formation de nano-filaments d'or à l'apex de pointes AFM

Saïd BAKHTI[*], Nathalie DESTOUCHES[*], **Christophe HUBERT[*]**, Stéphanie REYNAUD[*], Francis VOCANSON[*], Thierry EPICIER[**]

[*]*Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Université de Lyon, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, France.*
[**] *Laboratoire Matériaux Ingénierie et Science, UMR CNRS 5510, INSA de Lyon, France*

La formation ou l'accroche de filaments métalliques à l'extrémité de pointes de Microscope à Force Atomique (AFM) suscite un intérêt dans de nombreuses applications de microscopie en champ proche. Ainsi, la présence d'un filament conducteur permet par exemple un gain notable en résolution sur des mesures locales de conductivité électrique, comparées à celles effectuées en utilisant des pointes commerciales sur lesquelles une couche mince conductrice est déposée [1]. Lorsque des nanoparticules d'or ou d'argent sont fixées à l'extrémité de pointes AFM, les résonances plasmon de ce type de nanostructure, caractérisées par une forte concentration du champ proche électromagnétique autour de la particule, peuvent être utilisées à profit pour par exemple exalter l'émission Raman de surface [2].

Dans ce travail, nous présentons une méthode de formation de nano-filaments d'or à l'apex de pointes conductrices (commerciales) AFM. Le principe de cette méthode réside en une réduction électrolytique d'ions métalliques à l'extrémité de la pointe. Les ions métalliques servant de précurseurs au filament sont imprégnés dans une couche mince de silice méso-poreuse, elle-même déposée sur un substrat conducteur d'ITO. La réaction de réduction des ions d'or est ainsi initiée en appliquant une différence de potentiel entre la pointe conductrice et le substrat conducteur. L'application d'un potentiel négatif à la pointe AFM permet ainsi non seulement de former des nanostructures métalliques sur la surface de la couche de silice [3], mais également d'initier la formation d'un filament métallique fixé à l'apex de la pointe. Cette technique permet de générer des filaments dont la longueur varie de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de long, pour une épaisseur allant de 5 à 15 nm (Figure 1). Leur faible rayon de courbure comparé à celui de la pointe support permet d'obtenir un gain sensible dans la résolution d'images topographiques (Figure 1).

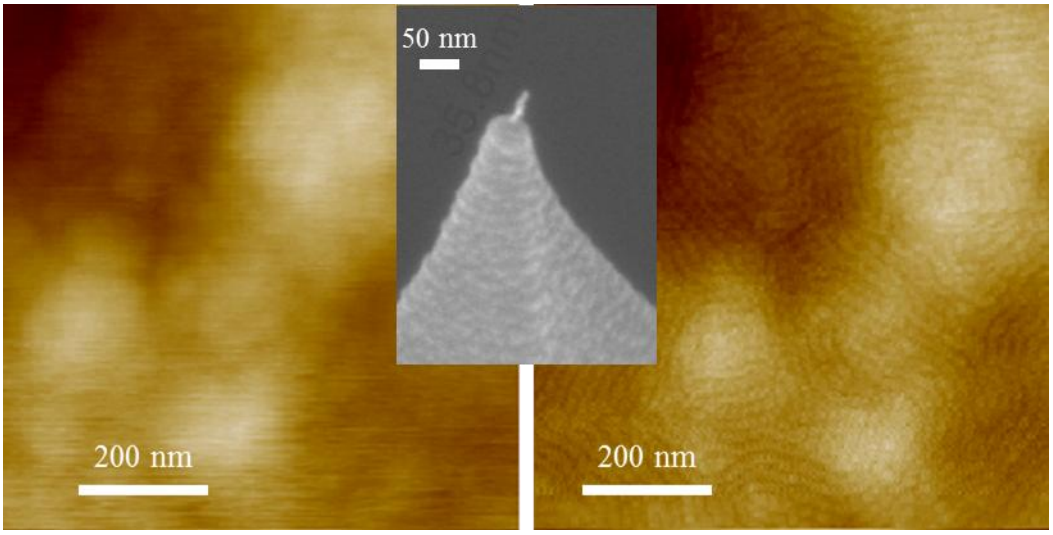


Figure 1 : Images topographiques AFM de la surface d'une couche de silice méso-poreuse avant (gauche) et après (droite) formation d'un nano-filament d'or en extrémité de pointe AFM. Une image du filament, réalisée par microscopie électronique à balayage, est présentée au centre de la figure.

Références

[1] Hong, S.S. ; Cha, J.J. ; Cui. Y. *Nanoletters* **2011**, *11*, 231

[2] Stöckle, R.M. ; Suh, Y.D. ; Deckert, V. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 131

[3] Bakhti. S.; Biswas, S.; Hubert, C; Reynaud, S.; Vocanson, F.; Destouches, N. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7494

Caractéristiques Electriques d'un Transistor NMOS multi-grilles intégré : Distinction des modes SCM et SSRM

[a]**Rosine COQ GERMANICUS**, [a]Insaf LAHBIB, [b]Patrick JEAN, [a]Patrick MARTIN, [b]Patrice GAMAND, [b]Guy IMBERT, [a]Philippe DESCAMPS

[a] CRISMAT-LaMIPS, Laboratoire commun ENSICAEN, UCBN, NXP-Semiconductors, PRESTO-Engineering, UMR CNRS 6508 6 boulevard Maréchal Juin 14050 Caen France.
[b] NXP Semiconductors, Campus Effiscience Colombelles, France.

Ces dix dernières années, les modes électriques Scanning Capacitance Microscopy (SCM) et Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM) [1] [2], se sont positionnés comme des techniques performantes de caractérisation 2D et 3D des niveaux et type de dopants actifs des matériaux semi-conducteurs. Le mode SCM détermine la capacité différentielle $\delta C/\delta V$ de la structure MOS constituée de la pointe conductrice (M) en contact sur l'échantillon semi-conducteur (S) recouvert d'une couche d'oxyde thermique ou natif (O) [3]. Une tension V_{dc} est appliquée à la capacité MOS et crée ainsi une zone de déplétion sous le contact. En superposant une tension V_{ac} de plusieurs kHz, la capacité différentielle $\delta C/\delta V$ est mesurée en chaque point du scan. Le deuxième mode électrique SSRM repose sur la mesure du courant circulant à travers le système pointe échantillon. Une tension continue est appliquée à l'échantillon lorsque la pointe AFM conductrice est en contact avec la surface à analyser. Grâce à un amplificateur logarithmique, la résistance totale du système pointe-échantillon est mesurée. Ces deux modes permettent de caractériser les distributions de dopants actifs des couches, garantissant une forte sensibilité pour les dopages de 10^{15} at/cm^3 à 10^{20} at/cm^3 avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques nm [4]. Les expérimentations sont souvent réalisées sur des matériaux dopés, lors de la fabrication de composants microélectroniques sans les couches de métallisation.

Nous proposons de déterminer, les cartographies des propriétés électriques locales, des couches de silicium d'un composant CMOS, en fin de fabrication juste après les étapes de diffusion et de métallisation. L'échantillon considéré est un transistor NMOS multi-grilles intégré en technologie CMOS90nm NXP développé pour des applications RF. Le transistor est composé de douze cellules élémentaires NMOS répétées cent fois. Afin d'accéder à la tranche du silicium et donc à la structure du composant, l'échantillon a été préparé par micro-clivage sur SELA. Une vue MEB (Microscope Electronique à Balayage) est présentée sur la figure 1. Nous pouvons observer les six couches de métallisations « back-end » ainsi que le substrat de silicium avec la structure NMOS répétée. Notons de plus, que le contact source du composant est relié au substrat, la figure1 montre le schéma électrique de l'échantillon.

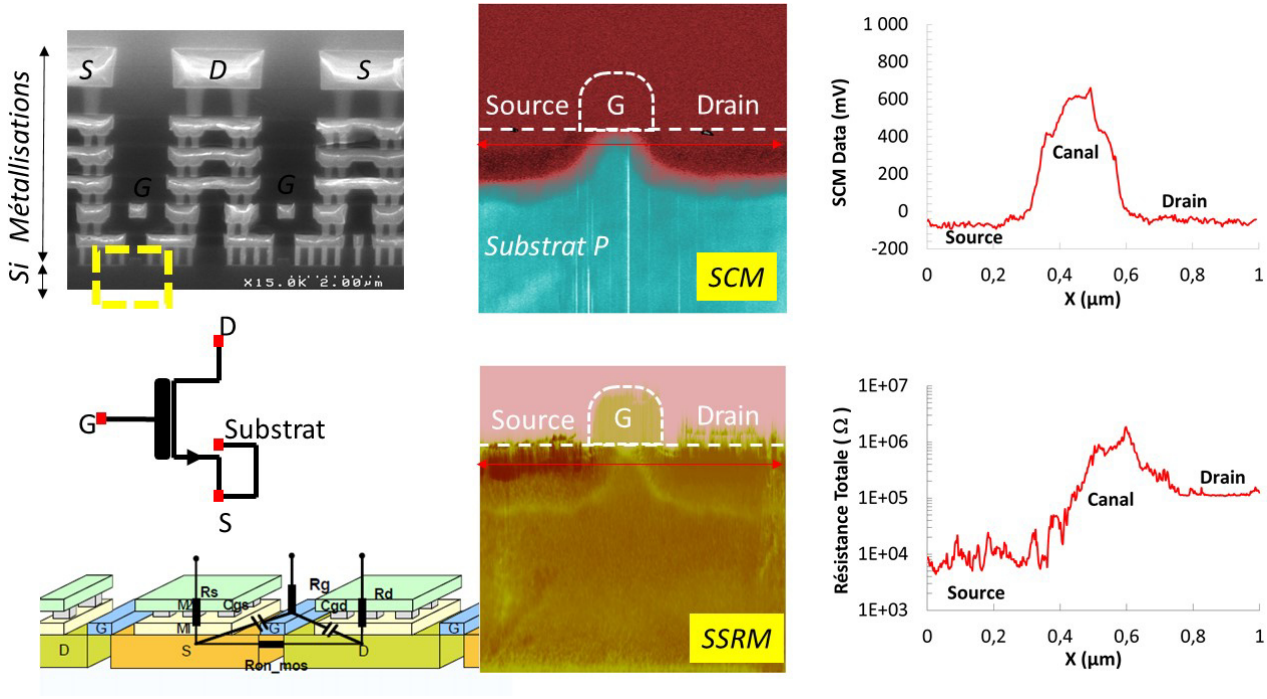


Figure 1 : Mesures SCM et SSRM d'une cellule élémentaire du NMOS. Vue MEB de la tranche du composant, schéma électrique équivalent avec la source connectée au substrat. Cartographies SCM et SSRM (1,2 µm x 1,2 µm), profils correspondants le long de la structure source, canal, drain.

Les cartographies SCM et SSRM révèlent la structure : source, grille et drain de la cellule élémentaire NMOS. Le mode SCM, sensible aux niveaux de dopage actif du semi-conducteur ainsi qu'à la qualité de l'oxyde [4], indique un même niveau de dopage de type N pour la source et le drain. Les zones implantées, après diffusion s'étendent sur une profondeur de 200 nm dans le substrat de silicium. L'acquisition SSRM indique la même profondeur pour les deux zones implantées mais elle met en lumière une distribution de la résistivité de la couche différente entre le drain et la source. En effet, au niveau de la source apparaît une zone de 100 nm environ de profondeur dont la résistance mesurée est inférieure d'un facteur 10 par rapport au drain. Dans ce mode SSRM, une force d'appui suffisante est appliquée sur la pointe pour créer une zone de transformation du silicium appelé Si βtin [5]. Lorsqu'une tension V_{dc} est fixée, la résistance totale mesurée est la somme de quatre résistances : $R_{Totale\ Mesurée} = R_{Pointe} + R_{Spreading\ Resistance}$ (Dopage) + $R_{Echantillon} + R_{Contact}$ [6]. Quelque soit la position de la pointe AFM, les résistances R_{Pointe} et $R_{Contact}$ sont constantes. La « Spreading Resistance » correspond à la contribution de la résistance du contact de type Schottky entre la pointe conductrice et l'échantillon, elle dépend du niveau de dopage actif. Dans notre cas, la composante $R_{Echantillon}$ inclue la résistance des six couches de métallisations du composant, dépendant de la localisation. La source étant reliée au substrat, en fonction de la position de la pointe (source ou drain) les lignes de courant, circulant de la pointe jusqu'au « chuck » sont différentes. Les mesures SSRM comportent ainsi la signature des niveaux de dopages mais aussi des résistances locales des couches métalliques du composant. Une étape supplémentaire de quantification avec un échantillon de calibration, permettra d'évaluer le modèle équivalent réel des jonctions source/grille/drain du transistor.

Pour conclure, les deux modes électriques SCM et SSRM, ont été mis en œuvre afin d'étudier les propriétés électriques des couches silicium d'un transistor NMOS multi-grilles comportant les zones d'implantation des étapes de « front end » mais aussi les couches de métallisations du « back end ». Les deux acquisitions, permettent de mettre en évidence la profondeur réelle de la couche d'implantation de phosphore après diffusion de 200 nm. La distinction entre les deux modes révèle un gradient de la résistivité de la source avec une zone de 100 nm de profondeur présentant une résistivité équivalente inférieure.

Remerciements

Nous tenons à remercier Guillaume AUDOIT pour la préparation de l'échantillon sur la plateforme de nano-caractérisation du CEA LETI.

Références

[1] P. Eyben, W. Vandervorst, D. Alvarez, M. Xu, and M. Fouchier, *Scanning Probe Microscopy*, Springer New York, 31 (2007).
[2] P. De Wolf, R. Stephenson, T. Trenkler, T. Clarysse, T. Hantschel, and W. Vandervorst, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 18, 361 (2000).
[3] R. Coq Germanicus, E. Picard, B. Domenges, K. Danilo, and R. Rogel, Applied surface science, 253, 6006 (2007).
[4] F. Giannazzo, D. Goghero, and V. Raineri. Journal of Vacuum Science & Technology B, **22**, 2391 (2004).
[5] V. Domnich and Y. Gogotsi, *Reviews on Advanced Materials Science*, **3**, 1 (2002).
[6] P. Eyben, D. Alvarez, T. Clarysse, S. Denis, and W. Vandervorst, *AIP Conference Proceedings*, **683**, 685 (2003).

Détermination théorique du champ électrostatique local dans une jonction pointe-surface

Benoit EYDOUX, Xavier BOUJU

Nanosciences group, Cemes-CNRS, UPR 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 TOULOUSE cedex 4

Lorsqu'une jonction pointe-surface est polarisée par une tension, il apparaît un champ électrostatique dont la distribution spatiale peut s'avérer complexe. Une exaltation de ce champ se manifeste à l'extrémité de la pointe. Une telle configuration est bien entendu celle rencontrée en microscopie à effet tunnel (STM), ou en microscopie à force atomique dans le mode Kelvin (KPFM). Cette distribution est rendue encore plus singulière lorsque l'on traite le cas d'isolants en couche mince déposés sur un substrat métallique avec, ou non, la présence d'adsorbats moléculaires.
Une méthode numérique du calcul du champ électrostatique en tout point de la jonction pointe-surface polarisée est présentée. Le système de référence est composé des deux électrodes, similaires à celles d'un condensateur plan. La méthode consiste à perturber cette référence par ajout de la pointe, de la surface et des adsorbats, et ce, atome par atome (Fig. 1). Ce processus crée une distorsion de la contribution du potentiel électrique initial et le potentiel résultant est obtenu de manière auto-cohérente en utilisant la méthodes des susceptibilités localisées du champ (ou propagateur du champ) par résolution de l'équation de Fredholm [1,2].
Cette méthode s'avère peu coûteuse en temps de calcul, et elle permet d'être implémentée dans un AFM numérique [3] avec un module KPFM. Une autre application possible réside dans la simulation de processus de manipulation par champ induit [2]. La présence du champ électrostatique exalté en bout de pointe engendre l'apparition d'une énergie d'induction qui peut modifier l'état d'adsorption d'une molécule sous la pointe.

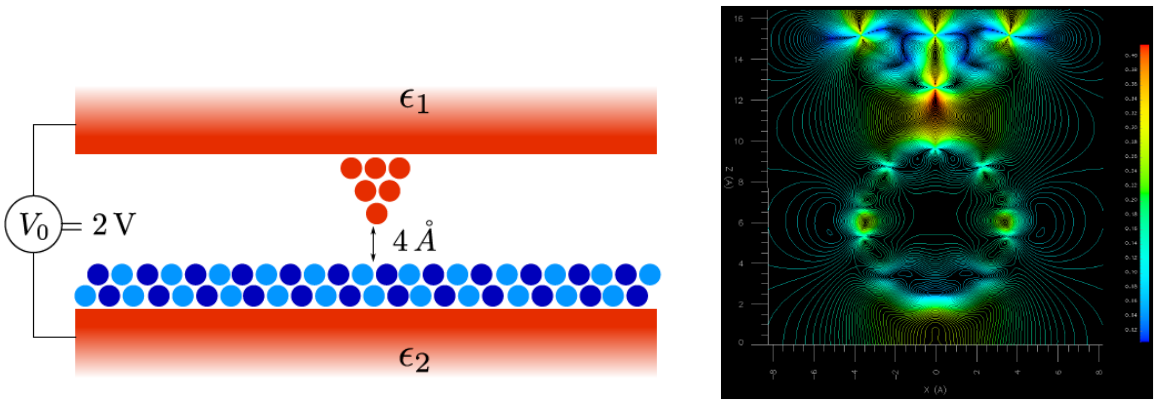


Fig. 1. (à gauche) Jonction typique où la pointe, la surface et un éventuel adsorbat (non représenté) sont traités discrètement. (à droite) Carte du champ électrostatique entre une pointe STM et une molécule de C_{60} adsorbée.

Ces travaux sont financés par le projet européen PAMS (contrat N°610446).

[1] M. Devel, C. Girard, C. Joachim. *Phys. Rev. B* **53**, 13 159 (1996).
[2] X. Bouju, M. Devel, C. Girard. *Appl. Phys. A* **66**, S749 (1998).
[3] F. Castanié, L. Nony, S. Gauthier, X. Bouju. *J. Phys. Chem. C* **117**, 10492 (2013).

Caractérisation du dopage de nanofils de ZnO par SCM et par la méthode de capacité-tension (C-V) pour des applications optoélectroniques

L. Wang[1], J. Laurent[1], D. Albertini[1,2], P..Hamoumou[1,2], J.M. Chauveau[3], V. Sallet[4], F. Jomard[4], R. Brenier[5], G. Brémond[1, 2]

1. Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), CNRS UMR 5270, INSA Lyon, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne, France
2. Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM), INSA Lyon
3. Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA),CNRS UPR10, 06560 Valbonne Sophia Antipolis, France
4. Groupe d'étude de la matière condensée (GEMaC), CNRS UMR 8635, 45 avenue des Etats Unis, 78035 Versailles, France
5. Institut Lumière Matière (ILM), CNRS UMR 5306, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

Les nanofils semi-conducteurs présentent un intérêt considérable tant pour leurs aspects fondamentaux que pour les futures générations de composants électroniques et optoélectroniques. Le but est de réaliser une étude approfondie de dopage dans ces nanofils semi-conducteurs et en particulier dans le cas des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO), matériau qui présente un verrou technologique concernant l'obtention de dopage de type p.

Dans ce contexte, nous avons mesuré sur un nanofil individuel la présence de zone de charges d'espaces. L'AFM en mode électrique (SCM: Scanning Capacitance Microscopy) est particulièrement adapté à cet enjeu [1-4]. Ce mode consiste à appliquer une différence de potentiel alternative (V_{AC}) autour d'une valeur statique (V_{DC}) entre la pointe et l'échantillon pour alternativement accumuler ou déserter la zone du semi-conducteur placée sous la pointe. La capacité de la structure change alors et cette variation dépend de la concentration en porteurs de charge du semi-conducteur.

Nous avons développé une méthodologie de préparation des échantillons de nanofils de ZnO basée sur le remplissage par dip-coating de l'espace entre les nanofils suivi d'une procédure de polissage qui nous permet ainsi d'étudier le profil radial de dopage des nanofils comme le montre la figure 1 : alors que les mesures topographiques ne mettent pas en évidence les nanofils, le contraste entre les nanofils et la matrice est visible sur les données SCM et dC/dV amplitude grâce à la différence de réponse électrique des matériaux.

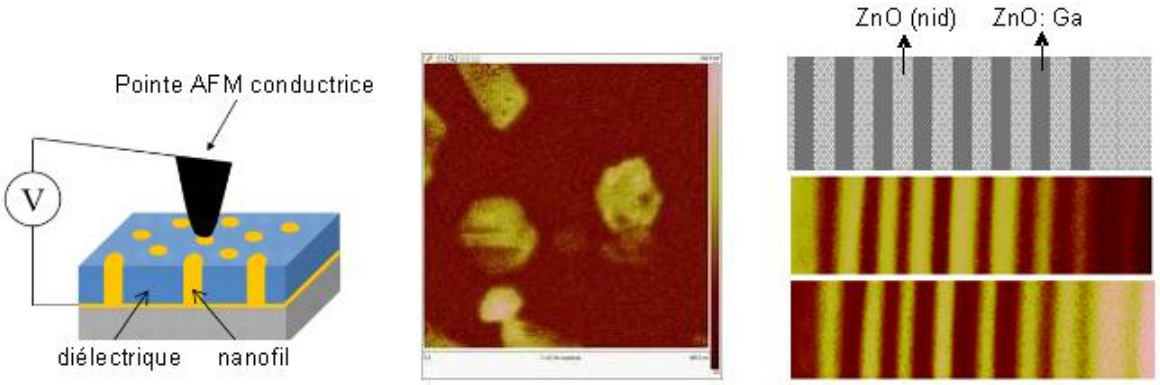


Figure 1: **(gauche)** Schéma de l'expérience: les rangs de nanofils sont immergés dans une matrice diélectrique ; le polissage permet d'aplanir l'échantillon et d'observer les nanofils en surface en coupe transverse ; La pointe AFM conductrice est en contact avec l'échantillon. **(milieu)** SCM amplitude image de nanofils de ZnO sur un substrat de silicium après toutes les étapes de préparation de l'échantillon. Les nanofils sont clairement détectés par SCM dans la matrice de silice. La pointe AFM est recouverte d'une couche métallique de PtIr. Taille de l'image: 800 nm x800 nm ; **(droite)** Structure multicouches d'un echantillon avec 8 couches de ZnO dopée avec Ga pour differentes concentrations (haut); SCM data signal (centre) et SCM amplitude (bas) pendant la mesure SCM sur la structure. Les couches sont bien distinguables.

Nous présentons les mesures réalisées sur deux échantillons multicouches de ZnO avec différents dopages au gallium. Nous montrons que les données SCM et les mesures SIMS sont en bon accord. A partir des résultats de l'echantillon multicouche, la concentration de porteur dans les nanofils est estimée autour de 3E18 cm^{-3}, ce qui est en bon accord avec le résultat d'étude sur un nanofil unique [5]. Notre méthode de cartographie 2D de dopants pourrait ainsi être généralisée à d'autres nanofils semi-conducteurs.

En même temps, nous avons essayé de mesurer la concentration de porteur de la collection des nanofils avec la méthode conventionnelle de mesure de capacité-tension à l'échelle macroscopique. Pour obtenir l'information de dopage dans les nanofils, la contribution de capacité de la matrice SiO_2 est soustraite, ce qui permet la comparaison du résultat avec celui du SCM.

Références

[1] WILLIAMS, C. C. Two-dimensional dopant profiling by scanning capacitance microscopy. Annual review of materials science, 1999, vol. 29, no 1, p. 471-504.
[2] OLIVER, Rachel A. Advances in AFM for the electrical characterization of semiconductors. Reports on Progress in Physics, 2008, vol. 71, no 7, p. 076501.
[3] LI, Y., NXUMALO, J. N., et THOMSON, D. J. Two-dimensional imaging of charge carrier profiles using local metal–semiconductor capacitance–voltage measurement. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1998, vol. 16, no 1, p. 457-462.
[4] SUMNER, J., OLIVER, R. A., KAPPERS, M. J., et al. Assessment of the performance of scanning capacitance microscopy for n-type gallium nitride. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2008, vol. 26, no 2, p. 611-617.
[5] Discussion avec Julien Pernot.

Suivi temporel par AFM du comportement des bactéries *Escherichia coli*

Ibtissem Gammoudi[1,2], **Marion Mathelié-Guinlet[1,5]**, Fabien Moroté[1], Christine Grauby-Heywang[1], Laure Beven[3], Daniel Moynet[4], Touria Cohen-Bouhacina[1]

[1] *Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), Université de Bordeaux, UMR CNRS 5798, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*
[2] *Cellule de transfert NanoPhyNov, ADERA, LOMA, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*
[3] *Institut National de la Recherche Agronomique, , UMR 1332 Biologie du Fruit et Pathologie, 33140 Villenave-d'Ornon,France*
[4] *Biothérapie des Maladies Génétiques et Cancers, Université de Bordeaux, INSERM U1035, 146 rue Léo Saignat, 33000 Bordeaux, France*
[5] *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac*

La compréhension de la formation des biofilms bactériens est indispensable à la fois pour des questions sanitaires, agro-alimentaires et plus largement industrielles. Plus particulièrement, l'évolution de ces biofilms fait l'objet d'une attention constante afin d'en caractériser le comportement et la dynamique au cours du temps et face à certaines "menaces" comme un traitement bactéricide par exemple. Des modèles génétiques de croissance et de reproduction ont ainsi montré par exemple que, contrairement aux idées reçues, les bactéries subissent les effets du vieillissement [1].

Aussi, avons nous choisi d'étudier la viabilité d'une population bactérienne de *Escherichia Coli* (*E. coli*), en caractérisant leur comportement morphologique et mécanique sur une période d'un mois, grâce à la microscopie à force atomique (AFM). Cette technique est pertinente pour l'observation de systèmes biologiques, non seulement par son caractère non invasif mais également par sa haute résolution spatiale et sa capacité à révéler les propriétés topographique et rhéologique de systèmes en divers milieux. Par ailleurs, nous avons, pour cette étude, privilégié l'étude à l'air en mode dynamique afin d'avoir accès à des détails de la coque bactérienne (notamment sur l'image de phase) peu visibles dans des milieux aqueux (eau ou tampon).

Dans un premier temps, les images de hauteur, obtenues en mode *tapping* à l'air, de bactéries en phase de croissance, montrent une population dense et homogène, les bactéries ayant une forme allongée et bombée (1.8 µm, 1.2 µm et 0.3 µm pour, respectivement, les longueur, largeur et hauteur), en accord avec la littérature. De plus, ces bactéries étant vivantes et donc les processus cellulaires assurés, des organisations particulières ont été mises en évidence. Outre les bactéries qui se structurent de façon aléatoire, nous avons observées des structures en palissade (Fig 1a), en file indienne (Fig 1b) et la formation de petits agrégats (Fig 1c). Souvent, les bactéries minimisent l'espace libre en adoptant des formes hexagonales et en s'imbriquant (Fig 1d). Plus spécifiquement, lors de la division cellulaire, les images de phase ont mis en évidence une différence de structuration au sein de la membrane externe entre les pôles mère et fille de *E. coli*, révélant un vieillissement de la première (Fig 1c).

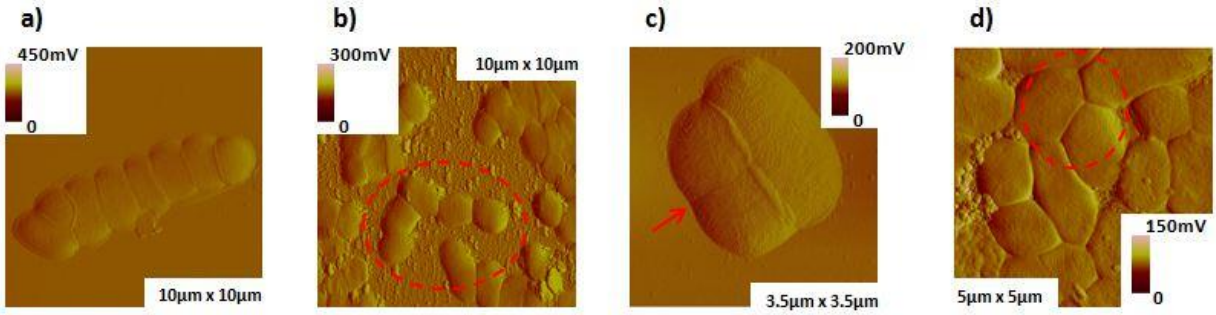


Figure 1 : Différentes organisations de la population bactérienne suivant certains processus cellulaires : (a) en palissade, (b) en file indienne, (c) en agrégat avec une bactérie en division (flèche). (Images d'amplitude obtenues en mode tapping)

Par ailleurs, et pour identifier les effets liés au vieillissement, un suivi temporel a été effectué et a montré les différentes étapes par lesquelles transite la population de *E. coli* (Fig 2). Après une semaine, un certain nombre de bactéries larguent déjà leurs composants intracellulaires, effet visible non seulement par la présence de déchets sur la surface mais également par une diminution du contraste topographique, les bactéries étant plus creuses. Notre étude suggère donc l'existence d'une transition entre des bactéries allongées et bombées, lorsqu'elles sont saines, et des

bactéries affaissées lorsqu'elles sont affaiblies. Quant aux composants intracellulaires libérés, ils constituent alors une source de nutriments pour les bactéries affaiblies, engendrant une légère augmentation de la population bactérienne saine après deux semaines. Finalement, au bout d'un mois, la surface est largement couverte par des bactéries mortes.

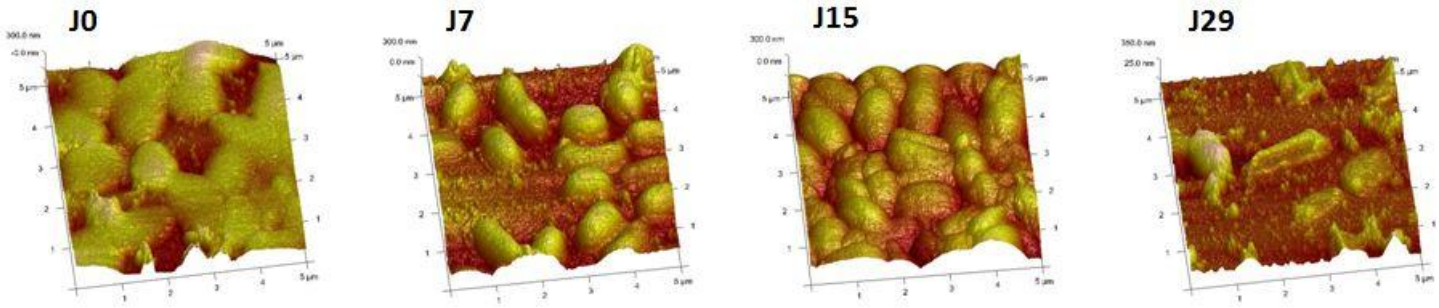


Figure 2 : Vieillissement de la population bactérienne au cours d'un mois. Mise en évidence de l'effondrement de certaines bactéries et du relargage de leurs composants intracellulaires. (Images de hauteur obtenues en mode tapping).

En dehors de ces aspects morphologiques, nous avons également mis en évidence des modifications structurelles de la membrane externe de *E. coli* accompagnant les changements morphologiques décrits ci-dessus (Fig 3). En effet, les images AFM de phase révèlent la structure en *ripples* des bactéries de départ, bien vivantes, opposée aux agrégats plus ou moins circulaires observés sur les bactéries affaiblies. Cette modification est probablement due à une réorganisation des molécules de lipopolysaccharide (LPS), constituants majeurs de la membrane bactérienne externe [2], face à un stress externe. Ces LPS se comporteraient comme des polymères transitant entre une conformation « libre et étalée » et une conformation repliée pour former des sortes de « bobines », selon que les bactéries sont dans des conditions normales ou stressantes. Quelle que soit la structure de cette membrane, différentes phases co-existent : certaines sous forme vitreuses, répulsives et d'autres plus dissipatives, sous forme plus ou moins de gel.

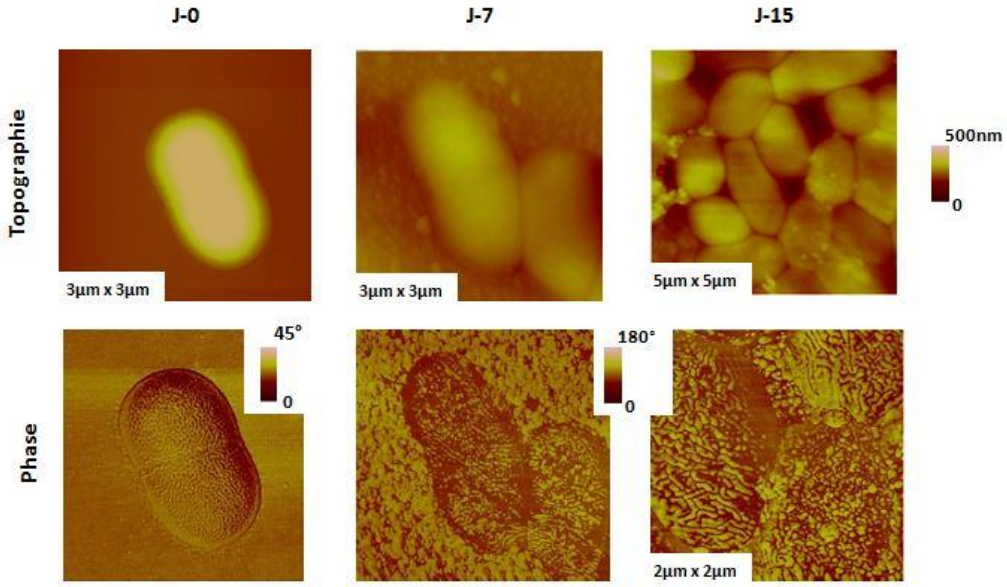


Figure 3 : Mise en évidence de la structuration particulière de la membrane externe de *E. coli* et son évolution au cours du temps, due à la réorganisation des molécules de LPS, constituants majeurs de cette membrane (Images de hauteur et de phase obtenues en mode tapping).

Références :

[1] Stewart, Eric J., Richard Madden, Gregory Paul, and François Taddei, *PLoS Biology* 3, no. 2 (**2005**)

[2] Deatherage, Brooke L., J. Cano Lara, Tessa Bergsbaken, Sara L. Rassoulian Barrett, Stephanie Lara, and Brad T. Cookson, *Molecular Microbiology* 72, no. 6 (**2009**)

Caractérisation mécanique de la paroi cellulaire du bois de tension en cours de maturation par microscopie à force atomique

Marie CAPRON [1], Michel Ramonda[2], Françoise Laurans[3], Olivier Arnould[1]

[1] *Laboratoire de Mécanique et Génie Civil (LMGC), CNRS, Université Montpellier 2*
[2] *Service commun CTM « champ proche », Université Montpellier 2*
[3] *INRA, UR588 Amélioration, Génétique et Physiologie Forestières, Orléans, France.*
marie.capron@univ-montp2.fr

Mots clefs : Bois de tension ; couche G ; maturation cellulaire ; CR-AFM ; nanoindentation

Les arbres maintiennent leur orientation en générant dans leurs tiges une contrainte périphérique asymétrique. La génération de cette contrainte se fait pendant la maturation cellulaire, phase qui commence après la différenciation des jeunes cellules filles au niveau du cambium et qui se poursuit par l'épaississement de la paroi jusqu'à la mort cellulaire. Chez les feuillus, l'asymétrie est générée par la formation d'un bois en très forte contrainte de tension sur la face supérieure de la tige inclinée. Le bois ainsi formé est appelé bois de tension et présente des caractéristiques microstructurales fortement distinctes du bois dit normal. Une caractéristique remarquable chez la quasi-totalité des espèces tempérées est que les fibres mettent en place une couche pariétale appelée couche gélatineuse, ou couche G, qui est non lignifiée et fortement mesoporeuse [1]. Il a été récemment montré, à l'échelle microscopique, que la mise en tension de la cellulose durant la maturation était synchrone à l'apparition de cette couche [2]. De nombreuses espèces tropicales, telles que le simarouba, ne se conforment pas au modèle de paroi du bois de tension à couche G observé chez les plantes tempérées. Les mécanismes de génération de contraintes dans les fibres du bois de tension, avec et sans couche G, restent mal connus. Ils sont actuellement l'objet de recherches dans le cadre du projet ANR « Stress in Trees » (ANR-12-BS09-0004). L'une des clés repose sur la connaissance de la cinétique spatiale et temporelle de rigidification des différentes couches de la paroi cellulaire au cours de la maturation parallèlement à la mise en tension des différentes couches.

Ainsi, les objectifs de nos recherches sont de mesurer la rigidification des différentes couches de la paroi cellulaire en fonction de la distance au cambium pour du bois de tension de peuplier et de simarouba, d'observer d'éventuels gradients de rigidité au sein des couches de la paroi et leur évolution au cours de la maturation et enfin de mettre en relation ces différentes évolutions avec celle de la mise en tension des microfibrilles de cellulose.

Les mesures mécaniques sont obtenues à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Le LMGC développe, et utilise depuis plusieurs années, en collaboration avec l'IES (R. Arinero, CNRS, Université Montpellier 2), une technique de caractérisation mécanique à l'échelle submicrométrique reposant sur la microscopie à force atomique à contact résonnant, dite CR-AFM [3]. Cette technique a été utilisée pour caractériser des cellules de bois matures [4-6]. Dans le cadre du projet ANR, cette technique nous permet de mesurer l'évolution du module de contact et, dans une moindre mesure, de l'amortissement suivant la direction axiale sur une séquence de cellules de bois en cours de maturation sur des échantillons de peuplier (Fig. 1) et de simarouba. Les résultats ainsi obtenus seront finalement comparés à des mesures de modules d'indentation obtenus par nanoindentation (L. Bonnet, S. Callas, L2C, CNRS, Université Montpellier 2).

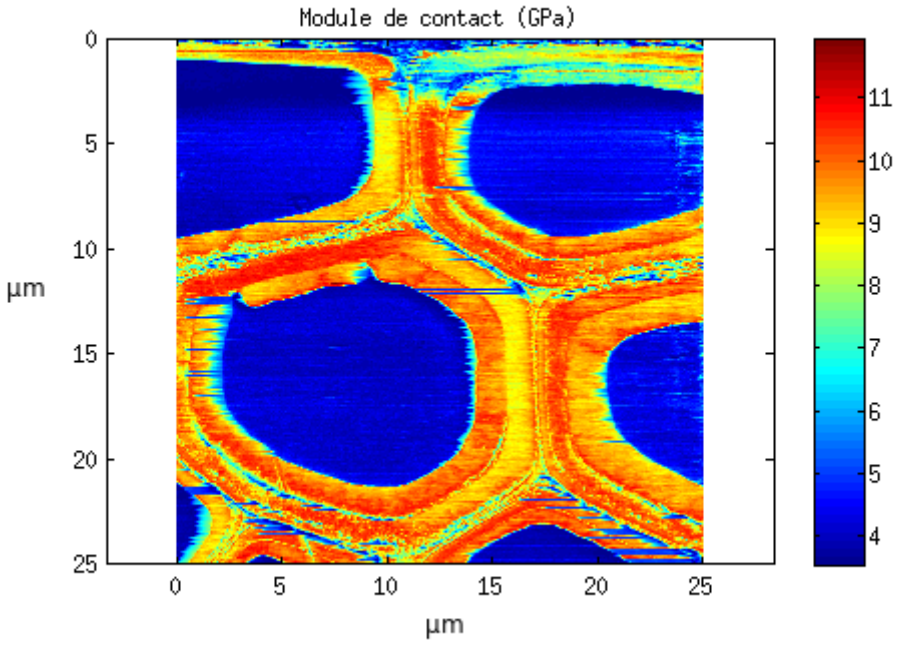


Figure 1 : Cartographie du module de contact (en GPa) de bois de tension de peuplier obtenue microscopie à force atomique avec le mode CR-AFM.

Références

[1] Chang, S.S. ; Clair, B. ; Ruelle, J. ; Beauchêne, J. ; Di Renzo, F. ; Quignard, F. ; Zhao, G.J. ; Yamamoto, H. ; Gril, J. *Journal of Experimental Botany* **2009**, *60,* 3023.
[2] Clair, B. ; Alméras, T. ; Pilate, G. ; Jullien, D. ; Sugiyama, J. ; Riekel, C. *Plant Physiology* **2011,** *155*, 562.
[3] Arinero, R. ; Lévêque, G. ; Girard, P. ; Ferrandis, J.Y. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78,* 6.
[4] Clair, B. ; Arinero, R. ; Lévêque, G. ; Ramonda, M. ; Thibaut, B. *IAWA Journal* **2003**, *24(3),* 223.
[5] Bytebier, K. *Thèse de doctorat, Université Montpellier 2* **2009**.
[6] Arnould, O. ; Arinero, R. Submitted to *Composites Part A*. **2014**.

Un AFM inclinable pour des expériences à sonde fibrée

Sébastien KOSGODAGAN ACHARIGE, Audrey STEINBERGER

Laboratoire de Physique de l' ENS de Lyon, CNRS UMR5672, 46 allée d'Italie, 69364 LYON cedex

Pour sonder des liquides, nous avons développé ces dernières années une technique d'AFM à sonde fibrée, inspirée des travaux de Xiong et al. [1], où les leviers AFM sont fonctionnalisés avec des sondes cylindriques qui peuvent être plongées dans un liquide sans immerger le levier, comme montré sur la figure 1. Ces sondes font typiquement quelques microns de diamètre et 200 à 300 µm de long.

Cette technique est la réplique à l'échelle micro de la technique de balance de Wilhelmy [2]. On peut mesurer les propriétés de surface (accrochage de la ligne de contact sur des défauts de la fibre, tension de surface) mais aussi les propriétés rhéologiques locales du fluide, même s'il est opaque.

Cependant, l'angle d'immersion de la fibre dans le bain liquide joue sur les mesures de force capillaire à cause du couple non négligeable qui s'exerce sur le levier. Il est également susceptible de jouer sur les mesures rhéologiques en influençant le couplage entre les modes de vibration de la fibre et ceux du levier que nous avons mis en évidence dans l'article [3].

Dans ce poster, nous décrivons le montage d'AFM interférométrique inclinable que nous construisons actuellement afin de pouvoir ajuster l'angle d'immersion de la fibre dans le liquide. Ce dispositif nous permettra non seulement de bien caractériser l'influence de l'angle d'immersion sur les mesures à sonde fibrée, mais aussi de pouvoir nous placer à l'angle idéal pour minimiser les effets parasites dans ce mesures.

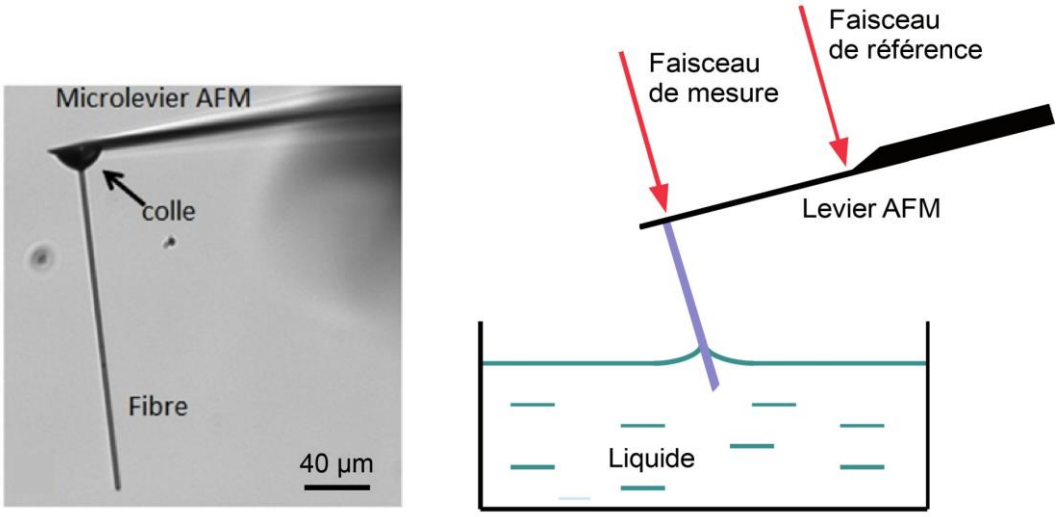


Figure 1 : A gauche, image optique d'un levier AFM fonctionnalisé avec une sonde cylindrique de 250 µm de long et 3 µm de diamètre. A droite, schéma représentant la sonde AFM fibrée partiellement immergée dans le fluide d'intérêt, ainsi que la position des faisceaux laser pour la mesure interférométrique de la déflexion du levier AFM.

Remerciements

Ce projet est soutenu financièrement par les ANR HiResAFM et NANOFLUIDYN. Nous remercions également Justine Laurent, Clemence Devailly, Raphaëlle Taub, Artyom Petrosyan et Ludovic Bellon pour leur aide et leurs conseils.

Références

[1] X. Xiong, S. Guo, Z. Xu, P. Sheng, P. Tong "Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology", *Physical Review E* **2009**, *80*, 061604

[2] A.W.Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, Wiley & Sons **1976**.

[3] C. Devailly, J. Laurent, A. Steinberger, L. Bellon, S. Ciliberto "Mode coupling in a hanging-fiber AFM used as a rheological probe", *EPL* **2014**, *106*, 54005

Etude du processus de gelification d'alginates par AFM

Frederic Dubreuil, Anna Wolnik, Luca Albertin, Karim Mazeau

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV-CNRS), BP53, 38041 Grenoble cedex 9, France

Les alginates sont des polysacharides naturels composes de blocs d'acide α-L-guluronique (unités G) et acide β-D-mannuronique (unités M). Une des propriétés intéressantes des alginates est leur capacité à former des gels en présence de cations divalents (principalement à partir de blocs G)

Nous avons développé au laboratoire une approche originale en utilisant les alginates comme source de briques élémentaires pour la synthèse de nouveaux matériaux polymères. Pour permettre la construction de systèmes présentant des propriétés physico-chimiques d'intérêt, il est nécessaire de disposer de relations structure/propriété fiables.

Dans cette optique nous étudions l'influence du type de bloc (G ou M) ainsi que de leur longueur sur les interactions inter chaînes au moyen de la microscopie à force atomique en mode spectroscopie de force. Pour ce faire nous avons modifié chimiquement les pointes utilisées classiquement en AFM et fonctionnalisé différents substrats.

Nous présenterons dans cette communication nos résultats portant sur les interactions entre les ions calcium et les différents blocs oligomères. Nous combinerons les résultats obtenus à partir des courbes de force avec ceux obtenus par modélisation moléculaire.

De plus, nous combinerons les techniques classiques d'imagerie AFM et TEM sur des polymères nouvellement synthétisés pour apporter des informations sur le processus de gélification et les structures formées par la complexation avec les ions calcium

Caractérisation des auto-assemblages moléculaires sur graphène par microscopie à effet tunnel et spectroscopie optique

Tessnim SGHAIER, Sylvain LE LIEPVRE, Ludovic Douillard, Céline Fiorini, Fabrice CHARRA

CEA Saclay, DSM/IRAMIS/SPEC/Laboratoire d'Electronique et de nanophotonique organique, CNRS UMR 3680

Les auto-assemblages moléculaires ont été étudiés extensivement sur le graphite HOPG [1]. Cependant, les caractéristiques physiques et pratiques de ce substrat freinent l'utilisation des auto-assemblages moléculaires dans le développement de nouveaux composants nanophotoniques. Le graphène, par sa flexibilité, sa transparence, sa conductivité et sa structure cristalline [2], serait un excellent support d'auto-assemblages moléculaires permettant l'exploitation de ceux-ci dans des nouveaux types de composants nanophotoniques organiques.

Nous étudions ici la possibilité d'utiliser le graphène comme support pour l'auto-assemblage de molécules de PTCDI en comparant les densités d'état électroniques obtenues par microscope à effet tunnel (STM) pour différents substrats, et en caractérisant l'auto-assemblage de PTCDI sur graphène CVD par STM et spectroscopie optique d'absorption.

Les dérivés de pérylènes, tels que le PTCDI, sont des composés chimiques particulièrement utiles pour la photonique organique,[3,4] et constituent un système modèle pour l'auto-assemblage en surface [5] y-compris sur graphene [6]. Il est composé d'un noyau d'électrons π conjugués fluorescent et, dans notre cas de chaînes alkyles permettant d'une part à la molécule de se fixer sur des substrats tels que le graphite, et d'autre part d'éloigner et d'organiser les parties fluorophore les unes par rapport aux autres.[7] L'organisation du PTCDI pourrait permettre des couplages dipôle-dipôle entre fluorophores, ce qui rendrait ce système particulièrement propice pour le couplage en champ proche avec d'autres systèmes, notamment plasmoniques.

A l'aide du microscope à effet tunnel (STM), on a étudié tout d'abord les densités d'états électroniques à la surface du graphite (HOPG), du graphène déposé en vapeur chimique (CVD) sur cuivre, et enfin du graphène CVD sur cuivre transféré sur quartz (Figure 1). On observe dans le cas du graphène une symétrie d'ordre 6 correspondant à la monocouche atomique de carbone. L'image STM du graphite montre une brisure de la symétrie d'ordre 6, due à l'interaction avec la couche sous-jacente décalée par rapport à la première et levant la dégénérescence entre ses différents atomes de carbone. On observe aussi que la rugosité du graphène est beaucoup plus importante que celle du graphite. On attribue cela aux aspérités du cuivre sur lequel le graphène a été déposé chimiquement en phase vapeur.

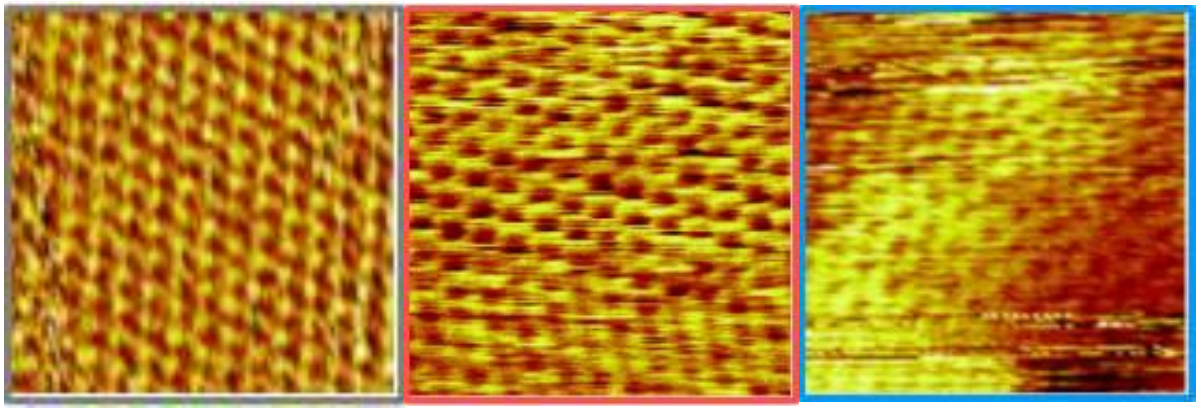


Figure 1 : Images STM (2.3×2.3 nm²) de HOPG (à gauche), de graphene CVD sur Cu (au centre) et de graphene CVD transféré sur quartz (silice fondue) ; image à l'air, non corrigé de la derive thermique. I_S=100pA, V_T=200mV.

On a ensuite comparé l'auto-assemblage de PTCDI sur le HOPG et le graphène CVD sur cuivre à l'aide du STM (Figure 2). Le PTCDI est préparé dans une solution de phényloctane, solvant non volatil, ce qui permet de travailler en phase liquide avec la pointe Pt:Ir du STM.

On remarque une signature différente du cœur conjugué entre le cas du HOPG et du graphène. Bien que la géométrie de l'arrangement des atomes de carbone à la surface des deux substrats soit identique, il semble que les molécules de PTCDI s'assemblent différemment. L'auto-assemblage s'établirait donc en fonction de la densité d'états électroniques de la première couche d'atomes, mais subirait aussi l'influence des couches sous-jacentes. La brisure de symétrie 6 observé par STM entre le HOPG et le graphène sans molécules de PTCDI montre que l'interaction des couches atomiques sous-jacentes est assez importante pour affecter la densité d'états électroniques à la surface du substrat, et donc modifier l'auto-assemblage des molécules de PTCDI à la surface de celui-ci.

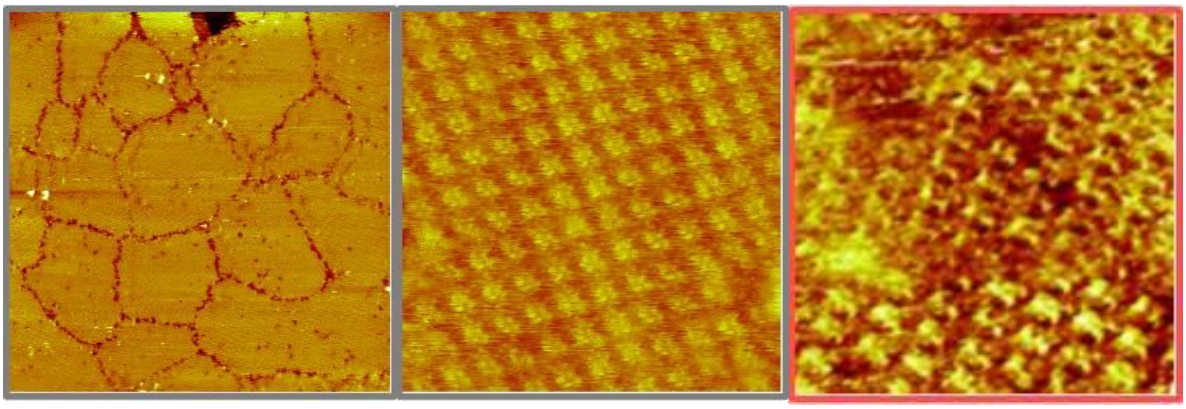


Figure 2 : Images STM du réseau formé à l'interface solution/solide par PTCDI-C_{13} sur HOPG (à gauche : 190×190nm²; au centre: 14×14nm²) et sur graphène CVD sur Cu (à droite: 11×11nm²)

La faible absorption optique de la monocouche de carbone du graphène permet d'utiliser la spectrométrie d'absorption en transmission pour caractériser l'auto-assemblage. (Figure 3) On observe un décalage en fréquence du pic d'absorption de 38nm vers le rouge ainsi qu'un élargissement spectral. On attribue le décalage spectral au couplage des fluorophores entre eux et avec le graphène qui permet l'absorption de photons moins énergétiques par la création de modes délocalisés sur les molécules couplées. La relaxation des excitations vibrationnelles des molécules présentes en monocouches plus importante que dans une solution pourrait expliquer l'élargissement des pics spectraux. Ce comportement spectral n'est pas sans rappeler celui des agrégats-J. [8]

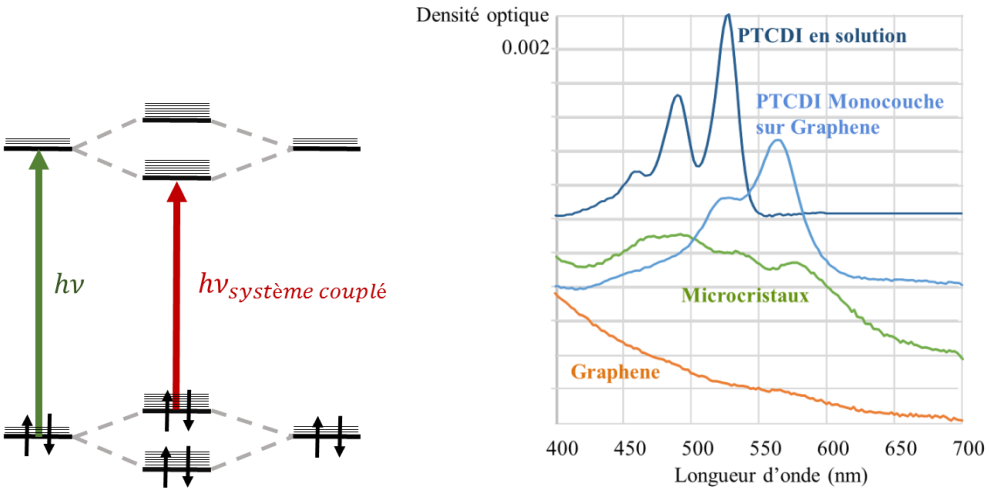


Figure 3 : Schéma énergétique montrant le décalage dans le rouge et l'élargissement spectral du au couplage de deux molécules. Spectres d'absorption du graphène, des microcristaux de PTCDI, du PTCDI auto-assemblé en monocouche sur du graphène sur quartz, du PTCDI en solution de phényloctane.

L'auto-assemblage du PTCDI sur le graphène semble être viable pour une utilisation plus poussée dans le développement de nouveaux composés de photonique organique demandant un couplage fort entre molécules fluorescentes et onde guidée. Il pourrait notamment ouvrir une voie vers des composants plasmoniques actifs à l'échelle nanométrique.

Références

[1] S. De Feyter and F. C. De Schryver, *Chemical Society Reviews*, **2003**, *32 3*, 139-150
[2] A.K. Geim, *Science*, **2009**, *324 5934*, 1530-1534
[3] Q. H. Wang, M. C. Hersam, *Nature Chemistry*, **2009**, *1 3*, 206-211
[4] D. S. D. W. T. OEKERMANN, *Journal of Applied Electrochemistry,* **1997**, *27 119*, 1172-1178
[5] T. Fritz et al, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. A,* **1998**,*314*, 279-284
[6] H. Yang et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.,***2013,***15,* 4939-4946
[7] C. Fiorini, F. Charra, *Opto-Electronics Review,* **2010,***18,* 376-383
[8] F. C. Spano, *Accounts of Chemical Research*, **2010**, *43 3*, 429-439

Remerciements

Ce travail bénéficie d'une aide de l'Agence Nationale de la Recherche portant la référence ANR-13-BS10-0006 (SAMPLE) et du RTRA Triangle de la Physique.

Etude ncAFM d'îlots de C_{60} sur un composé organique cristallin

Sara Freund[1], **Antoine Hinaut**[1], Rémy Pawlak[1], Shi-Xia Liu[2], Thilo Glatzel[1], Silvio Descurtin[2] et Ernst Meyer[1]

[1]*Department of Physics, University of Basel, Klingelbergstrasse 82, 4056 Basel*
[2]*Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern*

Les composés organiques cristallins restent peu étudiés en imagerie ncAFM. Ce type de matériau offre la possibilité de synthétiser des surfaces composées de différents éléments organiques et présentant différentes orientations moléculaires [1]. De plus ces cristaux présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications, notamment en optoélectronique.

L'adsorption des molécules de C_{60} sur la surface du sel de bis(benzylammonium)bis(oxalate)cupurate(II) (BNL) est présentée dans notre étude. BNL est un complexe moléculaire présentant une structure cristalline bidimensionnelle organisée en couches [2]. Les molécules de C_{60} ont été déposées sur la surface de BNL sous ultra vide par évaporation thermique.

Dans cette contribution, des images topographiques ncAFM haute résolutions à température ambiante de la surface de BNL seront présentées. Nous avons notamment mis en évidence les deux orientations présentes en surface comme indiquées sur la figure a). L'adsorption des molécules de C_{60} et leur organisation en deux formes d'îlots, triangulaires ou hexagonaux est aussi présentée (figure b). Une comparaison avec l'adsorption de C_{60} sur d'autres types de surface, principalement les cristaux ioniques est effectuée. Contrairement aux résultats sur les cristaux ioniques, nous n'avons pas mis en évidence un démouillage des îlots obtenus, même sur des échelles de temps importantes. En revanche, l'acquisition d'images haute résolution sur les ilots nous ont permis d'observer le changement de forme d'un îlot sous l'effet de la pointe AFM. Cette modification induite par la pointe est présentée. Enfin, des résultats sur la manipulation des îlots induite par l'opérateur sera présentée. Il nous à ainsi été possible de déplacer, de façon semi contrôlée, ces îlots sur plusieurs centaines de nanomètres.

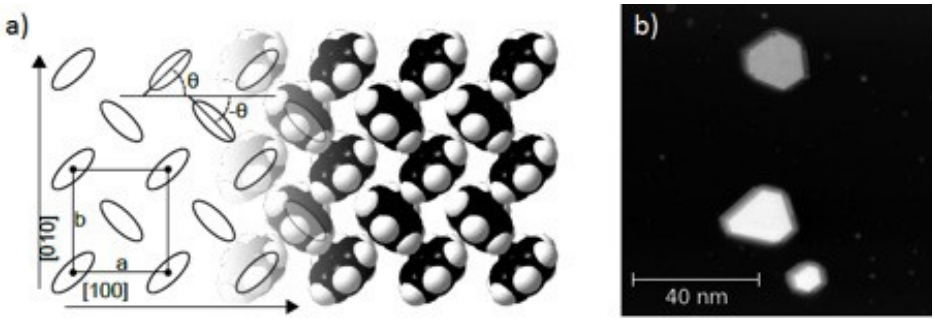


Figure : a) Schéma de la surface de du sel de bis(benzylammonium)bis(oxalate)cupurate(II) (BNL). Image topographique ncAFM d'ilots de C_{60} adsorbés sur la surface de BNL.

[1] G. Fessler, I. Zimmermann, T. Glatzel, E. Gnecco, P. Steiner, R. Roth, T. D. Keene, S.-X. Liu, S. Decurtins, et E. Meyer. *Appl. Phys. Lett. (2011),* 98(8), 083119.
[2] S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, P. Fischer, et A. Hauser. *Mol. Cryst. Liq. Sci. Technol. (1997)*, Sec A 305, p 227.
[3] S.A. Burke, J.M. Mativetsky, R. Hoffmann, et Pettrer Grütter, PRL (2005), 94, 096102.
[4] M. Körner, F. Loske, M. Einax, A. Kühnle, M. Reichling et P. Maass. PRL (2011), 107, 016101.

Effets des substituants sur la géométrie de réseaux supramoléculaires sur la surface de Si(111)-B

Gaolei ZHAN, Judicael Jeannoutot, Matthieu Beyer, Simon Lamare, Frederic Cherioux, Frank Palmino et Younes Makoudi*.

Institut FEMTO-ST, Université de Franche-Comté, CNRS, ENSMM, Besançon, France

La formation de réseaux organiques auto-assemblés périodiques, sans défaut et stables à température ambiante est l'une des étapes essentielles pour le développement de composants miniatures et très performants pour les applications telles que les capteurs, les micro-sources d'énergie etc.
Notre groupe de recherche est spécialisé dans l'obtention de réseaux supramoléculaires sur des surfaces de silicium. Nous avons montré que la liaison halogène pouvait être utilisée pour former des réseaux sur la surface de Si(111)-B. (Figure 1a) [1]. Au cours de cette étude, nous avons modifié les groupes fonctionnels terminaux de molécules possédant trois cycles aromatiques pour étudier l'impact du nombre de liaisons halogènes sur la géométrie des réseaux supramoléculaires.
Des molécules dérivées du *p*-terphényle, substituées respectivement par deux, un ou aucun atome de brome ont été synthétisées puis déposées sur la surface de Si(111)-B.
Les assemblages obtenus ont été caractérisés par microscopie à effet tunnel sous ultra-vide à température ambiante (Figure 1).

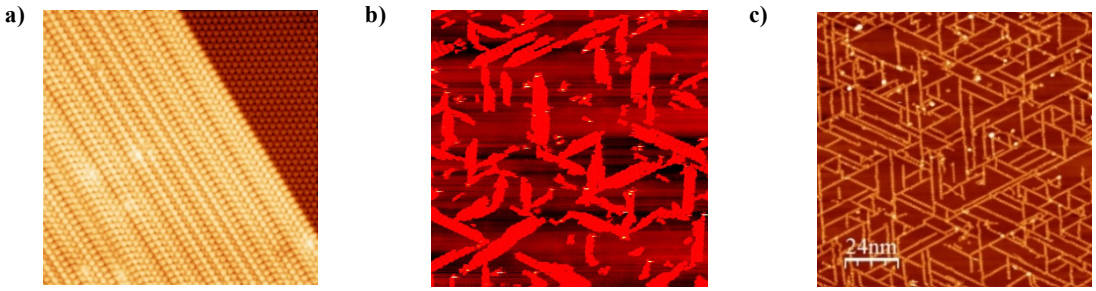


Figure 1 : Toutes les images STM ont été obtenues à 140K sur Si(111)-B. A) Bord d'ilôt de 4,4''-dibromo-*p*-terphényle (29x29 nm^2, Vs= 1,7V, It= 10pA). B) Ilots de 4-(4"-bromophényle)-(4'-pyridyle)benzène (100 x100 nm^2, Vs = -1.9V, It=10pA). C) Fils de 1,4-di(4',4"-pyridyle)benzène (120 x 120 nm^2, Vs = -2.4v, It =10 pA).

Nous avons observé que la géométrie des assemblages supramoléculaires est fortement influencée par le nombre d'atomes de brome. En effet les images STM montrent une évolution progressive d'un réseau 2D compact vers une structure 1D en diminuant le nombre d'atomes de Brome de 2 à 0.

Cette étude expérimentale démontre que la liaison halogène est un outil très versatile pour créer des motifs structuraux sur des surfaces de silicium.

References:
[1]. Y. Makoudi, M. Beyer, J. Jeannoutot, F. Picaud, F. Palmino and F. Chérioux, Chem.Comm., 2014, 50. 5714

NOTES :

NE PAS ECRIRE SOUS CETTE LIGNE
NO TEXT BELOW THIS LINE

Bitumen Air-Interface Microstructure:

Hassan Saadaoui, Manuel Mercé, Véronique Schmitt* and Rénal Backov*

[a]Université de Bordeaux, CNRS, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France

*schmitt@crpp-bordeaux.cnrs.fr ; backov@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Bitumens are the heaviest fraction of petroleum obtained after refining. They are commonly used in the road industry where they are mixed with mineral aggregates to form asphalt concrete pavements.

In this study, we look at the well known “bee structures” observed on bitumen surface using AFM.

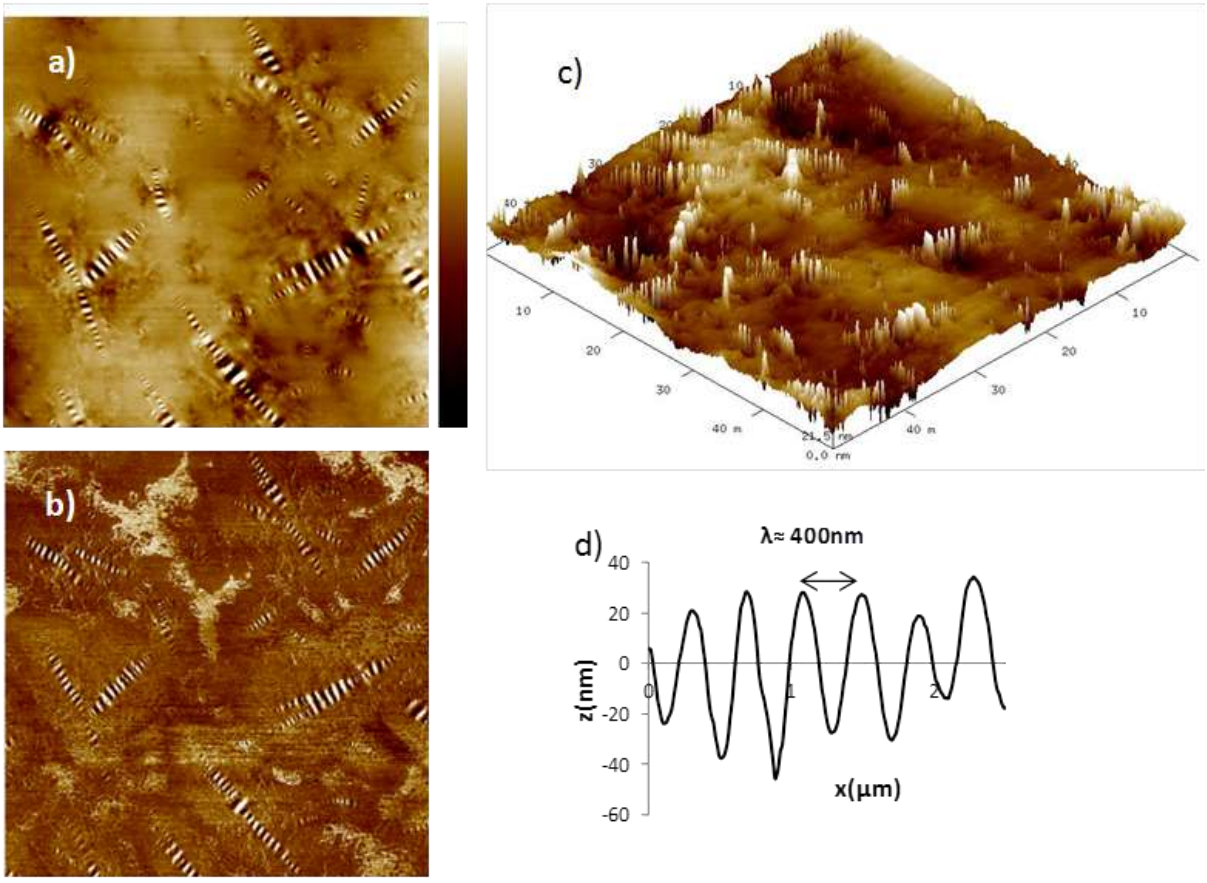


Figure: Typical bitumen/air interface imaged by AFM, the size is 30 µm x 30 µm, a) Topographic image (differential height is 60nm), b) Phase Detection Microscopy (PDM) image c) corresponding 3D view, d) cross section along the long axis of a « bee ».

Evaluation par PeakForce QNM des propriétés mécaniques locales : étude des paramètres clés et application aux copolymères à blocs PS-*b*-PMMA

Thibaut BÉNÉFICE, **Denis MARIOLLE**, Raluca TIRON, Ahmed GHARBI & Nicolas CHEVALIER

Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France
CEA, LETI, MINATEC Campus, F-38054 Grenoble, France.

Ces dernières années, les dispositifs à base de matériaux polymères se sont développés dans les domaines tels que la conversion et le stockage de l'énergie [1], l'électronique organique [2], l'emballage [3], la santé, etc. Dans la plupart de ces dispositifs, les matériaux polymères sont sous forme de couches minces avec une structuration latérale sub-micrométrique (matrice hybride composites organiques/inorganiques, auto assemblage de polymères, réseaux de percolation, etc.). La caractérisation chimique et physique (mécanique) de la structuration à l'échelle nanométrique est dès lors indispensable. Les dimensions des structures mises en jeu nécessitent le développement d'outils analytiques permettant d'atteindre ces résolutions spatiales.

La microscopie à force atomique (AFM) est apparue comme un outil puissant d'investigation, en particulier grâce au développement des modes dynamiques. En effet, ceux-ci permettent la mesure locale des propriétés mécaniques de surface et, sous réserve de pouvoir quantifier ces dernières, l'identification 'nano mécanique' des phases organiques et/ou inorganiques. Parmi les techniques disponibles, l'exploitation des courbes force-distance comme expérience de nano-indentation a permis, depuis plusieurs années, de caractériser à l'échelle locale la mécanique du contact entre l'échantillon et la pointe. Elle consiste à enregistrer la force quand une modulation de distance – rampe triangulaire, vitesse d'approche et de retrait constante – est appliquée entre la pointe et l'échantillon.

Plus récemment, Bruker a implémenté sur ses AFM la technique du Pulse Force Microscopy [4-6] sous le nom de PeakForce Tapping [7]. Dans ce cas, une modulation sinusoïdale – fréquence du cyclage de quelques centaines d'hertz à quelques kilohertz – du mouvement relatif entre la pointe et l'échantillon est réalisée, tout en maintenant constant le niveau maximal de force au contact, valeur d'entrée d'une boucle de régulation. Comme pour la technique de force-distance, l'application d'un modèle de contact mécanique (forme de la sonde, prise en compte de l'adhésion ou pas, etc.) permet d'évaluer localement les propriétés mécaniques du matériau sous la pointe.

Dans ce travail, nous présenterons les résultats obtenus par la technique PeakForce QNM (*Quantitative Nanomechanical Property Mapping*) pour la caractérisation mécanique de couches minces polymères, polystyrène (PS) et poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Ces mesures nécessitent, en plus du choix d'un système levier/pointe adaptée, un calibrage précis de la sensibilité de la photodiode, de la raideur du levier et du rayon de courbure de la sonde ou l'ajustement de ces paramètres sur des échantillons de référence aux propriétés mécaniques connues. Les principaux paramètres expérimentaux : l'amplitude de la rampe, la fréquence de cyclage, la force d'appui de consigne, le paramètre de synchronisation des courbes d'approche et de retrait, la vitesse de balayage et leurs effets sur l'extraction du module d'Young seront présentés.

Nous présenterons dans une deuxième partie l'apport de cette technique pour l'imagerie de couches copolymères à blocs de type PS-b-PMMA synthétisés pour la lithographie de type DSA (*Direct Self-Assembly*) [8]. Une comparaison de ces résultats sera faite avec ceux obtenus par la méthode plus usuelle basée sur la mesure du contraste de phase en mode AM-AFM.

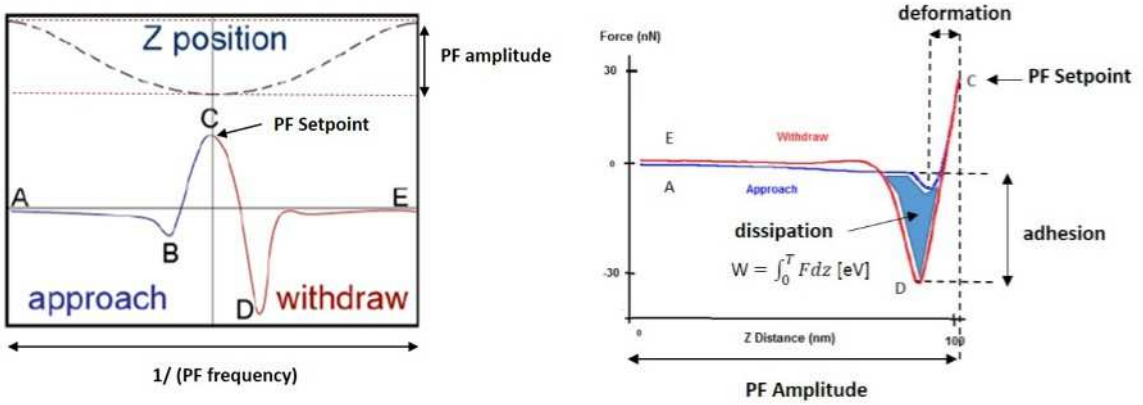


Figure 1 : Principe du Peak Force Tapping. La position relative, suivant l'axe Z, entre la pointe et l'échantillon est cyclé de manière sinusoïdale. Le rapprochement minimal correspond à la valeur de force maximal, appelé PeakForce Setpoint (PF Setpoint), valeur de consigne choisie par l'utilisateur. Les paramètres de ce mouvement sont son amplitude (PF Amplitude) et sa fréquence (PF Frequency). La transformation du cyclage temporel en variation de distance permet de reconstruire en temps réel des courbes force-distance. Leur exploitation permet ainsi de mesurer au cours de l'interaction la déformation induite par l'indenteur dans le matériau de la surface (cas de l'indenteur rigide par rapport à la surface à analyser), l'intensité de l'adhésion à la décharge et l'énergie dissipée entre l'aller et le retour du mouvement (schéma partiellement adapté d'un document Bruker)

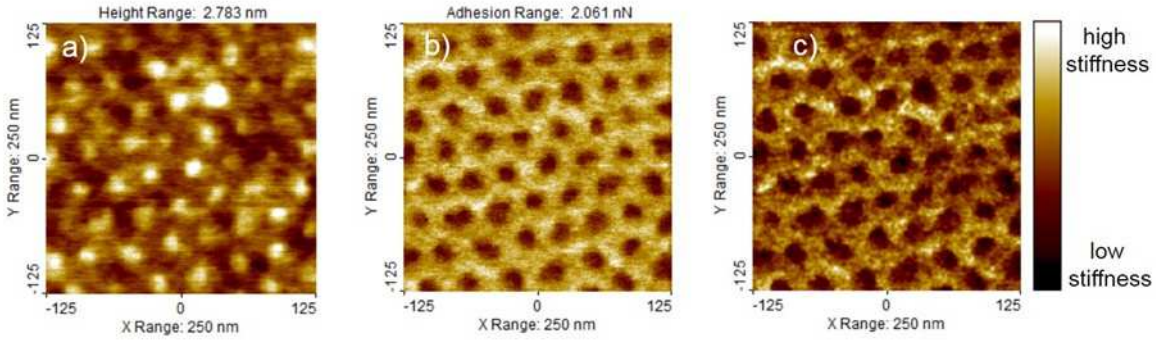


Figure 2 : Imagerie en Peak Force Tapping (Bruker Dimension ICON en boite à gants) d'un copolymère bloc PS (matrice) / PMMA (cylindres).

a) signal de hauteur, b) adhésion entre la pointe et l'échantillon, c) évaluation du module élastique par modélisation DMT.

Conditions de mesure : pointe en silicium de raideur k ~5.8 N/m (valeur obtenue par bruit thermique), Peak Force Setpoint : 10 nN, Peak Force Amplitude : 15 nm, Peak Force Frequency : 2 kHz. La déformation (non présentée) est de l'ordre de 2nm. La taille du pixel est de l'ordre du nm. Pour plus de lisibilité, l'image c) a été traitée par un filtre gaussien 3x1

[1] Navpreet Kaura, Mandeep Singhb, Dinesh Pathakc, Tomas Wagnerc, J.M. Nunzid., *Synthetic Metals* **2014**, *190*, 20.
[2] Brijesh Kumara, Brajesh Kumar Kaushikb & Yuvraj Singh Neg, *Polymer Reviews*, **2014**, *54*, 3
[3] Mike Vanderroosta, , , Peter Ragaerta, b, c, Frank Devliegherea, c, Bruno De Meulenaer *Trends in Food Science & Technology* **2014**, *39*, 47
[4] Peter Spizig, Detlef Sanchen, Jorg Forstner, Joachim Koenen, Othmar Marti *Patent* WO**2002**48644
[5] Olivier Soppera et Christiane Carré *IEEE Conference on Nanotechnology*, Nagoya, Japan, **2005**
[6] Andreas Ebner, Ferry Kienberger, Cordula M. Stroh, Hermann J. Gruber and Peter Hinterdorfer *Microscopy Research and Technique*, **2004**, **65**, 246
[7] Bede Pittenger, Natalia Erina, Chanmin *Solid Mechanics and Its Applications - Nanomechanical Analysis of High Performance Materials* **2014** *203*, 31
[8] Xavier Chevalier, Célia Nicolet, Raluca Tiron, Ahmed Gharbi, Maxime Argoud, Jonathan Pradelles, Michael Delalande, Gilles Cunge, Guillaume Fleury, Georges Hadziioannou, Christophe Navarro, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* **2013**,*12*, 031102

Caractérisation à l'échelle locale des matériaux nanocomposites dans le génie électrique : une nécessité ?

Nadine LAHOUD DIGNAT, Muhammad Nur HIDAYATULLAH

Université de Toulouse ; UPS ; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie)
118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9, France

Avec la tendance actuelle de remplacement des technologies éprouvées par des technologies électriques (avions plus électriques, véhicules hybrides) couplées à un environnement de plus en plus sévère (haute température, cyclage, pression,…), les systèmes d'isolation électrique sont soumis à des contraintes qui ne cessent d'augmenter. Pour répondre à ce cahier des charges de plus en plus exigeant, les matériaux nanocomposites mettant en commun plusieurs propriétés apparaissent comme des candidats idéaux pour un système d'isolation multi-performant. Plus précisément, il a été récemment démontré que des propriétés électriques fondamentales pour l'isolation, telles que la rigidité diélectrique, la tenue aux décharges partielles et l'accumulation de charges d'espace peuvent être considérablement modifiées par l'utilisation de matériaux nano-chargés [1, 2]. Cependant les phénomènes physiques à l'origine de ces observations restent peu connus et les hypothèses émises jusqu'à présent restent peu démontrées.

Dans ce cadre, les propriétés diélectriques, souvent améliorées, proviennent certes de l'assemblage des propriétés de la matrice (organique) et celles des nano-charges (souvent inorganiques) mais elles sont essentiellement attribuées à la zone d'interaction entre les deux. Cette zone d'interaction, appelée aussi interphase, est définie comme étant la zone où la présence des nanoparticules modifie les propriétés de la matrice hôte. Selon les modèles, cette zone peut être divisée en plusieurs couches ayant chacune des propriétés spécifiques comme le montre la Figure 1. L'épaisseur de ces couches s'étend sur une distance allant de 10 à 30 nm pour des particules de 20 à 50 nm [1]. Les modifications dans cette zone sont à la fois de nature chimique (réticulation, cristallisation), physique (réarrangement des chaînes, inter-diffusion d'atomes et de molécules) et même mécanique (modification du module d'Young) [3]. Selon T.J Lewis, ces zones d'interphase sont considérées comme des systèmes électromécaniques nanoscopiques qui agissent ensemble pour conférer des nouvelles propriétés macroscopiques aux matériaux [4].

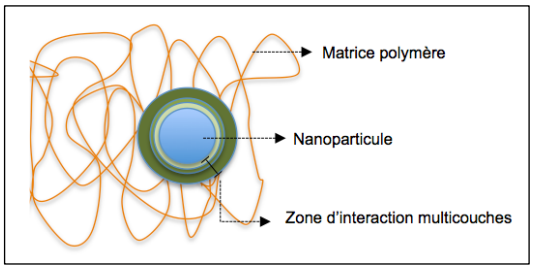


Figure 1 : Représentation d'une zone d'interaction multicouches entre une nanoparticule et la matrice polymère.

Tout cela nous donne une idée sur l'importance d'une caractérisation fine de la zone d'interphase afin de comprendre les phénomènes physiques à l'origine de ces nouvelles caractéristiques ; le but final étant de pouvoir contrôler ces paramètres pour obtenir des propriétés macroscopiques sur mesure afin de répondre aux nouvelles exigences dans les nouveaux systèmes du génie électrique. Pour cela, il est nécessaire de développer une méthodologie de caractérisation locale par l'utilisation des techniques de microscopie en champ proche. Dans un contexte différent (matériau membranaire), des mesures AFM en mode « Peak Force Quantitative Nano-Mechanical » ont déjà été utilisées pour mettre en évidence le gradient de propriétés mécaniques dans des zones d'interphases similaires [3]. En suivant une calibration pointue et avec le bon choix de pointes et de matériaux références, ce type de mesures permettant d'accéder aux propriétés mécaniques quantitatives s'avère d'une grande importance pour confirmer ou écarter l'hypothèse de l'origine électromécanique des modifications des propriétés électriques adoptée dans plusieurs modélisations comportementales des systèmes d'isolation électrique.

Références

[1] Tanaka, T. ; Montanari G.C. ; Mülhaupt R. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2004**, *11*, 763.
[2] Tanaka, T. *IEEE Int. Conf. on Power and Energy Systems (ICPS)* **2011.**
[3] Pakzad, A. ; Simonsen, J. ; Yassar, R.S. *Composites Science and Technology* **2012**, *72*, 314.
[4] Lewis, T.J ; *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2004**, *11*, 739.

Monocouches moléculaires auto-assemblées sur Ge et AsGa: application aux nanodiélectriques moléculaires

Virginie GADENNE (1), Grégory DELAFOSSE (1), Laure FILLAUD (2), Bruno JOUSSELME (2), Volodymyr MALYTSKYi (1,3), Jean-Manuel RAIMUNDO (3), et **Lionel PATRONE** (1)

(1) IM2NP, CNRS UMR 7334 Aix-Marseille Université, ISEN-Toulon, Maison des Technologies, Place G. Pompidou 83000 Toulon, France
(2) Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), DSM/IRAMIS/NIMBE CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France
(3) Aix-Marseille Université, CINaM UMR CNRS 7325, case 913, 13288 Marseille cedex 09, France
e-mail: virginie.gadenne@isen.fr, lionel.patrone@im2np.fr

Dans le domaine de la micro- nano-électronique, en raison de leur mobilité intrinsèque élevée, le germanium (Ge) et les semiconducteurs III-V (ex : AsGa) apparaissent comme des matériaux alternatifs prometteurs pour remplacer le silicium au sein de la prochaine génération de transistors à haute mobilité et à haute fréquence. Cependant, contrairement au dioxyde de silicium, les oxydes de ces matériaux ne sont ni stables ni de bonne qualité. Ainsi la préparation de couches interfaciales permettant de passiver et d'isoler le Ge et les semiconducteurs III-V reste un verrou technologique. Une voie prometteuse consiste à utiliser des monocouches moléculaires auto-assemblées (SAM) présentant une constante diélectrique élevée, car elles conduisent à des films minces uniformes et robustes sur de grandes surfaces, et bien contrôlés à l'échelle nanométrique. Cette approche a déjà été développée sur le silicium [1], mais reste encore à être appliquée sur Ge et les semiconducteurs III-V. Par conséquent, le but de ce travail est de concevoir de nouvelles SAMs greffées sur Ge et AsGa présentant de bonnes propriétés d'isolation et de passivation. Pour cela, nous avons utilisé des molécules conjuguées et des chaînes alkyles fluorés terminées par une tête réactive thiol qui peut réagir avec le Ge [2] et l'AsGa [3]. Les molécules conjuguées spécialement synthétisées dites « push-pull » comportent un groupement attracteur et un groupement donneur reliés par une unité bithiophène, et une tête réactive thiol protégée par un acétate (Figure 1).

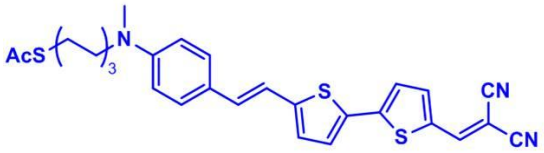


Figure 1 : Molécule push-pull synthétisée avec espaceur bithiophène entre groupements donneur (gauche) et accepteur (droite), et comportant une courte chaîne alkyle terminée par une tête réactive thioacétate (SAc).

Déposées sous forme de monocouches, ces molécules push-pull sont capables de former un film isolant fortement polarisable avec une constante diélectrique (k = 7-8) significativement plus élevée que celle du dioxyde de silicium (k = 3,9) [1]. Les SAMs obtenues ont été d'abord évaluées quant à leur structure et à leur organisation. En effet, l'interface a une influence directe sur les caractéristiques électriques, et il est indispensable de limiter la rugosité de la surface pour obtenir une meilleure couche interfaciale avec peu de défauts. Pour cette raison, afin de réduire la rugosité liée au traitement acide utilisé dans la plupart des méthodes de désoxydation/fonctionnalisation du germanium exploitées dans la littérature, nous avons réussi à développer un procédé de désoxydation/greffage à base d'un mélange d'eau et d'alcool [2]. Comme confirmé par les techniques de microscopie à sonde locale AFM et STM (Figures 2a et 2b), ce traitement aboutit à une surface fonctionnalisée moins rugueuse. Nous avons étudié la capacité de passivation de différentes SAMs : dodécanethiol, perfluorodécanethiol plus hydrophobe, et molécules conjuguées telles que les molécules polarisables « push-pull » (Figure 2c). Afin d'améliorer la compacité des SAMs de molécules conjuguées, elles ont également été complétées par l'insertion d'alkylthiol (dodécanethiol ici) ce qui se traduit par une couche visiblement plus uniforme (Figure 2d). La passivation a d'abord été évaluée en suivant par XPS la cinétique de ré-oxydation du Ge pour les différentes SAMs. Les propriétés électriques et les caractéristiques d'isolation des SAMs sont examinées essentiellement par des mesures courant-tension et analysées notamment par spectroscopie de tension de transition (TVS) [4]. Les résultats prometteurs obtenus pourront permettre l'essor d'une nouvelle voie alternative au développement de diélectriques à haute permittivité pour la future génération de transistors.

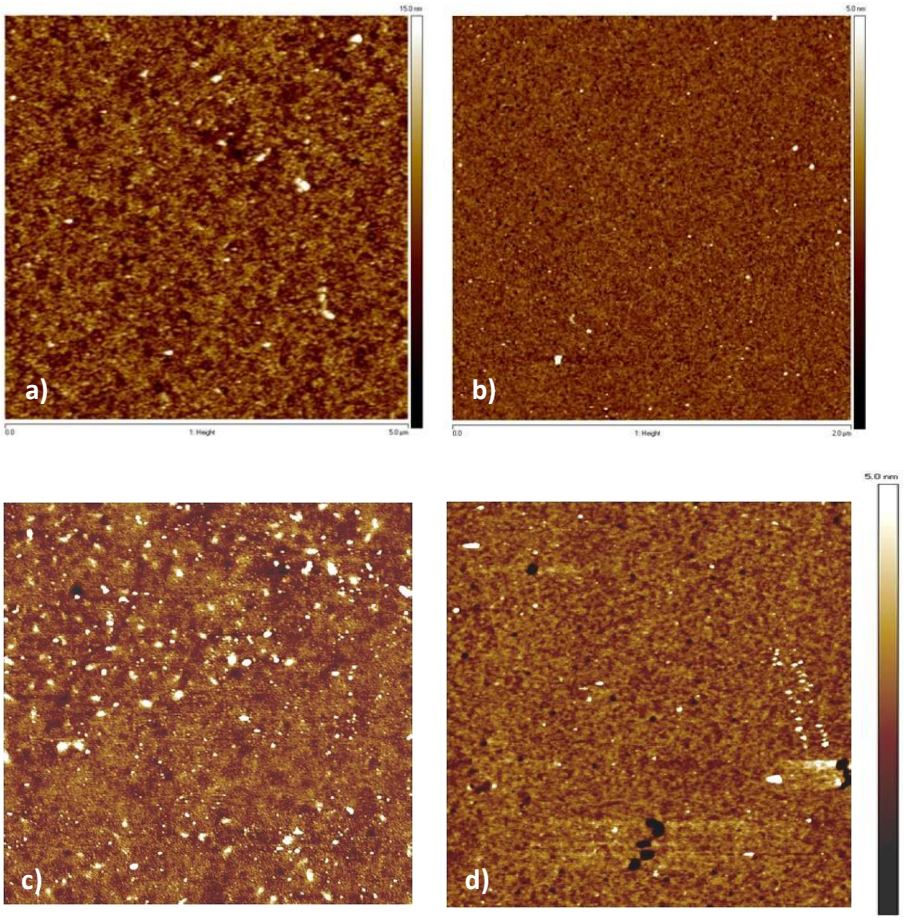


Figure 2 : Images AFM en mode « Tapping » de SAMs sur Ge : a) dodécanethiol par traitement acide (5x5 µm²), b) dodécanethiol par traitement eau/alcool (2x2 µm²), c) push-pull (2x2 µm²), d) push-pull+ dodécanethiol (2x2 µm²). Topographie : 15 nm pour a), 5 nm pour b, c), d).

Les auteurs remercient l'ANR (ANR-11-BS10-012, projet « SAGe III-V »), et le pôle de compétitivité "Solutions Communicantes Sécurisées" (SCS) pour le financement de ce travail.

Références

[1] Facchetti, A., Yoon, M.H., Marks, T.J., *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705.
[2] Hohman, J.N., Kim, M., Bednar, H. R., Lawrence, J.A., McClanahan, P.D., Weiss, P.S., *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1334
[3] Sheen, C.W., Shi, J.X., Martensson, J., Parikh, A.N., Allara, D.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1514
[4] Bâldea I., Phys. Rev. B **2012**,*85*, 035442; Beebe, J.M., et al., *ACS Nano* **2008**, *2,* 827

ACHLAN Moustafa, ISMO,ORSAY
moustafa.achlan@u-psud.fr
ALBERTINI David, INL CNRS 5270
david.albertini@insa-lyon.fr
AMROUS Ania, IM2NP
ania.amrous@im2np.fr
ATIE Elie, FEMTO-ST
elie.atie@femto-st.fr
BACHELOT Renaud, UTT/ICD-LNIO
renaud.bachelot@utt.fr
BAHRAMI Amir, Université catholique de Louvain/IMCN/BSMA
amir.bahrami@uclouvain.be
BARBATTINI Rafaël, Asylum Research an Oxford Instruments company
BATTAGLINI Nicolas, ITODYS - Université Paris Diderot
nicolas.battaglini@univ-paris-diderot.fr
BEAUMALE Jérôme, Bruker
productinfo.europe@bruker-nano.com
BELTRAN MADRIGAL, Josslyn, UTT/ICD-LNIO
josslyn.beltran_madrigal@utt.fr
BEN DHIA, Mohamed Achraf, ENSMA/LMPM
mohamed.ben-dhia@ensma.fr
BERTHELOT Johann, ICFO
johann.berthelot@icfo.es
BEYER Matthieu, FEMTO-ST
matthieu.beyer@femto-st.fr
BIJEON Jean-Louis, UTT/ICD-LNIO
bijeon@utt.fr
BOER-DUCHEMIN Elizabeth, ISMO
elizabeth.boer-duchemin@u-psud.fr
BOUCHONVILLE Nicolas, CNRS/Lab. des Technologies de la Microelectronique
nicolas.bouchonville@cea.fr
BOUHELIER Alexandre, ICB
alexandre.bouhelier@u-bourgogne.fr
BOUJU Xavier, CEMES-CNRS
xavier.bouju@cemes.fr
BOUZEHOUANE Karim, CNRS
karim.bouzehouane@thalesgroup.com
CAPRON Marie, Laboratoire de mécanique et de génie civil
marie.capron@univ-montp2.fr
CERIA Paul, Laboratoire National de métrologie et d'essais (LNE)
paul.ceria@lne.fr
CHONG Michael, IPCMS
michael.chong@ipcms.unistra.fr
CHOVIN Arnaud, Laboratoire d Electrochimie Moléculaire, UMR 7591 Université Paris Diderot
arnaud.chovin@univ-paris-diderot.fr
COHEN-BOUHACINA Touria, Laboratoire Ondes et Matière d Aquitaine (LOMA)
touria.cohen-bouhacina@u-bordeaux.fr

COQ GERMANICUS Rosine, CRISMAT LAMIPS
rosine.germanicus@unicaen.fr
CRANNEY Marion, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRSUMR7361 – UHA
marion.cranney@uha.fr
DAHLEM Franck, LTDS/ECL
franck.dahlem@ec-lyon.fr
DAHMANI Brahim, LOVALITE SAS
dahmanib@lovalite.com
DAVID Christophe, CNRS-LPN
christophe.david@lpn.cnrs.fr
DEMONCHAUX Thomas, IEMN
thomas.demonchaux@gmail.com
DIAZ ALVAREZ Adrian, IEMN
adrian.diaz@isen.fr
DOUAT Benjamin, Institut Pprime UPR3346
benjamin.douat@univ-poitiers.fr
DROUET Miche, , Institut Pprime UPR3346
michel.drouet@univ-poitiers.fr
DUBREUIL Frédéric, CERMAV-CNRS
frederic.dubreuil@cermav.cnrs.fr
DUWEZ Anne Sophie, University of Liège/NANOCHEM
asduwez@ulg.ac.be
EL GARAH Mohamed, ISIS-UdS
elgarah@unistra.fr
ESSID Yasmine, ARMOR
yasmine.essid23@gmail.com
EYDOUX Benoit, CNRS/CEMES
benoit.eydoux@cemes.fr
FEBVRE Mickael, Bruker
productinfo.europe@bruker-nano.com
FIORINI Céline, CEA Saclay
celine.fiorini@cea.fr
FREDERIX Patrick, Nanosurf AG
GARCIA-SANCHEZ Alexis, Université Paris 13 / LSPM
alexis.garcia@lspm.cnrs.fr
GAUTIER Brice, INSA Lyon / INL
brice.gautier@insa-lyon.fr
GIL Marion, CINAM UMR 7325
gmarion2@hotmail.com
GILLMANN Gilbert, NanoAndMore France SARL
sales@nanoandmore.fr
GIRARD Jean-Philippe, UTT/ICD-LNIO
jean_philippe.girard@utt.fr
GODEY Sylvie, CNRS/IEMN
sylvie.godey@iemn.univ-lille1.fr
GRENUT Thierry, ELEXIENCE
GRESILLON Samuel, Institut Langevin
samuel.gresillon@espci.fr
HAMOUMOU Philippe, INL/CNRS/UMR5270
philippe.hamoumou@insa-lyon.fr
HINAUT Antoine, University of Basel
antoine.hinaut@unibas.ch

HOLMES Ben, JPK Instruments AG
confregis@jpk.com
HSIA Patrick, CEA-Saclay
patrick.hsia@cea.fr
HUANG YI, UTT/ICD-LNIO
yi.huang@utt.fr
HUBERT Christophe, Laboratoire Hubert Curien
christophe.hubert@univ-st-etienne.fr
JACQUES Vincent, LPQM - ENS Cachan
vincent.jacques@lpqm.ens-cachan.fr
KLEIN Hubert, CINAM UMR 7325
klein@cinam.univ-mrs.fr
KOSGODAGAN ACHARIGE Sébastien, Laboratoire de Physique (UMR CNRS 5672)
sebastien.kosgodagan@ens-lyon.fr
LAFONT Frank, CNRS UMR8204
frank.lafont@cnrs.fr
LAGOUTE Jérôme, Université Paris Diderot-CNRS/MPQ
jerome.lagoute@univ-paris-diderot.fr
LAHOUD-DIGNAT Nadine, Univ. de Toulouse / Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)
nadine.lahoud@laplace.univ-tlse.fr
LAURENT Justine, Laboratoire de Physique, CNRS UMR 5672, ENS de Lyon
justine.laurent@ens-lyon.fr
LE BIHAN Lionel, HORIBA Scientific
lionel.lebihan@horiba.com
LE LIEPVRE Sylvain, CEA/SPEC/LEPO
sylvain.le-liepvre@cea.fr
LE MOAL Eric, CNRS / Institut des Sciences Moléculaires d Orsay
eric.le-moal@u-psud.fr
LECLERE Philippe, Université de Mons (UMONS)
philippe.leclere@umons.ac.be
LEPLEUX Emmanuel, ScienTec
e.lepleux@scientec.fr
LOMBANA Andrés, ITODYS CNRS UMR7086
andres.lombana@etu.univ-paris-diderot.fr
LOPEZ Julien, Asylum Research an Oxford Instruments company
julien.lopez@oxinst.com
MAFFE Benjamin, VIB & TEC, benjamin.maffe@vib-et-tec.fr
MAKOUDI Younes, femto-st
younes.makoudi@femto-st.fr
MALLET Pierre, Institut NEEL
pierre.mallet@grenoble.cnrs.fr
MARIOLLE Denis, CEA/ LETI Minatec Campus
denis.mariolle@cea.fr
MARLIERE Christian, Institut des Sciences Moléculaires d Orsay
christian.marliere@u-psud.fr
MATHELIE-GUINLET Marion, Laboratoire Ondes et Matière d Aquitaine (LOMA)
marion.mathelie-guinlet@u-bordeaux.fr
MELIN Thierry, IEMN-CNRS
thierry.melin@univ-lille1.fr
MESQUITA Vincent, IM2NP
mesquita.vincent@hotmail.fr

MOLINARI Michael, LRN URCA
michael.molinari@univ-reims.fr
MORTAGNE Caroline, CEMES Toulouse
caroline.mortagne@cemes.fr
NARCHI Paul, LPICM
paul.narchi@polytechnique.edu
NESTEROV Sergey, NT-MDT
ryan@ntmdt.ie
NYSTEN Bernard, UCL / IMCN-BSMA
bernard.nysten@uclouvain.be
PALMINO Frank, femto-st
frank.palmino@univ-fcomte.fr
PARAT Vincent, LOVALITE SAS
PARIS Emmanuel, Bruker
productinfo.europe@bruker-nano.com
PATRONE Lionel, CNRS / IM2NP UMR 7334 - ISEN-Toulon
lionel.patrone@im2np.fr
PELLEQUER Jean-Luc, Institut de Biologie Structurale
jlpellequer@cea.fr
PEYROT David, CEA Saclay / SPEC
david.peyrot@cea.fr
PIEDNOIR Agnès, Institut Lumière Matière
agnes.piednoir@univ-lyon1.fr
PIODA Alessandro, SPECS Surface Nano Analysis GmbH
marketing@specs.com
PLAIN Jérôme, UTT/ICD-LNIO
jerome.plain@utt.fr
PORTALUPI Marco, Nanosurf AG
portalupi@nanosurf.com
POUCH Sylvain, CEA LETI
sylvain.pouch@cea.fr
RAHBANY Nancy, UTT/ICD-LNIO
nancy.rahbany@utt.fr
RAMONDA Michel, CTM/LMCP Université de MONTPELLIER
michel.ramonda@univ-montp2.fr
REPAIN Vincent, MPQ Paris Diderot
vincent.repain@univ-paris-diderot.fr
ROUZHAJI Tuerhong, IPCMS-Université de Strasbourg
ruzaji@gmail.com
SAADAOUI Hassan, CRPP/CNRS/UB
saadaoui@crpp-bordeaux.cnrs.fr
SCHULL Guillaume, CNRS / IPCMS
schull@unistra.fr
SENEQUIER Franck, ELEXIENCE
a.pincemaille@elexience.fr
SORDES Delphine, CEMES/CEATech
delphine.sordes@cemes.fr
STEFFENHAGEN Marie, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques
marie.steffenhagen@upmc.fr
STOMP Romain, Zurich Instruments
romain.stomp@zhinst.com

TELLEZ LIMON Ricardo, UTT/ICD-LNIO
ricardo.tellez_limon@utt.fr
VALDIVIA-VALERO Francisco Javier, CNRS/ICB
Francisco.Valdivia-Valero@u-bourgogne.fr
VERSCHOOR Benjamin, NT-MDT
VIGUIER Claude, OMICRON NANOTECHNOLOGY
omicron.nanotechnology@wanadoo.fr
VILLENEUVE-FAURE Christina, LAPLACE
christina.villeneuve@laplace.univ-tlse.fr
ZHAN Gaolei, Femto-st/MN2S
marcelzhan@gmail.com

Asylum Research an Oxford Instruments company
Oxford Instruments, 77 ZA de Montvoisin, 91400 Gometz-la-ville, France
06 66 67 73 32
julien.lopez@oxinst.com

Bruker
7 rue de la Croix Martre, 91120 Palaiseau, France
01 72 86 61 00
productinfo.europe@bruker-nano.com

ELEXIENCE
9 Rue des Petits Ruisseaux BP 61, 91371 Verrières le Buisson CEDEX, France
06 20 09 22 00
a.pincemaille@elexience.fr

Horiba
Avenue de la Vauve, 91120 Palaiseau, France
marc.chaigneau@horiba.com

JPK Instruments AG
Colditzstr. 34-36, 12099 Berlin, Germany
confregis@jpk.com

LOVALITE SAS
7 rue Xavier Marmier, 25000 Besançon, France
03 81 53 26 25
dahmanib@lovalite.com

NanoAndMore France SARL
33 rue vital, 75016 Paris, France
01 42 88 29 67
sales@nanoandmore.fr

Nanosurf AG
Gräubernstrasse 14, 4410 Liestal, Switzerland
+41 61 927 47 47
portalupi@nanosurf.com

NT-MDT
NT-MDT S&L,NT-MDT House, Castletroy, num 353, Limerick, Ireland
ryan@ntmdt.ie

ScienTec
17 avenue des andes, 91940 Les Ulis, France
01 64 53 27 00
e.lepleux@scientec.fr

SPECS Surface Nano Analysis GmbH
Voltastrasse 5, 13355 Berlin, Germany
+49 30 46 78 240
marketing@specs.com

VIB & TEC
15 rue de Saint Louis, 68220 Hésingue, France
03 89 69 11 90
benjamin.maffe@vib-et-tec.fr

Zurich Instruments
Technoparkstrasse 1, 8005 Zurich, Switzerland
+33 78 62 58 507
romain.stomp@zhinst.com

Forum des Microscopies à Sonde Locale 2015

HORAIRE	LUNDI 16/03/2015	HORAIRE	MARDI 17/03/2015	HORAIRE	MERCREDI 18/03/2015	HORAIRE	JEUDI 19/03/2015	HORAIRE	VENDREDI 20/03/2015
		7:30	Petit déjeuner	7:30	Petit déjeuner	7:30	Petit déjeuner	7:30	Petit déjeuner
		8:30	Cours 1	8:30	Cours 3	8:30	Cours 4	8:30	Session 14, 4 oraux
		9:30	Session 4, 2 oraux	9:30	Session 8, 2 oraux	9:30	Session 10, 2 oraux	10:10	Pause café
		10:20	Pause café	10:20	Pause café	10:20	Pause café	10:35	Session 15, 4 oraux
		10:45	Session 5, 3 oraux	10:45	Session 9, 3 oraux	10:45	Session 11, 2 oraux		
12:00	Buffet	12:00	Déjeuner	12:00	Déjeuner	12:00	Déjeuner	12:15	Clôture
14:00	Ouverture	14:00	Cours 2	14:00	Après-midi détente	14:00	Cours 5	12:20	Repas
14:05	Session 1, 4 oraux	15:00	Session 6, 1 oral		3 Activités	15:00	Session 12, 2 oraux		
15:45	Pause café	15:25	Pause café			15:50	Pause café		
16:10	Session 2, 3 oraux	15:50	Session 7, 3 oraux			16:15	Session 13, 3 oraux		
17:25	Pause café	17:05	Session Poster A			17:30	Session Poster B		
17:50	Session 3 Exposants	19:30	Temps Libre	18:30	Temps Libre	19:30	Temps Libre		
19:50	Apéritif			19:15	Apéritif				
20:15	Diner	20:00	Diner	20:00	Diner	20:00	Diner Gala		